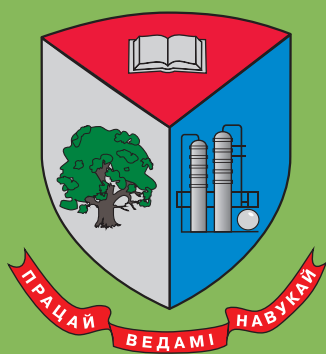


ISSN 2520-2669



ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал

Серия 2

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,
БИОТЕХНОЛОГИИ,
ГЕОЭКОЛОГИЯ
№ 2 (211) 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**

№ 2 (211) 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. 2 (211) 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>

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 665.948.1:547.596.4

А. А. Квеско, В. Л. Флейшер, Т. В. Чернышева
Белорусский государственный технологический университет

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРПЕНОВЫХ СПИРТОВ МЕТОДОМ КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРАТАЦИИ ЖИВИЧНОГО СКИПИДАРА

Статья посвящена изучению процесса кислотно-каталитической гидратации живичного скипидара в присутствии органических и неорганических кислот с целью получения терпеновых спиртов (α -, β -, γ -терпинеолов), которые широко используются в качестве флотационных реагентов при обогащении полезных ископаемых. Изучена динамика процесса гидратации живичного скипидара в присутствии муравьиной и ортофосфорной кислот при разном соотношении исходных реагентов (живичный скипидар : кислота). Произведена апробация и анализ полученных данных, из которых оптимальным является взаимодействие живичного скипидара с 70%-ной муравьиной кислотой при соотношении 1,0 : 1,5. С целью повышения выхода терпеновых спиртов изменяли компонентный состав исходных реагентов, а именно использовали для кислотно-каталитической гидратации смесь из живичного скипидара и α -пинена, содержащую 70, 80 и 90% α -пинена в смеси. Используя для гидратации скипидаро-пиненовую смесь с содержанием 90% α -пинена в смеси, максимальный выход терпеновых спиртов можно получить около 47–48% (с учетом омыления). Это может привести к экономии α -пинена, если рассматривать его в качестве исходного сырья для получения терпеновых спиртов, входящих в состав соснового флотационного масла.

Ключевые слова: живичный скипидар, гидратация, сосновое масло, α -терпинеол, α -пинен, муравьиная кислота, ортофосфорная кислота.

A. A. Kvesko, V. L. Fleisher, T. V. Chernysheva
Belarusian State Technological University

OBTAINING TERPENE ALCOHOLS BY THE METHOD OF ACID-CATALYTIC HYDRATION OF TURPENTINE

The article is devoted to the study of the acid-catalytic hydration process of alive turpentine in the presence of organic and inorganic acids in order to obtain terpene alcohols (α -, β -, γ -terpineols) which are widely used as flotation reagents in the enrichment of minerals. The dynamics of the process of hydration of gum turpentine in the presence of formic and orthophosphoric acids at different ratios of initial reagents (gum turpentine : acid) is studied. Approbation and analysis of the obtained data are made, of which the optimal is the interaction of a live turpentine with 70% formic acid at a ratio of 1.0 : 1.5. In order to increase the yield of terpene alcohols, the component composition of the initial reagents was changed, namely, a mixture of live turpentine and α -pinene containing 70, 80 and 90% of α -pinene in the mixture was used for acid-catalytic hydration. Using a turpentine-pinene mixture containing 90% α -pinene in the mixture for hydration the maximum yield of terpene alcohols can be about 47–48% (taking into account saponification). This can lead to savings in α -pinene, if we consider it as a feedstock for the production of terpene alcohols included in the composition of pine flotation oil.

Key words: turpentine, hydration, pine oil, α -terpineol, α -pinene, formic acid, orthophosphoric acid.

Введение. Огромная часть территории Республики Беларусь представлена лесными массивами разнообразных пород деревьев, основными из которых являются хвойные породы. Одним из ценных компонентов данных пород является живица, из которой извлекают скипидар, состоящий в основном из терпеновых углеводородов. Существует несколько видов скипи-

дара: живичный, экстракционный, сульфатный, пиролизный и другие виды, применяющиеся в различных отраслях промышленности. Наибольший интерес представляет живичный скипидар, который получают из сосновой живицы.

В Республике Беларусь живичный скипидар не перерабатывается, большая его часть экспортируется, в то время как в странах Западной

Европы он является ценнейшим сырьем для получения большого количества различных продуктов, применяющихся в производстве медицинских препаратов, инсектицидов, фунгицидов, парфюмерно-косметических продуктов и т. д.

В настоящее время существует несколько перспективных направлений глубокой переработки живичного скипидара, таких как получение жидких и твердых политерпеновых, терпеномалеиновых и окситерпеновых смол, а также производство соснового флотационного масла. Актуальным и перспективным из них для Республики Беларусь является производство соснового флотационного масла, представляющего собой смесь терпеновых спиртов (в основном α -терпинеола), используемых в горнодобывающей промышленности для обогащения полезных ископаемых. В связи с тем что данный продукт не производится в нашей стране, проведение исследований по его получению является задачей весьма актуальной и целесообразной.

Целью работы является изучение динамики и условий процесса кислотно-каталитической гидратации α -пинена живичного скипидара, а также апробация оптимальных режимов данного процесса в присутствии кислотных катализаторов с получением максимального выхода терпеновых спиртов.

Основная часть. Объектом исследований является живичный скипидар и отдельно его α -пиненовая фракция.

Состав скипидара, продуцируемого хвойным семейством *Pinaceae*, практически постоянен. В настоящее время установлено, что в его состав входят следующие монотерпеновые углеводороды: α -пинен, β -пинен, 3-карен, камфен, трициклен, β -мирцен, α -терпинен, терпинолен, β -фелландрен и дипентен. Основным компонентом живичного скипидара является α -пинен, содержание которого достигает до 60%.

Известен механизм превращения α - и β -пиненов в терпеновые спирты в присутствии органических кислот, который протекает с раскрытием четырехчленного кольца бициклических соединений. Благодаря протону молекула α -пинена (или β -пинена) образует карбониевый ион, который изомеризуется с последующим превращением в непредельные терпеновые углеводороды либо в непредельные терпеновые спирты.

В предыдущей статье [1] в качестве катализатора нами была использована муравьиная кислота с концентрацией 70%, далее мы продолжили исследования кислотно-каталитической гидратации α -пинена с использованием указанной кислоты. Кроме этого, дополнительно в качестве кислотного катализатора была выбрана ортофосфорная кислота в концентрации 30, 50 и 70%, а также смесь кислот муравьи-

иной и ортофосфорной в соотношении 1,0 : 1,0. Продолжая изучение процесса гидратации α -пинена в присутствии кислотных катализаторов с целью увеличения выхода терпеновых спиртов, мы несколько изменили условия процесса гидратации и соотношение реагентов.

Процесс кислотно-каталитической гидратации α -пинена с получением терпеновых спиртов включает следующие стадии:

- 1) гидратация и этерификация α -пинена в присутствии кислотных катализаторов;
- 2) нейтрализация избыточной кислоты верхнего органического слоя;
- 3) омыление терпенилформиата;
- 4) ректификация терпинеола (при необходимости).

Синтез проводили в трехгорлой колбе вместимостью 250 см³, снабженной перемешивающим устройством, обратным холодильником и термометром для измерения температуры в колбе. Нагрев осуществляли в масляной бане, снабженной контактным термометром с терморегулятором. Живичный скипидар помещали в колбу и нагревали до температуры 40°C, при этой же температуре медленно по каплям из капельной воронки добавляли рассчитанное количество муравьиной кислоты. После выхода реакционной массы на постоянный температурный режим 65°C каждый час отбирали пробы с целью изучения динамики накопления терпеновых спиртов. Качественный и количественный анализ проб проводили с помощью газожидкостной хроматографии. Процесс гидратации проводили в течение 5 ч, поддерживая постоянный температурный режим.

После завершения первой стадии процесса содержимое реакционной колбы переносили в делительную воронку для отделения органического слоя от неорганического. Нижний слой сливали, а верхний органический нейтрализовали водным раствором 17,5%-ного гидроксида натрия с выдержкой 10–15 мин. Затем промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод.

С целью увеличения выхода терпеновых спиртов полученную реакционную массу, содержащую помимо терпеновых спиртов терпенилформиат, подвергали омылению 40%-ным водным раствором едкого натра в течение 30–40 мин при температуре кипения смеси. После охлаждения реакционную массу переливали в делительную воронку, смесь разделяли и органический слой промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод.

На рис. 1–2 представлены результаты процесса гидратации α -пинена живичного скипидара при разных соотношениях α -пинена скипидара и муравьиной кислоты.

Исходя из полученных хроматографических данных можно заметить, что наибольшее количество терпинеолов достигалось в течение 3 ч гидратации и составляло 21,63% при соотношении исходных реагентов 1,0 : 1,3 (рис. 1) и 24,9% при соотношении 1,0 : 1,5 (рис. 2), с увеличением времени содержание терпеновых спиртов в смеси уменьшалось.

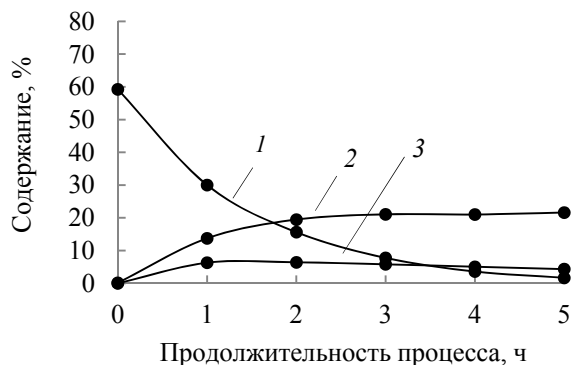


Рис. 1. Динамика накопления α-терпинеола при соотношении α-пинена скипидара к 70%-ной муравьиной кислоте 1,0 : 1,3:
1 – α-пинен; 2 – α-терпинеол;
3 – терпенилформиат

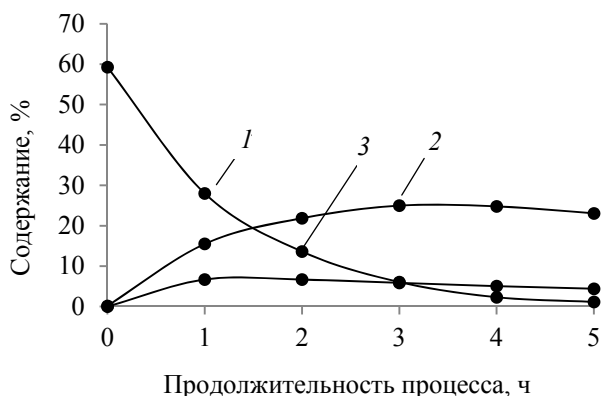


Рис. 2. Динамика накопления α-терпинеола при соотношении α-пинена скипидара к 70%-ной муравьиной кислоте 1,0 : 1,5:
1 – α-пинен; 2 – α-терпинеол;
3 – терпенилформиат

Как было сказано выше, наряду с образованием терпеновых спиртов протекает реакция этерификации, приводящая к образованию эфира терпенилформиата. По данным хроматографического анализа максимальное содержание эфира составляло 6–7% после 2–3 ч гидратации. Последующее омыление эфира позволяет соответственно увеличить выход терпинеолов.

Содержание α-пинена уменьшалось почти в 2 раза после первого часа гидратации и составляло 1–2% после окончания реакции.

Стоит отметить, что в реакционной смеси происходило постепенное накопление лимо-

нена (8–9%) и особенно терпинолена (15–16%), что обусловлено протеканием побочных реакций кислотной изомеризации терпеновых углеводородов.

В аналогичных условиях проводили гидратацию α-пиненовой фракции в присутствии 70%-ной муравьиной кислоты при соотношении исходных реагентов 1,0 : 1,1. Анализ полученных данных показал, что максимальный выход терпеновых спиртов достигался после 3 ч гидратации и составлял около 45–46%, после чего его содержание уменьшалось. Содержание терпенилформиата увеличивалось и достигало своего максимума после 2 ч реакции и далее его количество уменьшалось. С учетом реакции омыления содержание терпеновых спиртов в реакционной массе может составлять 55–56%.

Данные хроматографического анализа представлены в табл. 1.

Таблица 1

Динамика накопления α-терпинеола и расхода α-пинена при гидратации α-пиненовой фракции живичного скипидара (α-пинен : 70%-ная муравьиная кислота 1,0 : 1,1)

Наименование компонента	Продолжительность процесса, ч					
	0	1	2	3	4	5
α-Пинен	98,0	43,5	16,2	5,6	4,3	3,8
α-Терпинеол	–	25,7	40,5	45,8	43,3	40,1
Терпенилформиат	–	10,9	11,8	9,2	8,6	8,1

С целью повышения выхода терпеновых спиртов мы изменили компонентный состав исходных реагентов, а именно использовали для реакции смесь из живичного скипидара и α-пинена в разных соотношениях так, чтобы она содержала 70, 80 и 90% α-пинена в смеси. Кроме этого, изменили условия проведения эксперимента на первой стадии процесса в сравнении с предыдущими исследованиями. Изменяя компонентный состав реагентов, а именно используя скипидаро-пиненовую смесь, максимальный выход терпеновых спиртов достигался в течение 1,5–2,0 ч при том же соотношении исходных реагентов 1,0 : 1,5.

Как видно из табл. 2, максимальный выход терпинеолов (38,8%) достигался при 90%-ном содержании α-пинена в смеси. С учетом реакции этерификации и последующего омыления содержание терпинеолов в продукте реакции может увеличиться на 8–9%, что практически соизмеримо с результатами, полученными при гидратации α-пинена. Это может привести к экономии α-пинена, если использовать его в качестве исходного сырья для получения соснового флотационного масла.

Таблица 2
**Результаты апробации режимов
 кислотно-каталитической гидратации
 с использованием скипидаро-пиненовой смеси**

Наименование компонента	Продолжительность процесса, ч					
	0	1	2	3	4	5
Содержание, %						
<i>Скипидаро-пиненовая смесь (70% α-пинена)</i>						
α -Пинен	70,0	11,9	4,7	1,4	1,3	1,3
α -Терпинеол	–	22,8	29,3	27,8	24,7	23,4
Терпенилформиат	–	9,2	7,1	4,47	4,05	3,2
<i>Скипидаро-пиненовая смесь (80% α-пинена)</i>						
α -Пинен	80,0	15,4	5,5	2,9	1,7	1,4
α -Терпинеол	–	27,9	36,2	28,9	23,4	19,6
Терпенилформиат	–	10,1	7,3	5,9	4,7	4,1
<i>Скипидаро-пиненовая смесь (90% α-пинена)</i>						
α -Пинен	90,0	12,5	2,4	0,3	0,1	0,02
α -Терпинеол	–	34,5	38,8	32,6	27,1	23,1
Терпенилформиат	–	10,5	8,4	4,9	4,5	4,1

По данным литературных источников [2, 3] известно применение неорганических кислот в процессе кислотно-каталитической гидратации живичного скипидара. Реакцию гидратации α -пинена живичного скипидара с использованием 30, 50, 70%-ной ортофосфорной кислоты проводили при соотношении реагентов 1,0 : 1,5 в аналогичных условиях.

Таблица 3
**Количественное содержание основных продуктов
 реакции гидратации с использованием
 ортофосфорной кислоты**

Содержание основных компонентов, %	Концентрация H_3PO_4 , %			Смесь 70%-ной муравьиной и 70%-ной ортофосфорной кислот (1,0 : 1,0)
	30	50	70	
α -Пинен (исходное содержание)	61,19	61,19	61,19	61,19
α -Пинен (конечное содержание)	59,76	50,77	50,79	51,65
α -Терпинеол	0,95	6,14	6,35	2,36

Литература

1. Шпак С. И., Квеско А. А., Чернышева Т. М. Получение соснового флотационного масла методом гидратации α -пинена // Труды БГТУ. 2016. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 144–148.
2. Оптимизация процесса кислотно-каталитической гидратации скипидара / А. Б. Радбиль [и др.] // Вестник Нижегородского университета имени Лобачевского. 2014. № 2 (1). С. 87–90.
3. Физико-химические закономерности получения монотерпеновых спиртов и оценка их биологической активности / А. Б. Радбиль [и др.] // Химия растительного сырья. 2014. № 4. С. 235–242.

Использование данной кислоты, а также ее смеси с 70%-ной муравьиной кислотой не дало должных результатов. Очевидно, это связано с отсутствием в системе поверхностно-активных веществ, в связи с тем что реакционная среда являлась гетерогенной. В табл. 3 приведены основные результаты исследования процесса гидратации α -пинена скипидара с использованием ортофосфорной кислоты различной концентрации и ее смеси с муравьиной кислотой.

Заключение. Изучен процесс кислотно-каталитической гидратации α -пинена живичного скипидара и скипидаро-пиненовой смеси с использованием кислот различной природы.

Исходя из результатов проведенных исследований, можно сделать следующие выводы:

- максимальный выход терпеновых спиртов достигается при гидратации живичного скипидара в среде 70%-ной муравьиной кислоты в течение 3 ч и составляет для живичного скипидара около 30%, а для α -пиненовой фракции около 55–56%;

- оптимальное соотношение реагентов при гидратации α -пинена живичного скипидара и отдельно α -пиненовой фракции к 70%-ной муравьиной кислоте составляет 1,0 : 1,5 и 1,0 : 1,1 соответственно;

- используя при гидратации скипидаро-пиненовую смесь с содержанием 90% α -пинена в смеси, максимальный выход терпеновых спиртов можно получить около 47–48% (с учетом реакции омыления). Это может привести к экономии α -пинена, если рассматривать его в качестве исходного сырья для получения флотационного масла;

- изменяя условия проведения реакции гидратации на первой стадии процесса, можно достичь максимального выхода терпеновых спиртов за 1,5–2,0 ч при том же соотношении исходных реагентов;

- гидратация α -пинена живичного скипидара в присутствии ортофосфорной кислоты различной концентрации, а также смеси муравьиной и ортофосфорной кислот не дает положительных результатов, очевидно, из-за отсутствия ПАВ, поскольку реакционная среда является гетерогенной.

References

1. Shpak S. I., Kvesko A. A., Chernysheva T. V. Preparation of pine flotation oil by hydration of α -pinene. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 4: Chemistry, organ. s-s technology and biotechnology, pp. 144–148 (In Russian).
2. Radbil A. B., Semenycheva L. L., Il'ichev I. S., Shalashova A. A., Mavrina Ye. A. Optimization of the process of acid-catalytic hydration of turpentine. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta imeni Lobachevskogo* [Bulletin of the Nizhny Novgorod University named after Lobachevsky], 2014, no. 2 (1), pp. 87–90 (In Russian).
3. Radbil A. B., Dolinskiy T. I., Novoselov A. S., Mavrina Ye. A., Shalashova A. A., Il'ichev I. S., Sulimov A. V., Smirnov B. F., Smirnova O. N. Physicochemical regularities in the production of monoterpene alcohols and evaluation of their biological activity. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of vegetable raw materials], 2014, no. 4, pp. 235–242 (In Russian).

Информация об авторах

Квеско Александра Андреевна – аспирант кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: 8shurka8@mail.ru

Флейшер Вячеслав Леонидович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v_fleisher@list.ru

Чернышева Тамара Владимировна – старший научный сотрудник кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chernysheva_t@belstu.by

Information about the authors

Kvesko Aleksandra Andreevna – PhD student, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarussian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: 8shurka8@mail.ru

Fleisher Vyacheslav Leonidovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Chemical Processing of Wood. Belarussian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_fleisher@list.ru

Chernysheva Tamara Vladimirovna – Senior Researcher, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarussian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chernysheva_t@belstu.by

Поступила 23.03.2018

УДК 666.763.42

Г. Н. Некрасова¹, Д. М. Кузьменков²¹Мозырский государственный педагогический университет им. И. П. Шамякина²Белорусский государственный технологический университет**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
ДОЛОМИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ «РУБА»**

В статье приведено физико-химическое исследование термомеханических превращений доломита месторождения «Руба» Витебской области. Изучено влияние температуры термообработки доломита на устойчивость клинкера к гидратации. Рассмотрены перспективы его использования с целью получения огнеупорных материалов. Приведен оксидный состав доломита с указанием высокого содержания в нем оксида магния (среднее значение 20,5%). Даны также другие физико-химические свойства этого минерального сырья. На основании термогравиметрического анализа доломита установлены температурные интервалы фазовых превращений, происходящих при его обжиге. Показаны изменения интенсивности основных рефлексов на рентгенограмме, кристаллических фаз, регистрируемых в продуктах обжига. Исследовано влияние температуры обжига доломита на содержание в нем активных оксидов кальция и магния. Полученные продукты обжига содержат гидравлически активные минералы в виде силикатов и алюминатов кальция, поэтому свойства доломитового клинкера будут зависеть от способности этих минералов к гидратации. Определен оптимальный температурно-временной режим обжига доломита с получением клинкера, пригодного для изготовления на его основе штучных огнеупорных изделий. Были исследованы минеральный состав и структура доломитовых образцов на полированных шлифах в отраженном свете. С помощью оптической микроскопии изучена микроструктура огнеупорных изделий.

Ключевые слова: доломит, минералогический состав, термическая обработка, гидратация, жаростойкий материал.

G. N. Nekrasova, D. M. Kuzmenkov¹ Mozyr State Pedagogical University named after I. P. Shamyakin² Belarusian State Technological University**STUDY OF THERMOCHEMICAL TRANSFORMATIONS
OF DOLOMITE DEPOSITS “RUBA”**

The article presents a physico-chemical study of thermo-mechanical transformations of dolomite deposits “Ruba” Vitebsk region. The influence of temperature of thermal treatment of dolomite to the stability of the clinker to hydration. The prospects of its use with the aim of obtaining refractory materials are considered. The oxide composition of dolomite is indicated with a high content of magnesium oxide in it (average value 20.5%). Other physical and chemical properties of this mineral raw material are also given. Based on the thermogravimetric analysis of dolomite, the temperature intervals of the phase transformations occurring during its calcination are established. Changes in the intensity of the main reflections on the x-ray diffraction pattern, crystalline phases recorded in the roasting products are shown. The effect of the calcination temperature of dolomite on the content of active calcium and magnesium oxides in it was studied. The resulting firing products contain hydraulically active minerals in the form of silicates and calcium aluminates, therefore the properties of the dolomite clinker will depend on the ability of these minerals to hydrate. The optimal temperature-time mode of calcination of dolomite was determined with the production of clinker, suitable for the production of piece refractory products on its basis. The mineral composition and structure of dolomite samples on polished sections in reflected light were investigated. With the help of optical microscopy, the microstructure of refractory products has been studied.

Keywords: dolomite, mineralogical composition, heat treatment, hydration, heat-resistant material.

Ведение. Республика Беларусь, где производство огнеупорных материалов отсутствует, располагает большими запасами доломитов, пригодных в качестве сырья для производства доломитовых огнеупоров. Высокая огнеупорность обожженного доломита и хорошая устойчивость к агрессивным средам обуслов-

ливают возможность широкого применения доломитовых огнеупоров для футеровок различных тепловых аппаратов в промышленности строительных материалов и металлургии. Поэтому перспективным представляется разработка новых видов огнеупорных материалов на основе местного доломитового сырья.

Основная часть. Главным объектом исследования являлся доломит месторождения «Руба» Витебской области. Разведанные запасы месторождения составляют 742 млн. т по категориям А+В+С₁ [1].

С 1974 г. активно эксплуатируется карьер «Гралево». Пластообразная залежь доломита обрабатывается двумя добычными подступами и одним вскрышным. Для увеличения обрабатываемой мощности пласта выполнены три ступени водопонижения, в результате чего уровень воды снижен на 20 м, а обрабатываемая мощность пласта увеличена до 32–34 м. Добыча сырья и производство товарной продукции осуществляется ОАО «Доломит». Объем производства пылевидных карбонатных материалов в настоящее время составляет около 4,5 млн. т. Эта продукция востребована в строительстве, нефтедобывающей промышленности, стекольном производстве, металлургии, но основным ее потребителем является сельское хозяйство [2].

По содержанию CaO и MgO все пробы месторождения относятся к довольно чистым и однородным доломитам с небольшими примесями, главным образом SiO₂.

Основной модуль доломита, выражаемый отношением количества (мас. %) CaO к сумме оксидов SiO₂ и R₂O₃ (где R – Fe, Al), составляет 14,1. Массовое соотношение CaO : MgO = 1,5.

Химический состав доломитов месторождения «Руба» представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав доломитов

Оксиды	Содержание, мас. %		
	Пределы	Наиболее характерные значения	Среднее значение
CaO	23,84–34,54	29–31	30,02
MgO	15,75–22,36	20–21	20,5
SiO ₂	0,39–13,37	1–2	1,65
Al ₂ O ₃	0,10–1,79	0,2–0,5	0,37
Fe ₂ O ₃	0,11–1,27	0,2–0,5	0,35
TiO ₂	0,01–0,05	0,0–0,05	0,05
K ₂ O	0,02–0,64	0,05–0,2	0,13
Na ₂ O	0,03–0,24	0,03–0,10	0,05
SO ₃	0–1,02	0–0,62	0,26
P ₂ O ₅	0–0,17	0–0,03	0,03
MnO	0–0,11	0–0,05	0,02
П.п.п. (потери при прокаливании)	43–48	45–47	46,39
CaCO ₃	47–58	50–52	51
MgCO ₃	33–47	43–45	42
CaCO ₃ + MgCO ₃	95–99,8	93–96	95

Как видно из таблицы, в доломитах содержание основного компонента составляет 93–96%; MgO – 20,5%.

Согласно классификации доломитов по химическому и минеральному составу, используемой при геологоразведочных работах и оценке сырья, пробы относятся к 1-й группе по степени магнезиальности, отличаются низким содержанием полуторных оксидов, поэтому доломит является перспективным сырьем для использования в производстве огнеупорных материалов [3].

В данной работе для предварительного исследования была отобрана наиболее типичная проба доломита, по физико-химическим показателям соответствующая значениям, указанным в табл. 2.

Рентгенофазовый анализ данного сырья показал, что его основу составляют доломит и кальцит, а также регистрируется рефлекс, характерный для α-кварца.

Таблица 2

Физико-химические показатели доломита

Наименование показателей	Норма
Химический состав, мас. %: MgO Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	Не менее 19 Не более 5
Плотность, кг/м ³	2800
Объемная масса, кг/м ³	2320–2520
Водопоглощение, %	2,0–3,0
Пористость, %	5–7
Предел прочности при сжатии (щебень), МПа	40–80
Морозостойкость (щебень), циклов	25–50
Цвет	Серый

Процесс термической диссоциации доломитов подробно изучали многие авторы. Так, по данным [4–8] разложение MgCO₃ происходит в интервале 700–870°C, а CaCO₃ – при 820–1000°C. Процесс разложения двойных карбонатов кальция и магния сильно зависит от кристаллического строения породы, содержания в ней карбоната магния и наличия вида и количества примесей. Однако некоторые исследователи кинетики диссоциации доломита указывают на то, что процесс разложения начинается с его распада на индивидуальные карбонаты при температуре примерно 400°C, затем при 500°C происходит разложение MgCO₃ до MgO, а при 700°C начинается диссоциация CaCO₃ [9]. Из вышеприведенных сведений следует, что характер термохимических превращений существенно зависит от его химического состава и физических свойств. Поэтому, в связи с отсутствием данных по термохимии диссоциации доломита месторождения «Руба», был проведен дериватографический анализ его в виде тонкодисперсного порошка и щебня.

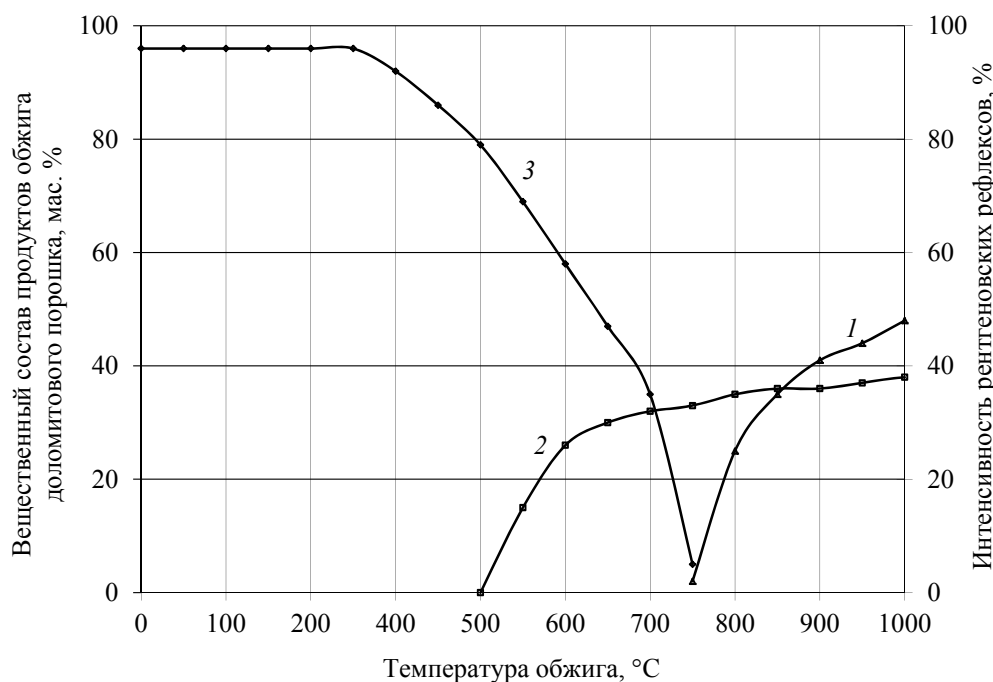


Рис. 1. Изменение интенсивности фаз при термической обработке порошка доломита:
1 – CaO, 2 – MgO, 3 – CaCO₃·MgCO₃

Термогравиметрическим анализом пробы порошка доломита регистрируются два эндотермических эффекта. Первый эффект отмечается в интервале 400–750°C и носит кооперативный характер, так как связан с разложением доломита на индивидуальные карбонаты и диссоциацией MgCO₃, начинающейся при 500°C. Второй эндотермический эффект при температуре 750°C связан с термической диссоциацией карбоната кальция.

На рис. 1 показано изменение интенсивности рефлексов фаз на рентгенограммах, образующихся при термической обработке порошка доломита.

При обжиге доломита в виде щебня процесс диссоциации CaCO₃ протекает с меньшей интенсивностью ввиду малой теплопроводности доломита и больших диффузионных торможений на пути эвакуации углекислого газа в плотной среде. Поэтому для снижения температуры обжига доломита сырье целесообразно использовать молотым.

Обжиг доломитового щебня проводился при температурах 900–1100°C. Результаты изучения химического состава обожженного доломита приведены в табл. 3, а минералогический состав – в табл. 4.

При расчете минералогического состава принималось во внимание, что сначала образуется CaO·Al₂O₃, а затем – 2CaO·Fe₂O₃ и 2CaO·SiO₂ за счет взаимодействия оксида кальция с примесями, входящими в состав доломита.

Таблица 3

Химический состав обожженных доломитов

Температура обжига, °C	П.п.п., %	CaO расч.	CaO эксп.	MgO расч.	MgO эксп.	Проч.
900	4,88	51,8	47,2	37,1	36,9	6,22
1000	0,64	51,9	50,3	37,2	37,0	10,26
1100	0,2	52,4	50,9	37,3	37,0	10,10

Анализ данных табл. 3 и 4 позволяет утверждать, что полученные продукты обжига содержат гидравлически активные минералы в виде силикатов и алюминатов кальция, поэтому свойства доломитового клинкера будут зависеть от способности этих минералов к гидратации.

Таблица 4

Минералогический состав продуктов обжига доломитов

Оксиды, минералы	Содержание, мас. %, после термообработки	
	при 900°C	при 1000°C
CaCO ₃	10,92	1,36
CaO	41,37	48,97
MgO	36,35	37,95
CaO·Al ₂ O ₃	0,64	0,67
2CaO·Fe ₂ O ₃	2,55	2,67
2CaO·SiO ₂	7,86	8,23
Прочее	0,31	0,15
Сумма	100,0	100,0

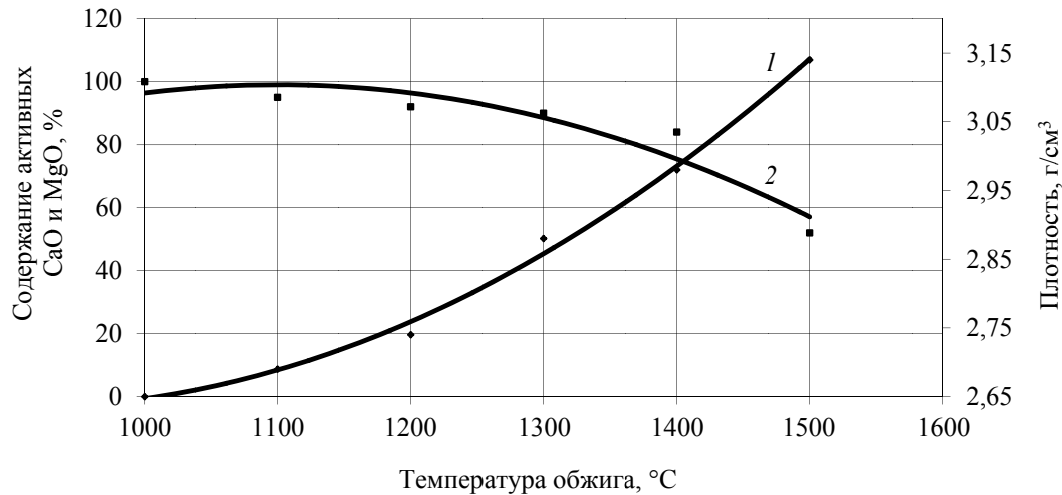


Рис. 2. Влияние температуры обжига на свойства доломита:
1 – плотность; 2 – активность

Кроме того, в обожженном доломите склонность к рассыпанию доломитового клинкера дополняется гидратацией присутствующего в нем свободного СаО [10–11]. Поэтому было проведено систематическое исследование по изучению влияния температуры термообработки на устойчивость клинкера к гидратации.

Установлено, что с повышением температуры обжига доломита с 1000 до 1600°C содержание в нем активных СаО и MgO по отношению к воде падает (ГОСТ 22688–77), а плотность клинкера повышается (рис. 2).

Однако даже после прокаливания доломита при 1600°C его взаимодействие с водой приводит к разрушению образцов огнеупорного материала. Исследование устойчивости обожженного доломита к гидратации осуществлялось при длительном хранении при комнатной температуре (табл. 5).

анализ и исследование устойчивости обожженного доломита к гидратации позволяют считать, что огнеупорные изделия, изготовленные на его основе, также будут склонны к гидратации при хранении в воздушных условиях.

Для подтверждения полученных экспериментальных данных были исследованы минеральный состав и структура доломитовых образцов на полированных шлифах в отраженном свете. Для этого обожженный доломит (1450 и 1600°C) измельчали в шаровой мельнице до размера зерен менее 0,5 мм, увлажняли раствором полифосфата натрия плотностью 1,40 г/см³, вводимого в количестве 3–7% по сухой массе, а затем из смеси под давлением 50 МПа прессовали брикеты диаметром 20 мм и высотой 30 мм. Брикеты обжигали при температуре 1100°C и выдержке 0,5 ч. Микроструктура брикетов приведена на рис. 3 и 4.

Таблица 5
Устойчивость обожженного доломита к гидратации

Температура обжига, °C	Начало разрушения		Полное разрушение	
	Сутки	Прирост массы, %	Сутки	Прирост массы, %
1450	2	1,8	6	10,0
1500	2	0,6	16	6,4
1550	2	0,2	19	6,5
1600	5	2,5	21	3,5

Как видно из табл. 5, устойчивость обожженного доломита к гидратации с увеличением температуры обжига растет незначительно, что обусловлено снижением реакционной способности оксида кальция. Качественный фазовый

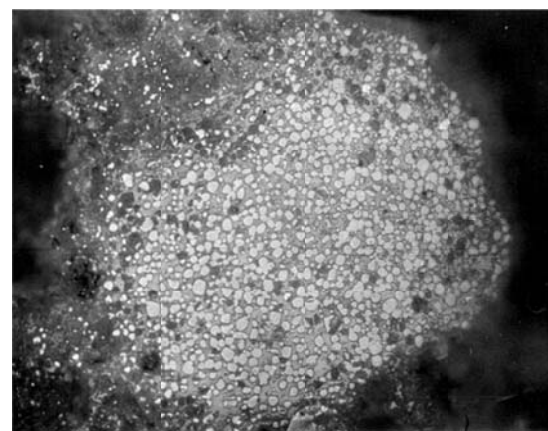


Рис. 3. Микроструктура брикета из средней пробы доломита, обожженного при 1450°C: светлые зерна – известь; темные – периклаз; увеличение 300 : 1

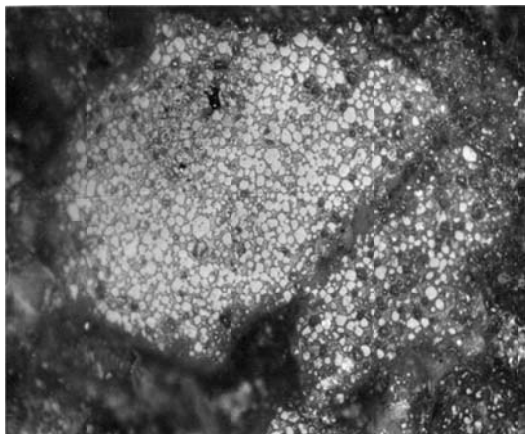


Рис. 4. Микроструктура брикета из средней пробы доломита, обожженного при 1600°C: светлые зерна – известь; темные – периклаз; увеличение 300 : 1

В целом брикеты из доломита, обожженного при 1450 и 1600°C, характеризуются спеченными сростками зерен периклаза размером

0,020–0,025 мм и извести, установленными микрорентгеноспектральным анализом. Мелкие изометрические зерна периклаза равномерно распределены между зернами извести.

По минералогическим и структурным особенностям оба образца практически аналогичны. Исследованные образцы при дальнейшем хранении в течении 30 суток при комнатной температуре покрывались трещинами вследствие замедленной гидратации присутствующего в термообработанном доломите активного оксида кальция [12].

Заключение. На основании вышеизложенного можно заключить, что получение доломитового огнеупорного материала описанным выше методом неперспективно из-за гидратации обожженного материала, что диктует необходимость химического связывания свободного CaO с переводом его при термической обработке в тугоплавкие соединения. Такое направление станет следующим этапом наших дальнейших исследований.

Литература

1. Хомич П. З., Карпук В. В. Ресурсы твердых полезных ископаемых Беларуси и первоочередные объекты для инвестиций // Горный журнал. 2003. № 7. С. 33–35.
2. Митрофанов Г. П. Добыча сырья для производства пылевидных известковых материалов // Горный журнал. 2003. № 7. С. 20–22.
3. Виноградов С. Г. Доломиты // Оценка месторождений при поисках и разведках. Вып. 17. М.: Геолтехиздат, 1961. 173 с.
4. Кинд В. А., Окорочков С. Д. Строительные материалы. М.: Госстройиздат, 1984. 243 с.
5. Misra A. K., Chandrawat M. P. Magnesium oxy-chloride cement from partially calcined dolomite // Res. and Ind. 1990. No. 5. P. 127–129.
6. Бикбау М. Я. Строительные материалы и изделия на основе высокопрочного магниального вяжущего из доломитового сырья // Строительные материалы. 1997. № 5. С. 3–5.
7. Пащенко А. А., Сербин В. П., Старчевская Е. А. Вяжущие материалы. Киев: Вища школа, 1985. 440 с.
8. Вайвад А. Я. Магнезиальные вяжущие вещества. Рига: Зинатне, 1971. 332 с.
9. Брон В. А., Харитонов С. Г. Технологические испытания доломита Лисьегогорского месторождения // Огнеупоры. 1976. № 8. С. 34–37.
10. Гропянов В. М., Кабаргин С. Л. Способ изготовления неформованных огнеупоров из клинкеров, содержащих свободную известь и связка-пластификатор для его осуществления: пат. 2159220 Российская Федерация: МКИ⁷ С 04 В 35/057, С 04 В 35/22, заявл. 05.05.1999, опубл. 20.11.2000.
11. Гропянов В. М. Способ изготовления плотноспеченного клинкера из высокочистого карбонатного сырья: пат. 2068822 Российская Федерация: МКИ⁷ С 04 В 35/03, заявл. 27.06.1991, опубл. 10.11.1996.
12. Некрасова Г. Н., Щур С. Н. Влияние вида кремнеземсодержащего компонента на скорость связывания свободного оксида кальция в доломитовом клинкере // Актуальные проблемы природо-научных, технических и гуманитарных наук: сб. науч. работ аспиранта. Мазыр, 1998. С. 51–53.

References

1. Khomich P. Z., Karpuk V. V. Resources of solid minerals of Belarus and priority objects for investment. *Gornyy zhurnal* [Mining magazine], 2003, no. 7, pp. 33–35 (In Russian).
2. Mitrofanov G. P. Extraction of raw materials for the production of pulverized lime materials. *Gornyy zhurnal* [Mining magazine], 2003, no. 7, pp. 20–22 (In Russian).
3. Vinogradov S. G. The dolomites. *Otsenka mestorozhdeniy pri poiskakh i razvedkakh. Vyp. 17* [Evaluation of deposits during prospecting and exploration. Issue 17]. Moscow, Geoltekhizdat Publ., 1961. 173 p. (In Russian).

4. Kind V. A., Okorokov S. D. *Stroitel'nyye materialy* [Construction materials]. Moscow, Gosstroyizdat Publ., 1984. 243 p.
5. Misra A. K., Chandrawat M. P. Magnesium oxy-chloride cement from partially calcined dolomite. *Res. and Ind.*, 1990, no. 5, pp. 127–129.
6. Bikbau M. Ya. Building materials and products based on high-strength magnesia binder of dolomite raw materials. *Stroitel'nyye materialy* [Building materials], 1997, no. 5, pp. 3–5 (In Russian).
7. Pashchenko A. A., Serbin V. P., Starchevskaya Ye. A. *Vyazhushchiye materialy* [Acrylic materials]. Kiev, Vishcha shkola Publ., 1985. 440 p.
8. Vayvad A. Ya. *Magnezial'nyye vyazhushchiye veshchestva* [Magnesian astringents]. Riga, Zinatne Publ., 1971. 332 p.
9. Bron V. A., Kharitonov S. G. Technological tests of the dolomite of the Lisyegorsk deposit. *Ogneupory* [Refractories], 1976, no. 8. pp. 34–37 (In Russian).
10. Gropyanyov V. M., Kabargin S. L. *Sposob izgotovleniya neformovannykh ogneuporov iz klinkerov, soderzhashchikh svobodnyuyu izvest' i svyazka-plastifikator dlya yego osushchestvleniya* [The method of manufacturing unshaped refractories from clinkers containing free lime and a binder-plasticizer for its implementation]. Patent RF, no. 2159220, 2000.
11. Gropyanyov V. M. *Sposob izgotovleniya plotnospechennogo klinkera iz vysokochistogo karbonatnogo syr'ya* [Method of manufacturing densely-sintered clinker from high-purity carbonate raw materials]. Patent RF, no. 2068822, 1996.
12. Nekrasova G. N., Shchur S. N. Influence of the type of silica-containing component on the rate of binding of free calcium oxide in the dolomite clinker. *Aktual'nyye problemy pryrodaznauchnykh, tekhnichnykh i gumanitarnykh nauk: zb. nauk. rabot aspirantov* [Actual problems of nature-study, technical and humanitarian sciences: Collection of scientific works of aspirants]. Mazyr, 1998, pp. 51–53 (In Russian).

Информация об авторах

Некрасова Галина Николаевна – старший преподаватель кафедры инженерно-педагогического образования. Мозырский государственный педагогический университет им. И. П. Шамякина (247760, г. Мозырь, ул. Студенческая, 28, Республика Беларусь). E-mail: gala-nekrasova@yandex.ru

Кузьменков Дмитрий Михайлович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kuzmenkov.bgtu@mail.by

Information about the authors

Nekrasova Galina Nikolayevna – Senior Lecturer, the Department of Engineering and Pedagogical Education. Mozyr State Pedagogical University named after I. P. Shamyakin (28, Studencheskaya str., 247760, Mozyr, Republic of Belarus). E-mail: gala-nekrasova@yandex.ru

Kuzmenkov Dmitriy Mikhaylovich – PhD (Engineering), Senior Researcher, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kuzmenkov.bgtu@mail.by

Поступила 09.04.2018

УДК 66.047

М. А. Зильберглейт¹, М. О. Шевчук²¹Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси²Белорусский государственный технологический университет**МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ИНТЕГРАЦИИ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ В СРЕДЕ HINT HEATINTEGRATION**

В статье на простом примере рассмотрен интерфейс и методика работы с программой Hint Heatintegration, которая используется для интеграции и анализа тепловых процессов методом пинч-анализа. Показано, что факторы, влияющие на сокращение энергетических затрат, одновременно служат источником роста капитальных вложений. Проанализирована работа тепловой сети, состоящей из двух холодных и двух горячих утилит. Изложение ведется пошагово на уровне руководства пользователя. Отмечены некоторые трудности, которые возникают при работе с программой.

Ключевые слова: интеграция тепловых потоков, программа Hint Heatintegration, руководство пользователя.

M. A. Zilbergleyt¹, M. A. Shauchuk²¹Institute of General and Inorganic Chemistry
of the National Academy of Sciences of Belarus²Belarusian State Technological University**MODELING AND OPTIMIZATION OF THE PROCESS OF INTEGRATION OF THERMAL FLOWS IN THE HINT HEATINTEGRATION PROGRAM**

In the article, a simple example illustrates the interface and method of working with the Hint Heatintegration program, which is used for the integration and analysis of thermal processes by pinch analysis. It is shown that the factors influencing the reduction of energy costs simultaneously serve as a source of growth of capital investments. The work of the heat network consisting of two cold and two hot utilities is analyzed. The presentation takes place step by step at the level of the user's guide. There are some difficulties that arise when working with the program.

Key words: heat flow integration, Hint Heatintegration program, user manual.

Введение. Оптимизация технологических схем с теплообменом является стандартным требованием при анализе и проектировании технических объектов. Уже более 40 лет за рубежом при проектировании теплообменных схем используется так называемый метод пинч-анализа [1, 2]. Методология пинч-анализа базируется на анализе горячих и холодных энтальпийных потоков с целью оптимальной утилизации излишков энергии, образующейся в любом процессе, связанном с нагреванием и охлаждением. В целом методика имеет достаточно понятный алгоритм действий [2], который направлен на то, чтобы потоки высокотемпературного тепла передавали свою энергию потокам с высоким потреблением тепла, требующим нагрева до сопоставимых температур.

Подход, основанный на интегрировании тепловых потоков, не является чем-то принципиально новым, так как, например, процесс синтеза аммиака (процесс Брауна) основан на соответствующем обмене тепла между потоками, что делает этот способ более рентабельным.

Для простых схем теплообмена имеется достаточное число примеров по такой интеграции: например, наличие экономайзера на

хвостовой части котельной установки, многоступенчатая выпарка, электрические дистилляторы для получения воды в лабораториях.

Вторым достоинством метода является обязательное соотношение экономии тепла с возрастающими капитальными затратами. Последний факт связан с тем, что стремление уменьшить движущую силу процесса и тем самым получить экономический выигрыш сопровождается ростом поверхности теплообмена. Например, известно, что увеличение числа парных аппаратов в многоступенчатых установках приводит к повышению степени использования вторичного пара и одновременно сопровождается ростом капитальных затрат.

За рубежом количество публикаций, если судить даже по изданной в 2000 году монографии на русском языке [2] «Основы интеграции тепловых процессов», превысило сотню. На сайте youtube.com ведутся многочисленные семинары, посвященные использованию этой методики, а также программе Hint Heatintegration (<https://www.youtube.com/watch?v=xZO2aSiakuw>).

Довольно интересно распределены работы по пинч-анализу в странах СНГ. Наибольшее число публикаций приходится на Украину,

по нашим данным около 50 публикаций, затем следует Россия – порядка 20 публикаций. В остальных странах СНГ публикаций нет. При этом следует отметить факт, что из русскоязычных публикаций так и неясно, было ли осуществлено проектирование по предложенным объектам или реальный результат ограничился расчетом. В то же время автор технологии интеграции тепловых потоков методом пинч-анализа В. Линхофф добился того, что около 80% всех крупнейших в мире нефтяных и нефтехимических компаний к тому времени стали его клиентами или спонсорами.

В настоящее время на рынке предлагаются программные продукты UNISIM Design, Aspen Plus, Aspen HYSYS, ProSimPlus software and ProSimPlus Energy software, PinCH software, The Heat Exchanger Network, PinchLeni, которые позволяют решать разнообразные задачи синтеза химико-технологических схем, в том числе и задачи теплообмена методом пинч-анализа.

Программа Hint Heatintegration анонсируется как образовательная, хотя, как будет показано ниже, она обладает достаточно обширным инструментарием для решения задач интегрирования тепловых потоков.

Так как нами не было найдено руководство пользователя для этой программы, то целью данной работы является изучение возможностей программы Hint Heatintegration на простом примере тепловой интеграции двух потоков.

Экспериментальная часть. Интерфейс программы представлен на рис. 1.

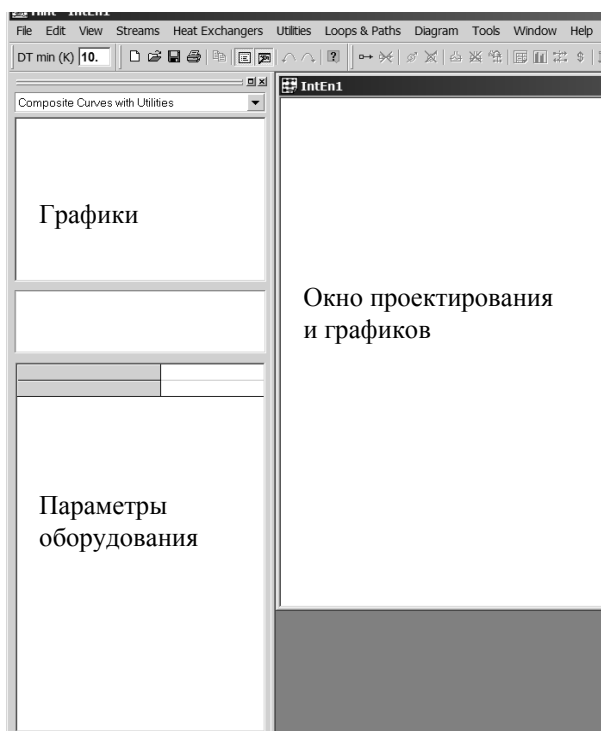


Рис. 1. Интерфейс программы

Согласно методологии пинч-анализа он начинается со сбора данных о так называемых холодных и горячих утилитах. Холодные потоки подлежат нагреву, горячие – охлаждению. В программе вводится понятие «потоковая теплоемкость» (mcp), которая представляет собой произведение теплоемкости на расход потока (kW/K).

За основу потоковых данных в данной работе были приняты результаты из статьи [3] с некоторыми изменениями.

Предположим, мы хотим создать холодную утилиту, в которой температура на входе равна $70^{\circ}C$, а на выходе $130^{\circ}C$. Вкладка Streams Add вызывает окошко Add Streams (рис. 2), в которую вводятся соответствующие значения температур, потоковая теплоемкость или энтальпия. На рис. 3 показаны введенные потоковые данные для четырех потоков. Задавшись оптимальным значением разности температур в точке пинча $10^{\circ}C$ ($DT_{min}K$), можно получить сеточную диаграмму технологических потоков (рис. 4).

Составная энтальпийно-температурная диаграмма (Composite Curves) располагается в левом верхнем окне. Ее же можно вызвать через вкладку Diagram (рис. 5). Стрелками показана локализация пинча.

Из данных, приведенных на рис. 4 и 5, видно, что пинч расположен на линии $130-140^{\circ}C$, минимальное количество тепла, которое придется подвести от внешних утилит, равно 340 кВт, а отвести к приемнику тепла – 320 кВт. Последние две величины получены вычитанием разниц проекций энтальпий между холодными и горячими потоками вверху и внизу энтальпийно-температурной диаграммы на ось абсцисс.

Эта составная кривая может оказаться достаточно важной при анализе уже существующих установок, так как она может обнаружить обмен тепловыми потоками через пинч, что считается недостатком тепловой схемы. То же можно сказать и о сеточной диаграмме, если разместить на ней теплообменную аппаратуру, которая уже функционирует на установке, подлежащей реконструкции либо энергоаудиту.

Окно Add Streams имеет еще ряд важных составляющих. Среди них Physical Properties (физические свойства потока), где наряду с физическими свойствами потока можно выбрать один из девяти режимов конвекционного теплообмена, например форсированный теплообмен внутри змеевика и др. А также Area and Cost, в котором вручную можно ввести значение коэффициента теплоотдачи для горячего и холодного потоков. По умолчанию эта величина равна 2 kW/m^2K . Задавшись режимом теплообмена и введя соответствующие физические показатели для потока, программа рассчитывает уточненные коэффициенты теплоотдачи.

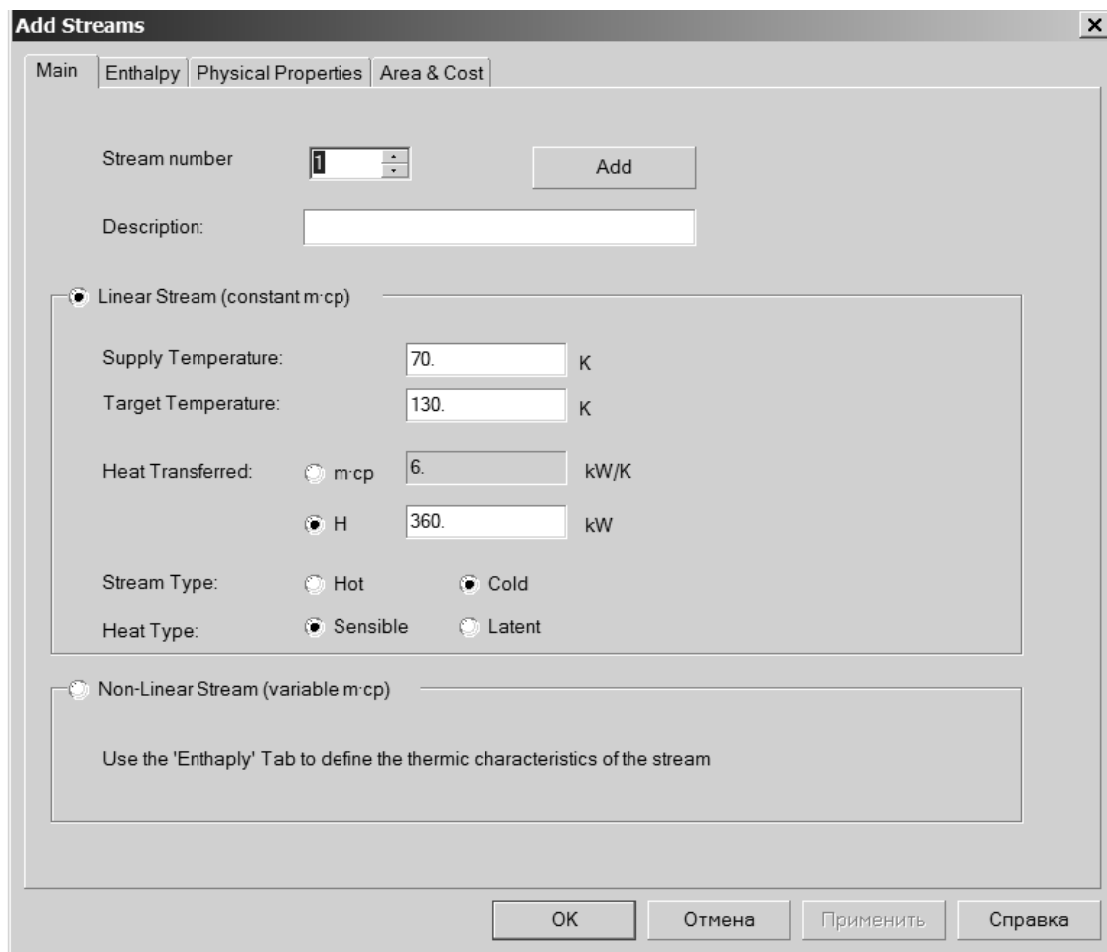


Рис. 2. Создание горячих и холодных утилит

Stream	Description	Type	Heat type	T1 (K)	T2 (K)	H (kW)	mcp (kW/K)
1		Cold	Sensible	70.	130.	360.	6.
2		Hot	Sensible	230.	70.	-640.	4.
3		Cold	Sensible	130.	200.	1260.	18.
4		Hot	Sensible	210.	90.	-960.	8.

Рис. 3. Потокные данные

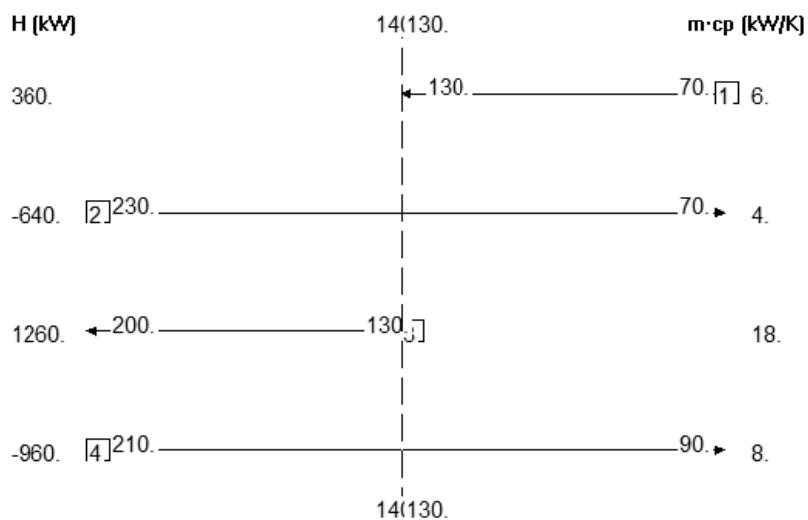


Рис. 4. Сеточная диаграмма технологических потоков

Программа позволяет рассчитать тепловой баланс исходной схемы в температурных интервалах или в виде теплового каскада (рис. 6). В качестве интервала применяют все промежуточные температуры, сдвинутые на величину $DT_{min}/2$.

Обмен тепла внутри каждого сдвинутого интервала позволяет максимально рекуперировать теплоту внутри данного интервала.

Знак «минус» характеризует избыток тепла в интервале, «плюс» – недостаток. Значение энтальпии, равное нулю (рис. 6, а), характеризует температуру пинча точки $135^{\circ}C$. Суммарный баланс соответствует ранее полученным данным по составной энтальпийно-температурной диаграмме, однако он не требует рисования графиков.

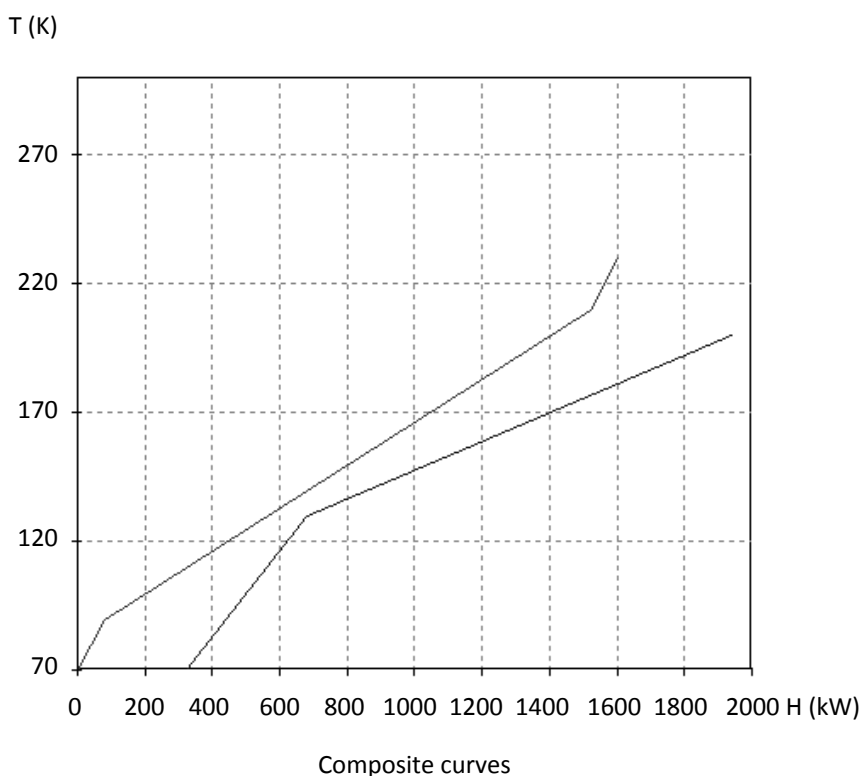


Рис. 5. Составная энтальпийно-температурная диаграмма

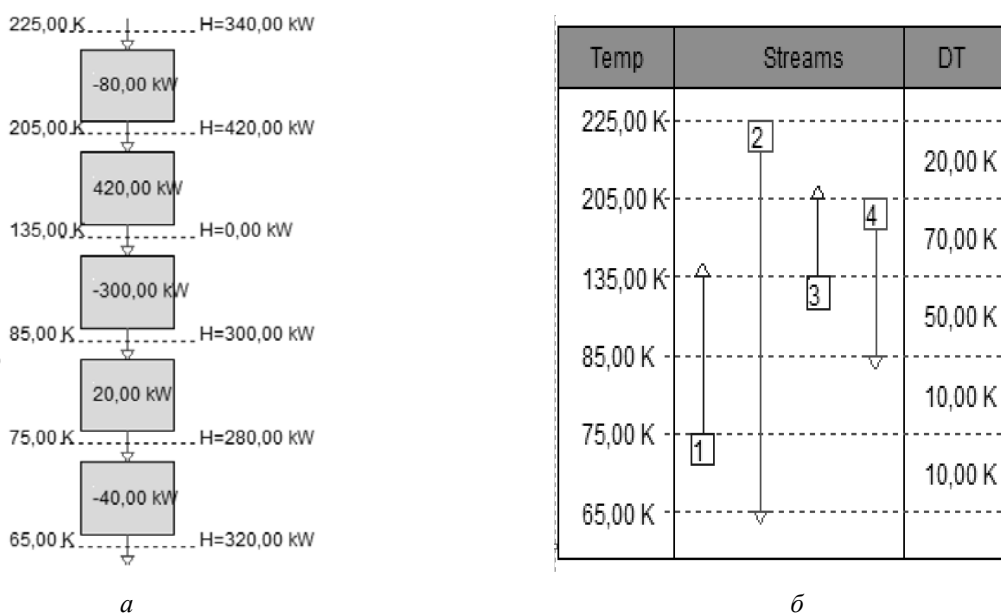
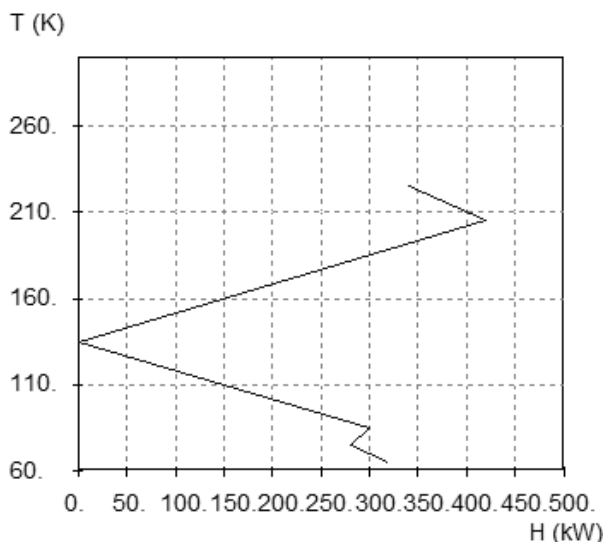


Рис. 6. Тепловые потоки в виде каскада (а) и теплового баланса (б)

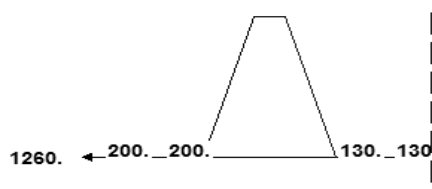


Grand Composite Curve

Рис. 7. Большая составная кривая

Для понимания взаимодействия холодных и горячих потоков существует возможность получить график «Большая составная кривая» (рис. 7), который строят на основе полученного ранее теплового каскада. График, как и ранее полученные данные, характеризует точку пинча при $H = 0$ и целевые значения для горячей и холодной утилиты.

Наиболее ответственная часть работы заключается в организации сети, т. е. расстановки теплообменной аппаратуры на сеточной диаграмме согласно правилам пинч-технологии [2]. Так как число входящих потоков выше пинча больше числа выходящих, то для того чтобы выровнять число потоков, необходимо разделить третий поток (130–200°C) на два, например в пропорции 50 на 50 (рис. 8). В результате образуются 4 потока, два из которых 130–130°C и 200–200°C приобретут тип «Скрытый» (Latent). На любом из этих потоков можно устанавливать теплообменное оборудование.



Cold	Latent	130.	130.	0.	-
Cold	Sensible	130.	200.	630.	9.
Cold	Sensible	130.	200.	630.	9.
Cold	Latent	200.	200.	0.	-

Рис. 8. Результаты разделения холодного потока 130–200°C

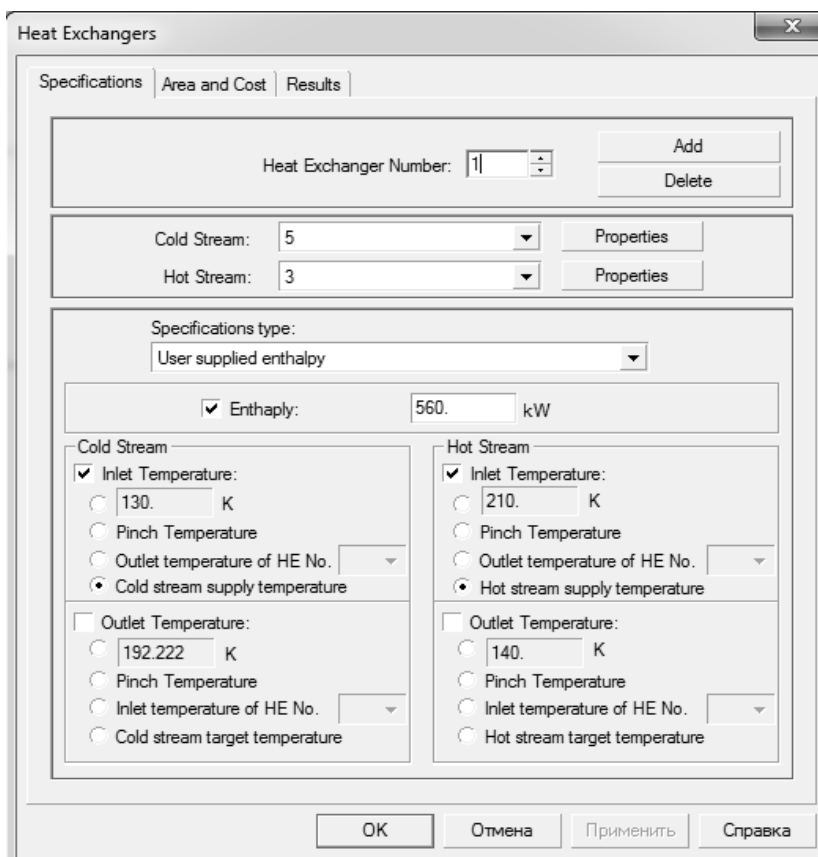


Рис. 9. Проектирование теплообменной аппаратуры на сети

Для установки теплообменной аппаратуры на потоках необходимо воспользоваться вкладкой Heat Exchangers. Пример оформления теплообмена между потоками показан на рис. 9.

Работа с этой вкладкой, очевидно, является самой сложной. Ее корректное использование невозможно без понимания сути установки аппаратуры по сети. Вкладка позволяет связывать горячие и холодные потоки, а также расставить дополнительную теплообменную аппаратуру по сети. В качестве управляющих параметров используются энтальпия и температура для горячих и холодных потоков, заданные пользователем. Как показывает опыт, именно на этой стадии происходит большинство ошибок. Однако программа, хотя и не исправляет ошибки, всегда выводит предупреждение об ошибке и предлагает провести коррекцию. Если происходит изменение цвета сети, то это означает, что теплообменная аппаратура расставлена правильно и потребности потока в энергии сбалансированы.

Окно Heat Exchangers содержит вкладку Area and Cost с информацией, среди которой наиболее важной, на наш взгляд, является значение площади теплообменника (A) для выбранных коэффициентов теплопередачи, а также возможность посчитать стоимость теплообменной аппаратуры (C) по формуле $C = a + bAc$, которая связывает площадь теплообмена и стоимость. Коэффициенты (a, b, c) для этого уравнения пользователь может задать самостоятельно, пользуясь имеющимися или полученными ранее эмпирическими данными. Совершенно очевидно, что стоимость, полученная таким образом, лишь ориентировочно близка к истинной, так как теплообменная аппаратура выпускается по нормальям.

Решение задачи по связыванию и расстановке дополнительного оборудования приведено на рис. 10. Из него видно, что кроме перекрестного теплообмена схема требует установить два холодильника (C5, C6 – 280 и 360 кВт) и один нагреватель (H3, 340 кВт).

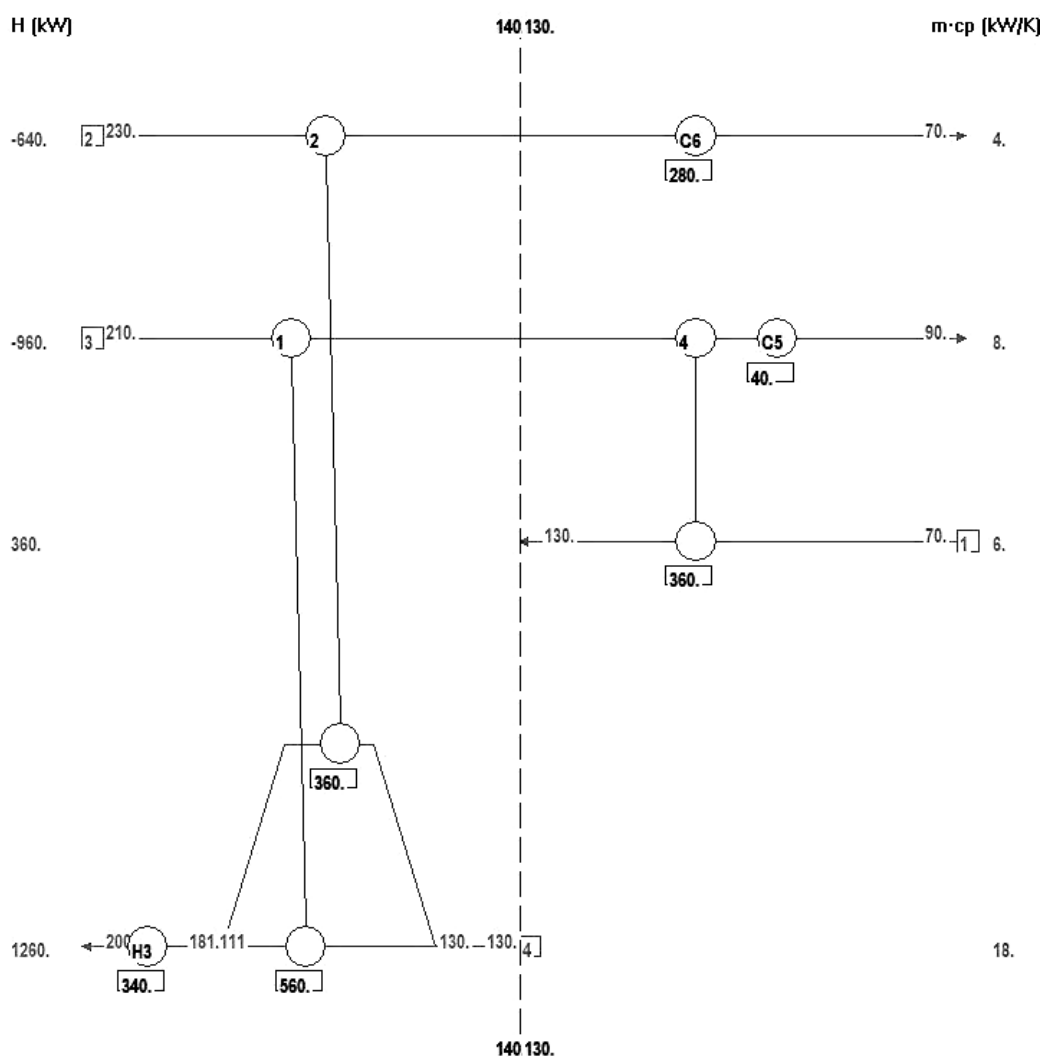


Рис. 10. Окончательная схема технологических потоков

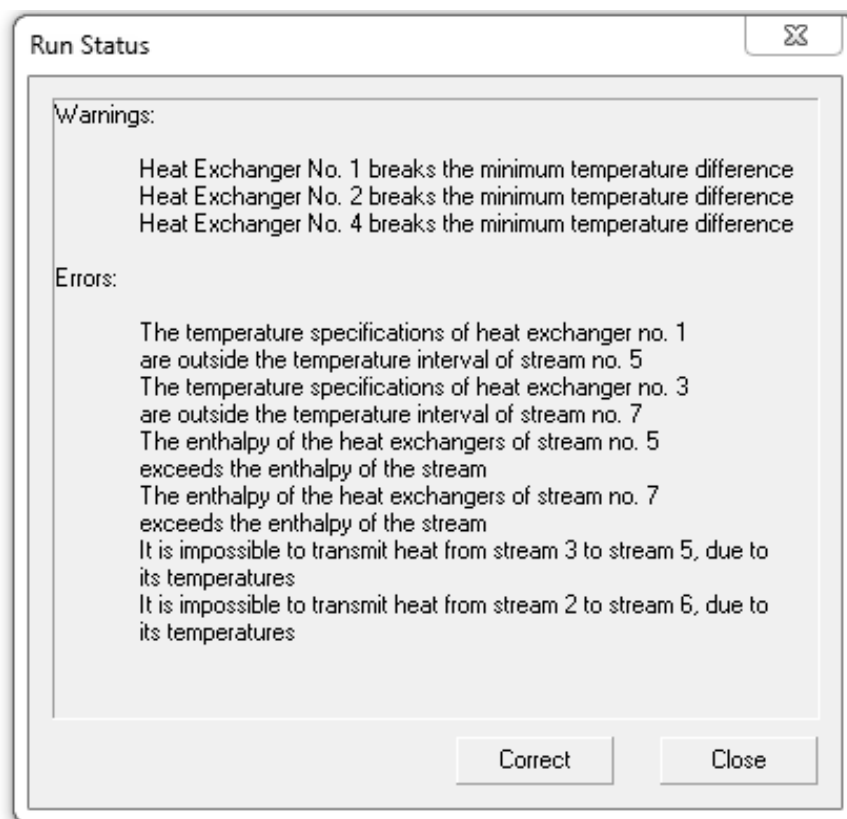


Рис. 11. Информационное окно о предупреждениях и ошибках, нарушивших алгоритм пинч-анализа

Программа позволяет рассчитать альтернативные тепловые сети с использованием вкладки *Loops and Paths*. В этом случае рассматриваются различные варианты размещения с нарушением правил пинч-анализа. При этом выводится предупреждение (рис. 11) об отклонениях от ранее принятых предложений и при необходимости предлагается внести корректировки в существующую схему.

Результаты работы вкладки *Loops and Paths* не следует отбрасывать, так как конечным итогом оптимального теплообмена является согласованное единство капитальных затрат на теплообмен и выигрыша в энергетических параметрах схемы. Например, результатом изменений в схеме теплообмена, вызвавших предупреждение о нарушении принципов пинч-анализа, показанных на рис. 11, является перераспределение расщепленного ранее потока, отказ от размещения двух холодильников, уменьшение нагрузки на дополнительный подогрев и, естественно, значительное изменение поверхности теплообмена.

В связи с этим следует привести высказанное ранее замечание [4] о том, что авторы межпоточного теплообмена часто замалчивают трудности, возникающие при организации такого процесса. К ним относятся: увеличение числа теплообменников и, следовательно, затрат на их обслуживание, рост длины сети и

появление дополнительной запорной и другой арматуры, необходимость взаимозависимой схемы автоматического регулирования, требующей весьма точного согласования между тепловыми потоками, наличие прочих сооружений, а также дополнительные затраты на технику безопасности.

Для решения вопроса об оптимальной организации процесса можно воспользоваться вкладками: зависимость пинч-температуры, зависимость целевых энергетических затрат, зависимость суммарной площади теплообмена от разницы температуры между горячей и холодной утилитами (рис. 12), капитальные затраты при заданных целевых параметрах (площадь теплообмена – стоимость, срок окупаемости, процентная ставка и др.) (рис. 13), зависимость суммарных затрат от разницы температур между горячей и холодной утилитами (рис. 14).

Результаты, отображенные на рис. 14, можно получить на вкладке по оптимизации процесса – оптимальная разность температур 4,3 К, суммарные затраты – около 62 тыс. долл. США (все результаты затрат получены по умолчанию).

Последний график отчетливо отражает уже высказанное ранее утверждение, что оптимум между выигрышем в сэкономленных энергозатратах и затратах на реализацию проекта является компромиссом между этими двумя показателями.

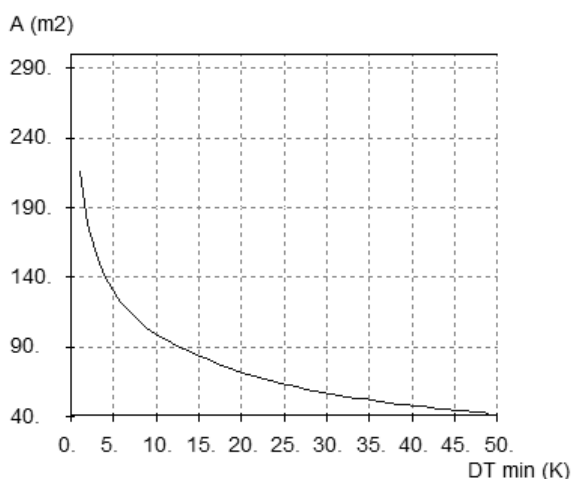


Рис. 12. Зависимость суммарной площади теплообмена от разницы температур в точке пинча

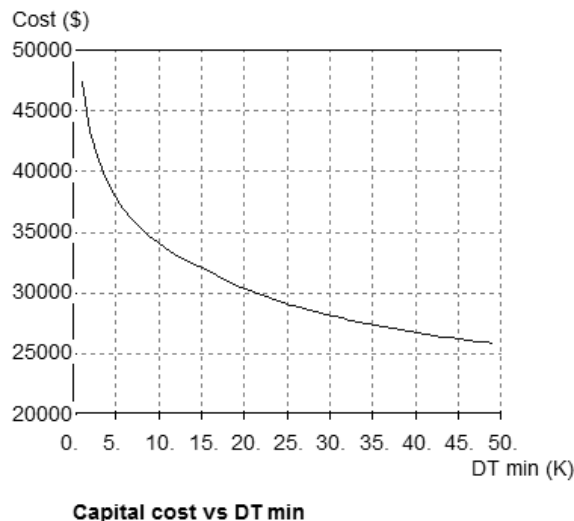


Рис. 13. Зависимость капитальных затрат от разницы температур в точке пинча

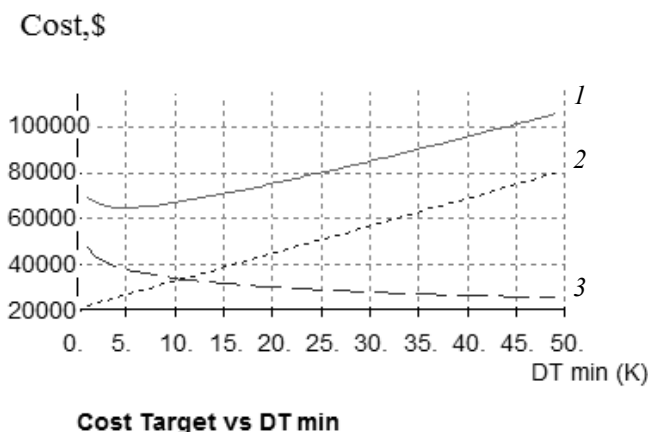


Рис. 14. Зависимость суммарных затрат от разницы температур между горячей и холодной утилитами в точке пинча:
 1 – суммарные затраты, долл. США; 2 – энергетические затраты, долл. США; 3 – капитальные затраты, долл. США

Заключение. 1. На простом примере по интеграции четырех тепловых потоков показаны основные приемы применения программы Hint Heatintegration, а также продемонстрированы основные моменты, связанные с логикой проведения пинч-анализа.

2. Интерфейс программы достаточно простой, однако существуют вкладки, с которыми работать затруднительно. К ним в первую очередь относится вид сеточной диаграммы и вкладка Heat Exchangers. К сожалению, при использовании программы не была найдена возможность округления некоторых цифр, в результате чего вид сеточной диаграммы и потоковой таблицы перегружен.

3. Данная программа хотя и относится к образовательным продуктам, но может позволить полностью справиться с сетью, состоящей из 8–10 потоков. Но даже при большем числе потоков можно без проблем построить составную диаграмму, начальную сеточную диаграмму, определить пинч, составить тепловые каскады и большую составную кривую, а также воспользоваться блоком программы, ответственной за расчет коэффициентов теплоотдачи. Построение составной энтальпийно-температурной кривой и сеточной диаграммы может оказаться полезным при ревизии тепловой сети, в случае если энергоаудит признает принципы интеграции тепловых схем по методу пинч-анализа.

Литература

1. Linnhoff B., Flower J. R. Synthesis of Heat Exchanger Networks // AIChE Journal. 1978. Vol. 24. No. 4. P. 633–642.

2. Основы интеграции тепловых процессов / Р. Смит [и др.]. Харьков: НТУ ХПИ. 2000. 458 с.
3. Агапов Д. С. Методика проведения пинч-анализа // Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета. 2013. № 32. С. 247–256.
4. Современные аналитические подходы к энергосбережению. Интегрированный подход. Пинч-анализ. Луковичная модель / В. И. Коновалов [и др.] // Вестник ТГТУ. 2008. Т. 4. № 3. С. 560–576.

References

1. Linnhoff B., Flower J. R. Synthesis of Heat Exchanger Networks. *AIChE Journal*, 1978, vol. 24, no. 4, pp. 633–642.
2. Smit R., Klemesh Y., Tovazhnyanskiy L. L., Kapustenko P. A., Ul'ev L. M. *Osnovy integratsii teplovykh protsessov* [Basics of integration of thermal processes]. Khar'kov, NTU KhPI Publ., 2000. 458 p.
3. Agapov D. S. The method of pinch analysis. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* [News of the St. Petersburg State Agrarian University], 2013, no. 32, pp. 247–256 (In Russian).
4. Konovalov V. I., Kudra T., Pakhomov A. N., Orlov A. Yu. Modern analytical approaches to energy saving. An integrated approach. Pinch analysis. Bulbous model. *Vestnik TGTU* [Proceedings of TSTU], 2008, vol. 4, no. 3, pp. 560–576 (In Russian).

Информация об авторах

Зильбергейт Марк Аронович – доктор химических наук, заведующий лабораторией технологии неорганических солей. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь). E-mail: mazi@list.ru

Шевчук Михаил Олегович – кандидат технических наук, доцент кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ddtpisticid@mail.ru

Information about the authors

Zil'bergleyt Mark Aronovich – DSc (Chemistry), Head of the Laboratory of Technology of Inorganic Salts. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mazi@list.ru

Shauchuk Mikhail Alegavich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ddtpisticid@mail.ru

Поступила 27.03.2018

УДК 678.664+678.027.7

Р. М. Долинская, Н. Р. Прокопчук

Белорусский государственный технологический университет

**РАЗРАБОТКА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ
ЛИНЕЙНОГО ПОЛИМЕРА С КОНЦЕВОЙ ИЗОЦИАНАТНОЙ ГРУППОЙ**

Полиуретановые эластомеры находят широкое практическое применение в различных областях промышленности, сельском хозяйстве и быту благодаря комплексу ценных свойств. Время на получение одного готового изделия из полиуретана в разы превышает время, которое тратится на изготовление детали из резины. В этой связи работа, посвященная разработке полиуретановых полимерных композиционных материалов, обладающих ускоренным временем отверждения, является актуальной и целесообразной.

Разработаны полиуретановые композиции на основе каучуков Adipren-L 100 и Adipren-L 167, отличающиеся разным содержанием отвердителя (12,0 и 19,0 мас. ч. отвердителя на 100 мас. ч. уретанового каучука соответственно) и использованием катализатора – адипиновой кислоты, изучены их физико-механические свойства.

Установлено, что образец, содержащий отвердитель в большем количестве обладает более высокими физико-механическими показателями. Это, вероятно, связано с удлинением полимерной цепи, так как отвердитель на основе ароматических аминов способен регулировать степень образования поперечных связей или ветвей цепей в конечном вулканизате.

Кроме того, проведенные исследования показали, что применение адипиновой кислоты в качестве катализатора в количестве 0,3 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера позволяет сократить время до извлечения отливки из формы в 2,2–2,9 раза, при этом время жизни полиуретановой композиции сокращается в 2–3 раза, время отверждения изделия при 100°C сокращается в 3,75–4 раза в зависимости от марки Adipren-L.

Проведены физико-механические испытания полимерной композиции на основе Adipren-L различных марок при использовании катализатора (адипиновой кислоты), которые показали, что твердость составляет 91–94 ед. Шор А; сопротивление раздиру – 21,2–24,1 Н/мм.

Исходя из полученных результатов исследования можно сделать вывод, что введение в полиуретановую композицию адипиновой кислоты позволяет улучшить комплекс физико-механических и эксплуатационных свойств.

Ключевые слова: уретановый каучук, скорость отверждения, поперечные связи.

R. M. Dolinskaya, N. R. Prokopchuk

Belarusian State Technological University

**DEVELOPMENT OF POLYURETHANE COMPOSITIONS BASED
ON THE LINEAR POLYMER WITH THE END OF ISOCYANATE GROUPS**

Polyurethane elastomers find wide practical application in various fields of industry, agriculture and everyday life, thanks to a set of valuable properties. Time to get one finished product made of polyurethane is several times longer than the time it takes to manufacture rubber parts. In this regard, the work devoted to the development of polyurethane polymer composite materials with accelerated curing time is relevant and expedient. Polyurethane compositions based on Adipren-L 100 and Adipren-L 167 rubbers differing in the different hardener content (12.0 parts by weight and 19.0 parts by weight of hardener per 100 parts by weight of urethane rubber, respectively) catalyst – adipic acid, their physical and mechanical properties are studied. It has been established that a sample containing a hardener in a larger quantity has higher physico-mechanical properties. This is probably due to the elongation of the polymer chain, an aromatic amine-based hardener is able to regulate the degree of cross-linking or branching of chains in the final vulcanizate. In addition, studies have shown that the use of adipic acid, as a catalyst in an amount of 0.3 parts by weight per 100 parts by weight polymer makes it possible to shorten the time before extraction of the casting from the mold by 2.2–2.9 times, while the lifetime of the polyurethane composition is reduced by 2–3 times, the curing time of the product at 100°C is reduced by 3.75–4 times depending on the brand Adipren-L. The physical and mechanical tests of a polymer composition based on Adipren-L of various grades using an adipic acid catalyst, showed that the hardness is 91 to 94 units Shore A; tear resistance – 21.2–24.1 N/mm. Based on the obtained results of the study, it can be concluded that the introduction of adipic acid into the polyurethane composition makes it possible to improve the complex of physico-mechanical and operational properties.

Key words: urethane rubber, speed of curing, cross bonds.

Введение. Полиуретаны как класс синтетических эластомеров с программируемыми свойствами широко применяются в промышленности как эффективные заменители резины – для изготовления деталей, работающих в агрессивных средах, в условиях больших знакопеременных нагрузок и температур.

Полиуретановые эластомеры находят широкое практическое применение в различных областях промышленности, сельском хозяйстве и быту благодаря комплексу ценных свойств. Рабочая температура для большинства полиуретанов – от минус 60°C до плюс 80°C, также допустим кратковременный (до 24 ч) нагрев до 120°C. Полиуретаны мало подвержены старению, имеют низкую температуру стеклования и высокую стойкость к воздействию окружающей среды, обладают устойчивостью к большинству органических растворителей, к озону и ультрафиолетовым лучам, морской воде. Прочность связи полиуретан – металл значительно выше, чем между резиной и металлом. Обладая уникальным сочетанием показателей стойкости к абразивному износу, прочности, твердости, они не лишены недостатков, к важнейшим из которых можно отнести низкую эластичность и термостойкость, сложность технологии их переработки в изделия и высокую стоимость.

Благодаря повышенной износостойкости и пониженному коэффициенту трения полиуретановые эластомеры широко используются для изготовления прокладок и уплотнений различного назначения – для статического, возвратно-поступательного действия, вращающиеся, работающие в пневматических, гидравлических системах или как простые скреперные уплотнения для плоских поверхностей и валов. Примечательно, что готовый термостатированный полиуретан может быть как мягким, так и очень твердым материалом, при этом его износостойкость не меняется. Изделия из полиуретана отлично переносят резкие атмосферные изменения, ударопрочны, долговечны в промышленной эксплуатации и обладают свойствами, которые недоступны для обычных резин.

Время на получение одного готового изделия из полиуретана в разы превышает время, которое тратится на изготовление детали из резины. Поэтому в настоящее время является актуальным наполнять полиуретановые композиции для сокращения производственного цикла.

В этой связи работа, посвященная разработке полиуретановых полимерных композиционных материалов, обладающих ускоренным временем отверждения, является актуальной и целесообразной.

Основная часть. Целью данного исследования является разработка полиуретановых композиций и изучение их свойств.

Для получения готовых изделий полиуретаны перерабатывают практически всеми существующими технологическими методами: экструзией, прессованием и литьем в свободные формы. Наиболее широкое применение в промышленности получили литьевые полиуретановые эластомеры. Литьевая технология формирования полиуретановых деталей (метод свободного литья в открытые формы) позволяет получать изделия практически любой формы и размеров, недоступных для формирования резиновых изделий.

Разработаны рецепты композиций (табл. 1), отличающиеся разным содержанием отвердителя и катализатора.

Таблица 1

Рецептуры полиуретановых композиций

Наименование ингредиентов	Композиция, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука			
	1	2	3	4
Adipren-L 100	100,0	–	100,0	–
Adipren-L 167	–	100,0	–	100,0
Соединение на основе ароматических аминов	12,0	19,0	12,0	19,0
Адипиновая кислота	–	–	0,3	0,3

Уретановый каучук Adipren – это жидкий уретановый полимер, который можно отвердить до прочного каучукоподобного вещества посредством реакции изоцианатных групп с полиаминными соединениями. При отверждении соединениями на основе ароматических аминов вулканизаты Adipren имеют твердость от 88 до 95 усл. ед. Шор А. Отвержденный каучук Adiprene обладает высоким пределом прочности при растяжении и упругостью, отличной абразивной устойчивостью, остаточной деформацией при сжатии, устойчивостью к воздействию масел, растворителей, озона, окислению и низким температурам [1].

Уретановый каучук Adipren в неотвержденной жидкой форме содержит небольшое количество свободного толуилдиизоцианата (ТДИ). Ароматические диамины являются материалами, наиболее широко используемыми для отверждения каучука Adiprene. Они реагируют с изоцианатными группами полимера с образованием линейных высокомолекулярных полиуретанов.

При отверждении диамины замещенные группы мочевины, образующиеся в цепи, обеспечивают большие силы взаимодействия, функционирующие как «поперечные шивки». Считается, что силы, обеспечивающие упрочнение, обусловлены водородными связями между молекулярными цепями. Эти связи ответственны

за прочность, характерную для каучука Adipren, отвержденного диаминами [2].

Отвердитель 4,4'-метилен-бис-(2-хлоранилин) обеспечивает для композиций на основе Adipren требуемый баланс времени жизни и скорости отверждения композиции, свойств вулканизата и общей легкости обращения. Большинство других диаминов очень быстро реагируют с Adipren, поэтому не находят широкого применения.

Исследуемый отвердитель при комнатной температуре является твердым веществом с температурой плавления в диапазоне 100–109°C. При обработке Adipren отвердитель обычно используют в виде жидкости при температуре 121°C.

Установлено [2], что время жизни, или время пребывания композиции в жидком состоянии, равно примерно 6–12 мин, в зависимости от температуры смешения. Используемое количество отвердителя оказывает незначительное влияние на время жизни смеси.

Так как данная полимерная композиция предназначена для получения стандартных изделий, то используется 95%-ная стехиометрическая концентрация отвердителя, поскольку она обеспечивает получение вулканизатов с наилучшим комплексом физико-механических свойств [3].

В табл. 2 представлены физико-механические показатели полиуретановых композиций.

Образец, содержащий отвердитель в большем количестве, обладает более высокими физико-механическими показателями. Это, вероятно, происходит в результате удлинения полимерной цепи, что согласуется с данными [4].

Известно [5], что при введении отвердителя на основе ароматического амина в структуру форполимера Adipren сначала происходит удлинение полимерной цепи с образованием мочевиных связей, а затем образование биуретовых связей и, как следствие, повышается прочность композиции.

Анализ литературы [6, 7] показал, что изменение процесса создания полиуретановой композиции возможно при введении в нее катализатора.

В работе изучено использование в композиции в качестве катализатора адипиновой кислоты (табл. 1), которая, как и другие карбоновые кислоты, вероятно, уменьшает общее время отверждения и обеспечивает возможность получения эквивалентного отверждения при температуре, более низкой, чем температуры, используемые при применении отвердителя без катализатора.

Установлено, что время жизни композиции, или рабочее время, заметно снижается при использовании адипиновой кислоты в качестве катализатора. Проведенные исследования показали, что при содержании катализатора 0,6 мас.ч на 100 мас.ч каучука (табл. 3) время жизни

составляет 60 с. Более высокие концентрации вызывают очень незначительное дополнительное снижение времени жизни или времени до извлечения отливки из формы.

Таблица 2

Физико-механические показатели полиуретановых композиций

Показатель	Композиция			
	1	2	3	4
Время жизни, мин	12	10	7	6
Плотность, кг/м ³	1100	1140	1100	1140
Условное напряжение при удлинении 100%, МПа	7,8	7,8	12,7	8,2
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	15,6	16,2	22,4	17,1
Условная прочность при растяжении, МПа	34,2	37,8	41,4	30,8
Относительное удлинение при разрыве, %	480	430	420	370
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	12	9	10	10
Сопротивление раздиру, Н/мм	20,4	22,8	23,1	21,2
Твердость Шор А, ед. Шор А	90	89	94	91
Относительная остаточная деформация сжатия (100°C×24 ч×(25±5)%), %	55	35	45	51

Нами проводилось дополнительное отверждение в течение 7 сут при температуре 24°C и 50%-ной относительной влажности. Свойства конечного вулканизата, полученного при отверждении смесей с катализатором в течение 15 мин при температуре 100°C или 60 мин при температуре 70°C, практически эквивалентны свойствам некатализированного контрольного образца, отверждавшегося в течение 60 мин при температуре 100°C. Более длительные сроки отверждения незначительно влияют на физико-механические свойства (табл. 4) при использовании дополнительного отверждения в течение 7 сут. Прочность композиций с использованием катализатора возрастает гораздо быстрее, чем прочность образцов без него, что обеспечивает более раннее извлечение из формы.

Таблица 3

Рецептуры полиуретановых композиций

Наименование ингредиентов	Композиция, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука			
	3	4	5	6
Adipren-L 100	100,0	–	100,0	–
Adipren-L 167	–	100,0	–	100,0
Соединение на основе ароматических аминов	12,0	19,0	12,0	19,0
Адипиновая кислота	0,3	0,3	0,6	0,6

Таблица 4
Физико-механические показатели
полиуретановых композиций

Показатель	Композиция			
	3	4	5	6
Время жизни, с	7	6	1,5	1
Плотность, кг/м ³	1100	1140	1100	1140
Условное напряжение при удлинении 100%, МПа	12,7	8,2	14,2	10,2
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	22,4	17,1	24,1	19,3
Условная прочность при растяжении, МПа	41,4	30,8	43,8	33,5
Относительное удлинение при разрыве, %	420	370	435	390
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	10	10	8	7
Сопrotивление раздиру, Н/мм	23,1	21,2	24,0	22,4
Твердость Шор А, ед. Шор А	94	91	95	92
Относительная остаточная деформация сжатия (100°C×24 ч×(25±5)%), %	45	51	44	49

Таким образом, для ускорения реакции между отвердителем и преполимером необходимо в композицию вводить катализатор – адипиновую кислоту. Адипиновую кислоту можно использовать для ускорения отверждения компаундов на основе Adipren-L и отвердителя при комнатной температуре. Катализированный

компаунд прочнее после отверждения в течение одного дня, чем некатализированный компаунд после 7 сут.

Заключение. Разработаны полиуретановые композиции на основе каучуков Adipren-L 100 и Adipren-L 167, отличающиеся разным содержанием отвердителя (12,0 и 19,0 мас. ч. отвердителя на 100 мас. ч. уретанового каучука соответственно), и изучены их физико-механические свойства.

Использование в композиции в качестве катализатора адипиновой кислоты уменьшает общее время отверждения и обеспечивает возможность получения эквивалентного отверждения при температуре более низкой, чем температуры, используемые при применении отвердителя без катализатора.

Проведены физико-механические испытания полимерной композиции на основе Adipren-L различных марок при использовании катализатора адипиновой кислоты, которые показали, что твердость Шор А составляет 91–94 усл. ед. Шор А, сопротивление раздиру – 21,2–24,1 Н/мм.

Исходя из полученных результатов исследования можно сделать вывод, что введение в полиуретановую композицию катализатора (адипиновой кислоты) позволяет улучшить комплекс физико-механических и эксплуатационных свойств и повысить производительность процесса за счет сокращения времени отверждения композиции.

Литература

1. Апухтина Н. П., Сотникова Э. Н. Уретановые эластомеры // Синтетический каучук / под ред. И. В. Гарманова. Л.: Химия, 1983. С. 444–470.
2. Мейер Д. А. Вулканизация уретановых эластомеров // Вулканизация эластомеров / под ред. Г. Аллигера, И. Съетауна. М.: Химия, 1967. С. 355–393.
3. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева А. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1970. 279 с.
4. Кравцов Е. И., Шуманов Л. А. Влияние химической структуры и молекулярной массы эластичных блоков на прочностные и усталостные свойства мочевиноуретановых эластомеров // Международная конференция по каучуку и резине. М., 1994. Т. 3. С. 67–74.
5. Новаков И. А., Нистратов А. В., Медведев В. П., Пыльнов Д. В., Агаева В. Б., Ламарева П. Н., Гугина С. Ю. Особенности влияния отвердителя и молекулярной массы олигобутадиеنديолов марки Krasol LBH на структуру, физико-механические и динамические свойства полиуретановых эластомеров // Каучук и резина. 2010. № 5. С. 5–9
6. Aliphatic thermoplastic polyurethanes, processes for their preparation and their use: пат. CA2292020 A1 Германия, C08L75/04/ Heidingsfeld Herbert, Hoppe Hans-Georg, Kaufhold Wolfgang, Peerlings Henricus, Schulte Bernhard; заявитель Bayer Ag. № CA 2292020, заявл. 10.12.1999, опубл. 16.06.2000, Kaufhold Publ.
7. Бартенев Г. М., Зеленов Ю. В. Физика и механика полимеров: учеб. пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1983. 391 с.

References

1. Apuhtina N. P., Sotnikova E. N. Urethane elastomers. *Sinteticheskij kauchuk* [Synthetic rubber]. Edited by I. V. Garmanova. Leningrad, Chemistry Publ., 1983, pp. 444–470 (In Russian).

2. Mejer D. A. Vulcanization of urethane elastomers. *Vulkanizacija jelastomerov* [Vulcanization of elastomers]. Edited by G. Alliger, I. Setaun. Moscow, Chemistry Publ., 1967, pp. 355–393 (In Russian).

3. Lipatov Yu. S., Kercha Yu. Yu., Sergeeva A. M. *Struktura i svojstva poliuretanov* [The structure and properties of polyurethanes]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1970. 279 p.

4. Kravtsov E. I., Shumanov L. A. Influence of the chemical structure and molecular weight of elastic blocks on the strength and fatigue properties of carbamid-urethane elastomers. *Mezhdunarodnaja konferencija po kauchuku i rezine* [International conference on rubber]. Moscow, 1994, vol. 3, pp. 67–74 (In Russian).

5. Novakov I. A., Nistratov A. V., Medvedev V. P., Pyl'nov D. V., Agaeva V. B., Lamareva P. N., Gugina S. U. Features of the influence of the curing agent and the molecular weight of oligobutadiendiols brand Krasol LBH on the structure, physic-mechanical and dynamic properties of polyurethane elastomers. *Kauchuk i rezina* [Rubber], 2010, no. 5, pp. 5–9 (In Russian).

6. Heidingsfeld Herbert, Hoppe Hans-Georg, Kaufhold Wolfgang, Peerlings Henricus, Schulte Bernhard. Aliphatic thermoplastic polyurethanes, processes for their preparation and their use: Pat. CA2292020 A1, C08L75/04/ 2000.

7. Bartenev G. M., Zelenev Yu. V. *Fizika i mekhanika polimerov* [Physics and mechanics of polymers]. Moscow, Vysshaya Shkola Publ., 1983. 391 p.

Информация об авторах

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

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: pkm@belstu.by

Information about the authors

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

Prokopchuk 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: pkm@belstu.by

Поступила 09.04.2018

УДК 678.744.32

Р. М. Долинская, Н. Р. Прокопчук

Белорусский государственный технологический университет

**ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ СТАРЕНИЯ**

Для обеспечения необходимых технологических свойств резиновых смесей и технических характеристик изделий важен правильно осуществленный выбор каучуковой основы. Этилен-пропиленовые каучуки получают все большее распространение в резиновой промышленности благодаря доступности исходного сырья для синтеза, высокому комплексу технических свойств и сравнительно небольшой стоимости резин на его основе ввиду способности принимать в себя большое количество наполнителей и мягчителей. Причем лучшие перспективы роста сохраняются за более «универсальными» тройными сополимерами.

В работе изучены свойства эластомерных композиций на основе различных марок этилен-пропиленовых каучуков, различающихся между собой типом третьего мономера, его содержанием, содержанием пропилена, молекулярно-массовым распределением (ММР), вязкостью. Проведена оценка возможности использования композиций для изготовления уплотнительных изделий, работающих при повышенных температурах в условиях статической деформации.

Установлено, что эластомерные композиции с низким содержанием третьего мономера 2-этилен-5-нонборнена (ЭНБ) и при использовании каучука с третьим мономером дициклопентадиеном (ДЦПД) уступают по уровню относительной остаточной деформации сжатия (ОДС). Это, вероятно, объясняется тем, что при сшивании макромолекул в эластомерной композиции на основе полимеров с высоким содержанием ЭНБ образуется большее количество поперечных связей.

Проведены испытания старения эластомерных композиций в агрессивных средах при температуре 125°C в течение 24 ч. Анализ полученных результатов показал, что прослеживается зависимость между содержанием и типом третьего мономера и стойкостью эластомерной композиции к воздействию тормозных жидкостей.

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что для изготовления уплотнительных изделий, эксплуатируемых при повышенных температурах и в агрессивных средах, можно предложить композицию на основе ЭПД каучука марки Keltan 6950 с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств.

Ключевые слова: этиленпропиленовый каучук, эластомерная композиция, агрессивная среда, повышенная температура.

R. M. Dolinskaya, N. R. Prokopchuk

Belarusian State Technological University

**CHANGES OF THE PROPERTIES OF ELASTOMER COMPOSITIONS
IN DIFFERENT AGINGS**

To ensure the necessary technological properties of rubber compounds and technical characteristics of products, a correctly chosen choice of rubber base is important. Ethylene-propylene rubbers are becoming increasingly common in the rubber industry due to the availability of raw materials for synthesis, a high level of technical properties and a relatively low cost of rubbers based on the ability to absorb a large number of fillers and softeners. And the best growth prospects remain for more “universal” terpolymers. The properties of elastomeric compositions based on different grades of ethylene-propylene rubbers differing in the type of the third monomer, its content, propylene content, molecular weight distribution, viscosity are studied. The possibility of using compositions for the manufacture of sealing products operating at elevated temperatures under conditions of static deformation was evaluated. It has been found that elastomeric compositions with a low content of the third monomer of 2-ethylden-5-nonbornene (ENB) and when using rubber with the third monomer dicyclopentadiene (DCPD) are inferior in relative relative compression deformation (ODS). This is probably due to the fact that when crosslinking macromolecules in an elastomeric composition based on polymers with a high ENB content, more cross-links are formed. The aging of elastomeric compositions in corrosive media at a temperature of 125°C for 24 hours was tested. The analysis of the obtained results showed that the dependence between the content and type of the third monomer, and the resistance of the elastomeric composition to the action of brake fluids, is traced. Based on the obtained results, it can be concluded that for the production of sealing products operated at elevated temperatures and in corrosive environments, it is possible to propose a composition based on EPDM rubber of the Keltan 6950 brand with an improved set of performance properties.

Key words: ethylene-propylene rubber, elastomeric composition, aggressive medium, elevated temperature properties.

Введение. Для обеспечения необходимых технологических свойств резиновых смесей и технических характеристик изделий важен правильно осуществленный выбор каучуковой основы. В зависимости от условий эксплуатации изделий применяют различные типы каучуков. Этиленпропиленовые каучуки находят широкое применение при изготовлении изделий, эксплуатирующихся в атмосферных условиях, в агрессивных средах в условиях высоких температур (до 150°C). Их используют в производстве рукавов, теплостойких конвейерных лент, формовых и неформовых деталей машин, изоляции кабелей. Этиленпропиленовые каучуки получают все большее распространение в резиновой промышленности благодаря доступности исходного сырья для синтеза, высокому комплексу технических свойств и сравнительно небольшой стоимости резин на их основе из-за способности включать в себя большое количество наполнителей и мягчителей. Причем лучшие перспективы роста объема производства сохраняются за более «универсальными» тройными сополимерами [1].

Основная часть. Целью данного исследования является оценка работоспособности резинотехнических изделий, работающих в условиях статической деформации, при повышенных температурах и в различных агрессивных средах.

Объектом исследования выбрана эластомерная композиция на основе этиленпропиленового каучука, предназначенная для изготовления уплотнительных изделий.

Уплотнительные изделия должны быть работоспособны при высоких температурах (до 150°C), устойчивы к воздействию агрессивных сред (кислот и оснований), а резиновая смесь должна обладать хорошими технологическими свойствами.

В настоящее время для изготовления некоторых уплотнительных изделий используется этиленпропиленовый каучук марки СКЭПТ-50, однако он не обеспечивает требуемого уровня физико-механических показателей. Рецепт резиновой смеси, использованный для дальнейших исследований, приведен в табл. 1.

Этиленпропилендиеновые каучуки получают сополимеризацией этилена, пропилена и третьего мономера – диена. Диен вводят для обеспечения возможности серной вулканизации каучука. Третьим мономером может быть дициклопентадиен (ДЦПД), 2-этелиден-5-нонборнен (ЭНБ), гексадиен-1,4-метилтетраинден (ГД) [2].

Для исследований выбраны различные марки этиленпропиленового каучука, отличающиеся между собой типом третьего мономера, его содержанием, содержанием пропилена, ММР, вязкостью [1].

Таблица 1

Рецепт резиновой смеси на основе этиленпропиленового каучука

Наименование ингредиентов	Мас. ч. на 100 мас. ч. каучука
Этиленпропиленовый каучук	100,00
Сера	0,50
Тиурам Д	2,50
N,N'-дитиодиморфолин	1,70
Диэтилдитиокарбамат цинка	3,00
Белила цинковые	5,00
Кислота стеариновая	2,00
Углерод технический П514	70,00
Масло индустриальное И-20А	15,00

Каучук марки СКЭПТ-50 – это каучук, получаемый сополимеризацией этилена, пропилена, дициклопентадиена, с содержанием ДЦПД 6,5%, который характеризуется медленной серной вулканизацией. По соотношению этилена и пропилена он является аморфным и содержит 60% пропилена и 40% этилена. Это каучук с широким ММР, который обеспечивает хорошие технологические свойства и невысокие технические свойства, а также высокую когезионную прочность. Каучук марки Vistalon 2504 – это сополимер этилена с пропиленом с несопряженным диеном ЭНБ, представляющим собой углеводород с двойными связями, расположенными в боковых звеньях молекул. Содержание в каучуке ЭНБ низкое – 3,8%, которое обеспечивает медленный процесс вулканизации, низкую склонность к подвулканизации, высокие эластические свойства. Содержание этилена 55,5% и пропилена 44,5%. Вязкость каучука 25 усл. ед. Муни, которая обеспечит хорошие показатели текучести, легкость в обработке.

Это каучук с широким ММР, который обеспечивает хорошие технологические свойства. Каучук марки Dutral TER4047 – полимер этиленпропиленовый с несопряженным диеном ЭНБ, со средним его содержанием 4,5%. Данное содержание обеспечивает высокие скорость и степень вулканизации. Это аморфный полимер (соотношение этилена 54% и пропилена 46%) с узким ММР и вязкостью 55 усл. ед. Муни, который характеризуется заниженными технологическими свойствами, т. е. плохой обработкой на технологическом оборудовании, но при этом хорошими техническими свойствами.

Каучук марки Keltan 2750 – сополимер этилена с пропиленом или терполимер этих двух мономеров с несопряженным диеном, представляющим собой углеводород с двойными связями, расположенными в боковых звеньях молекул.

Таблица 2

Характеристики этиленпропиленовых каучуков [3]

Марка каучука	Тип третьего мономера	Вязкость по Муни	Содержание третьего мономера, мас. %	Содержание пропилена, мас. %	ММР
Vistalon 2504	ЭНБ	25	3,8	44,5	Широкое
Dutral TER4047	ЭНБ	55	4,5	46	Узкое
СКЭПТ-50	ДЦПД	52	6,5	60	Широкое
Keltan 2750	ЭНБ	27	7,8	52	Узкое
Vistalon 8700	ЭНБ	76	8	37	Бимодальное
Keltan 6950	ЭНБ	62	9,0	52	Среднее

В качестве третьего мономера, вводимого для облегчения вулканизации в количестве 7,8%, используется этилиденнорборнен. Данное содержание обеспечивает высокую скорость и степень вулканизации, низкое накопление остаточной деформации при сжатии, уменьшение относительного удлинения, уменьшение сопротивления термическому старению, а также увеличение твердости вулканизатов на его основе. Вязкость каучука 27 усл. ед. обеспечивает хорошие литевые свойства, но узкое ММР обуславливает плохие технологические свойства.

Каучук марки Vistalon 8700 – это сополимер этилена с пропиленом и диеном ЭНБ, содержание в каучуке ЭНБ высокое – 8%, которое обеспечивает высокую скорость и степень вулканизации, низкое накопление остаточной деформации при сжатии, уменьшение относительного удлинения, уменьшение сопротивления термическому старению, а также высокую твердость вулканизатов на его основе. Вязкость каучука 76 усл. ед. Муни и соотношение этилена 63% и пропилена 37% обеспечивает высокую прочность при растяжении, высокое сопротивление раздиру, высокую степень наполняемости. Бимодальное ММР обеспечивает превосходное сочетание высоких технических и эксплуатационных характеристик с хорошей способностью к переработке на технологическом оборудовании.

Каучук марки Keltan 6950 – сополимер этилена с пропиленом и этих двух мономеров с несопряженным диеном, представляющим собой углеводород с двойными связями, расположенными в боковых звеньях молекул. В качестве третьего мономера, вводимого для облегчения вулканизации в количестве 9%, используется ЭНБ. Данное содержание обеспечивает очень высокую скорость и степень вулканизации, низкое накопление остаточной деформации при сжатии, уменьшение относительного удлинения, уменьшение сопротивления термическому старению, а также увеличение твердости вулканизатов на его основе. По соотношению этилена и пропилена он является аморфным и содержит 52% пропилена и 48% этилена. Среднее ММР данного каучука обеспечивает хорошие технологические и технические свойства.

В табл. 2 приведена характеристика исследуемых марок ЭПД каучуков.

Опытные образцы эластомерных композиций изготавливали на лабораторных вальцах ЛВ 320 160/160 при постоянном охлаждении валков, величина зазора между валками во время работы составляла 1,5–2,0 мм, температура резиновой смеси в конце смешения – $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$, фрикция вальцов 1,27. Вулканизацию проводили в гидравлическом прессе при температуре $(151 \pm 3)^\circ\text{C}$.

Физико-механические показатели образцов определяли по методикам соответствующих ГОСТов: условную прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве по [4]; твердость по Шор А по [5]. Определение стойкости резин к старению при статической деформации, сжатия проводили в соответствии с [6]. Определение стойкости резин к тепловому старению производили согласно [7]. Определение изменения объема и массы образца после воздействия агрессивных сред проводили согласно [8].

Для оценки работоспособности резинотехнических изделий, работающих при повышенных температурах в условиях статической деформации, используется показатель «относительная остаточная деформация сжатия» (ОДС).

Анализ полученных результатов показал (табл. 3), что значения ОДС зависят от степени сшивания макромолекул вулканизата, и как следует из полученных результатов, наибольшая степень сшивания наблюдается у вулканизатов на основе каучуков с высоким содержанием третьего мономера ЭНБ [9].

Таблица 3

Показатели относительной остаточной деформации сжатия

Марка каучука	Относительная остаточная деформация сжатия при температуре 125°C в течение 24 ч, %
Vistalon 2504	55
Dutral TER4047	39
СКЭПТ-50	45
Keltan 2750	38,5
Vistalon 8700	37,5
Keltan 6950	35

Нами установлено, что эластомерные композиции на базе исследуемых марок каучуков по степени уменьшения показателя ОДС

расположились в ряду: Vistalon 2504 > СКЭПТ-50 > Dutral TER 4047 > Keltan 2750 > Vistalon 8700 > Keltan 6950.

Для оценки работоспособности уплотнительных колец в тормозных жидкостях были проведены испытания образцов на основе каучуков различных марок в среде «Росдот» и «Нева» при температуре 125°C в течение 24 ч (табл. 4).

Таблица 4

Показатели изменения массы и объема после воздействия тормозных жидкостей

Марка каучука	Изменение объема после воздействия тормозных жидкостей, %		Изменение массы после воздействия тормозных жидкостей, %	
	Росдот	Нева	Росдот	Нева
Vistalon 2504	-1,7	-2,2	-2,2	-2,2
Dutral TER4047	+2,0	+1,6	-5,1	-1,6
СКЭПТ-50	-3,0	+3,0	-4,8	-1,8
Keltan 2750	-1,5	+1,0	-3,0	-2,1
Vistalon 8700	2,1	2,4	1,9	2,4
Keltan 6950	1,5	+2,0	-1,8	-2,0

На основании представленных в табл. 4 данных прослеживается зависимость между содержанием и типом третьего мономера и стойкостью эластомерной композиции к воздействию тормозных жидкостей.

Наименьшему изменению объема и массы после воздействия тормозных жидкостей «Росдот» и «Нева» подвержены вулканизаты на основе каучука марки Keltan 6950 и Vistalon 8700, что может быть связано с наибольшей степенью сшивки вулканизатов данных каучуков, так как они имеют наибольшее количество третьего мономера ЭНБ (табл. 2, 3).

Таблица 5

Изменение физико-механических показателей после старения в воздухе

Марка каучука	Изменение после старения в воздухе	
	относительного удлинения при разрыве, %	твердости, ед. IRHD
Vistalon 2504	-25	+4
Dutral TER4047	-17	+2
СКЭПТ-50	-20	+3
Keltan 2750	-13	+2
Vistalon 8700	-5	0
Keltan 6950	-10	+1

Ввиду того что уплотнительные изделия эксплуатируются при повышенных температурах, были проведены испытания образцов на основе каучуков различных марок при температуре воздуха 125°C в течение 24 ч (табл. 5). Из табл. 5 видно, что показатель «относительное удлинение при разрыве» у вулканизатов на основе исследуемых каучуков изменяется по следующему ряду: Vistalon 8700 < Keltan 6950 < Keltan 2750 < Dutral TER4047 < СКЭПТ-50 < Vistalon 2504. Показатель «твердость» изменяется по такому же ряду.

Заключение. В работе изучены свойства различных марок этиленпропилендиенового каучука, различающиеся между собой типом третьего мономера, его содержанием, содержанием пропилена, ММР, вязкостью. Для оценки предполагаемой работоспособности уплотнительных изделий, работающих при повышенных температурах в условиях статической деформации, проведены исследования относительной остаточной деформации сжатия. На основании полученных результатов установлено, что эластомерные композиции с низким содержанием третьего мономера ЭНБ и при использовании каучука с третьим мономером ДЦПД имеют более высокие значения ОДС. Это, вероятно, объясняется тем, что при сшивании макромолекул в эластомерной композиции на основе полимеров с высоким содержанием ЭНБ образуется большее количество поперечных связей.

Проведены испытания старения эластомерных композиций в агрессивных средах «Росдот» и «Нева» при температуре 125°C в течение 24 ч. Анализ полученных результатов показал, что прослеживается зависимость между содержанием и типом третьего мономера и стойкостью эластомерной композиции к воздействию тормозных жидкостей.

Изменение относительного удлинения при разрыве и твердости зависят от степени сшивания макромолекул вулканизата, а наибольшая степень сшивания наблюдается у вулканизатов на основе каучуков с высоким содержанием третьего мономера ЭНБ.

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что для изготовления уплотнительных изделий, эксплуатируемых при повышенных температурах и в агрессивных средах, можно предложить композицию на основе ЭПД каучука марки Keltan 6950 с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств.

Литература

1. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов: учеб. для вузов. М.: Издательство «Эксим», 2009. 504 с.
2. Осошник И. А., Шутилин Ю. Ф., Карманова О. В. Производство резинотехнических изделий. Воронеж: Воронеж. гос. тех. акад., 2007. 972 с.

3. Способ приготовления резиновой смеси на основе этиленпропилендиенового каучука: пат. 2574276/С1 РФ, МПК С 08 С 4/00, С 08 L 23/16, С 08 J 3/28, С 08 К 3/36, С 08 К 5/43 / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, Д. А. Провоторова, А. Е. Митченко; заявитель ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технологический университет»; заявл. 13.10.14; опубл. 10.02.16 // Freepatent [Электронный ресурс]. URL: http://www.freepatent.ru/images/img_patents/2/2574/2574276/patent-2574276.pdf (дата обращения: 10.01.2016).

4. Резина. Метод определения упруго-прочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75. Введ. 01.01.76. М.: Изд-во стандартов, 1975. 29 с.

5. Резина. Метод определения твердости по Шору А: ГОСТ 263–75. Введ. 01.01.77. М.: Изд-во стандартов, 1976. 34 с.

6. Резина. Методы испытаний на стойкость к старению при статической деформации сжатия: ГОСТ 9.029–74. Введ. 01.07.75. М.: Изд-во стандартов, 1982. 8 с.

7. Резина. Методы испытаний на стойкость к термическому старению: ГОСТ 9.024–74. Введ. 01.01.75. М.: Изд-во стандартов, 1975. С. 46.

8. Резина. Методы испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред: ГОСТ 9.030–74. Введ. 01.01.77. М.: Изд-во стандартов, 1974. 12 с.

9. Новаков, И. А., Новопольцева О. М., Кракшин М. А. Методы оценки и регулирования пластоэластических и вулканизационных свойств эластомеров и композиций на их основе. М.: Химия, 2000. 240 с.

References

1. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology of elastomeric materials]. Moscow, Eksim Publ., 2009. 504 p.

2. Ososhnik I. A., Shutilin Yu. F., Karmanova O. V. *Proizvodstvo rezinotekhnicheskikh izdeliy* [Manufacture of rubber products]. Voronezh, Voronezh. gos. tekhn. akad. Publ., 2007. 972 p.

3. Kablov V. F., Kejbal N. A., Provotorova D. A., Mitchenko A. E. *Sposob prigotovleniya rezinovoj smesi na osnove jetilenpropilendienovogo kauchuka* [Method of preparation of a rubber compound based on ethylene propylene diene rubber]. Patent RF, no. 2574276/S1, 2016.

4. GOST 270-75. Rubber. Method for determination of elastic-tensile properties. Moscow, Izd-vo standartov Publ., 1975. 29 p. (In Russian).

5. GOST 263-75. Rubber. Method for determination of hardness Shore A. Moscow, Izd-vo standartov Publ., 1976. 34 p. (In Russian).

6. GOST 9.029-74. Rubber. Test methods for resistance to ageing under static deformation of compression. Moscow, Izd-vo standartov Publ., 1982. 8 p. (In Russian).

7. GOST 9.024-74. Rubber. Test methods for thermal aging resistance. Moscow, Izd-vo standartov Publ., 1975. P. 46. (In Russian).

8. GOST 9.030-74. Rubber. Test methods for resistance to liquid aggressive media in non-stressed state. Moscow, Izd-vo standartov Publ., 1974. 12p. (In Russian).

9. Novakov, I. A., Novopol'ceva O. M., Krakshin M. A. *Metody ocenki i regulirovaniya plastojelasticheskikh i vulkanizacionnykh svoystv jelastomeroi i kompozicij na ih osnove* [Methods of evaluation and regulation of plastoelastic and vulcanization properties of elastomers and compositions based on them]. Moscow, Khimiya Publ., 2000. 240 p.

Информация об авторах

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

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: pkm@belstu.by

Information about the authors

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

Prokopchuk 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: pkm@belstu.by

Поступила 09.04.2018

УДК 621.926

П. Е. Вайтехович

Белорусский государственный технологический университет

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ САМОФУТЕРОВКИ ЛОПАСТЕЙ
УДАРНО-ЦЕНТРОБЕЖНЫХ МЕЛЬНИЦ**

Проведен анализ конструктивных и технологических параметров ударно-центробежной мельницы. Указано, что наряду с высокой эффективностью измельчения они обладают существенным недостатком, заключающимся в интенсивном абразивном износе. Отмечено, что одним из эффективных способов защиты лопастей ротора-ускорителя является самофутеровка. Она обеспечивается при залегании части измельчаемого материала на поверхности лопастей, которые при этом должны быть выполнены криволинейными. На основе уравнения относительно движения частиц по поверхности ротора получена зависимость для расчета их скорости вдоль лопастей. Установлено, что на ее величину существенное влияние оказывают инерционные силы. Они же создают давление на лопасть и, как следствие, увеличивают силу трения при движении измельчаемых частиц вдоль лопасти. Из условия равенства тангенциальной сдвигающей силы и силы трения получено выражение для расчета толщины слоя залегания материала на поверхности криволинейных лопастей. Проведен анализ его изменения в зависимости от угловой скорости, коэффициента трения и кривизны лопасти. Показано, что при определенной кривизне залегания материала на лопасти вообще не будет наблюдаться. Предложен алгоритм расчета толщины слоя самофутеровки, позволяющий определить его оптимальную величину.

Ключевые слова: ударно-центробежная мельница, лопасть, абразивный износ, самофутеровка, высота слоя, уравнение движения, инерционные силы, условия залегания материала.

P. Ye. Vaytekovich

Belarusian State Technological University

**THE DETERMINATION OF THE CONDITIONS OF SELF-LINING
OF THE BLADES OF THE CENTRIFUGAL MILLS**

The analysis of design and technological parameters of the impact centrifugal mill. It is indicated that, along with high grinding efficiency, they have a significant disadvantage, which consists in intensive abrasive wear. It is noted that one of the effective ways to protect the rotor-accelerator blades is self-balancing. It is provided by the occurrence of pieces of crushed material on the surface of the blades, which in this case needs to be made curved. On the basis of the equation of the relative motion of particles along the rotor surface, the dependence for calculating their velocity along the blades is obtained. It is found that its value is significantly influenced by inertial forces. They also create pressure on the blade, and as a result, increase the friction force when moving the crushed particles along the blade. Under the condition of equality of tangential shear force and friction force, an expression is obtained to calculate the thickness of the layer of occurrence of the material on the surface of curved blades. The analysis of its change depending on the angular velocity, coefficient of friction and curvature of the blade. It is shown that with a certain curvature of the occurrence of the material on the blades will not be observed at all. An algorithm for calculating the thickness of the self-balancing layer is proposed, which allows determining its optimal value.

Key words: impact centrifugal mill, blade, abrasive wear, self-drilling, layer height, the equation of motion, inertial forces, the conditions of occurrence of the material.

Введение. Ударно-центробежные измельчающие агрегаты в последнее время находят довольно широкое использование в различных технологических процессах, в том числе и в процессах химической технологии. Их основное преимущество – это простота конструкции и высокая эффективность измельчения. В нашей стране образовалось два центра по исследованию таких агрегатов: Белорусский государственный технологический университет и ОАО «НПО Центр». Некоторое время они развива-

лись параллельно. Университет в большей степени занимался моделированием процесса движения материала в зоне разрушения и разработкой и промышленным внедрением малогабаритных измельчителей, преимущественно для нужд сельского хозяйства [1; 2]. Деятельность ОАО «НПО Центр» имеет более практическую направленность. Его сотрудники проводят полупромышленные испытания на натуральных образцах, изготавливают и поставляют на производство крупногабаритные образцы дробилок

и мельниц [3; 4]. На определенной стадии интересы этих двух разработчиков пересеклись и начался этап совместного сотрудничества. Его результатом стало несколько публикаций по изучению движения измельчаемого материала в межлопастном пространстве ротора-ускорителя при его разных конструктивных исполнениях [5; 6]. Значения скоростей, полученных при этом, явились основным фактором для оценки как эффективности ударного измельчения, так и абразивного износа элементов конструкции, в первую очередь лопастей ротора. Высокие скорости на выходе из ротора, простота конструкции и ее защита износостойкими накладками на некоторое время дали преимущества образцам с прямыми лопастями. Но проблемы абразивного износа так до конца не были решены. В связи с этим пришлось обратиться к более ранним исследованиям [7], в которых указывалось на возможность залегания измельчаемого материала на лопастях ротора-ускорителя и обеспечения таким образом их самофутеровки. Самым главным условием для этого считалось выполнение лопастей криволинейными, например в виде участка логарифмической спирали. Авторами работы [7] был предложен метод определения толщины слоя самофутеровки, основанный на угле естественного откоса. Вот это можно считать основным недостатком работы, поскольку указанный угол применим для решения статических задач. В случае с ударно-центробежной мельницей задача в полной мере динамическая, скорости движения материала вдоль лопасти превышают 100 м/с [8]. Здесь основное влияние будут оказывать инерционные силы, которые в работе [7] не учитывались. Поэтому цель данной работы заключается в определении условий самофутеровки с учетом указанных сил.

Основная часть. При определении скорости движения материала вдоль криволинейных лопастей (рис. 1) нами [6] использовалось уравнение относительного движения:

$$ma_d = \vec{F}_{1T} + \vec{F}_{2T} + \vec{F}_e + \vec{F}_c, \quad (1)$$

где \vec{F}_{1T} и \vec{F}_{2T} – силы трения частиц по диску ротора и лопасти; \vec{F}_e и \vec{F}_c – переносная и кориолисова силы инерции.

В общем случае в полярной системе координат относительное движение частиц вдоль лопасти описывается системой из двух уравнений по координатам r и φ . Но поскольку эти координаты жестко связаны профилем лопасти, то достаточно составить одно уравнение, например для r .

С учетом того, что профиль лопасти в виде логарифмической спирали описывается уравнением $r = a^{\varphi}$, где a – параметр кривизны,

в работе [6] получили окончательное уравнение для расчета параметров движения твердых частиц вдоль такой лопасти:

$$\ddot{r} - \frac{\dot{r}^2}{r(\ln a)^2} = f_1 g \frac{r}{\sqrt{\dot{r}^2 + \left(\frac{\dot{r}}{\ln a}\right)^2}} - 2f_2 \omega \dot{r} + \omega^2 r + 2\omega \frac{\dot{r}}{\ln a}. \quad (2)$$

Условия залегания частиц существенно отличаются от описанных уравнением (2). Они характеризуется остановкой частиц в каком-то определенном месте с дальнейшим накоплением их в виде слоя. А это может произойти тогда, когда суммарная сила трения превысит движущую силу.

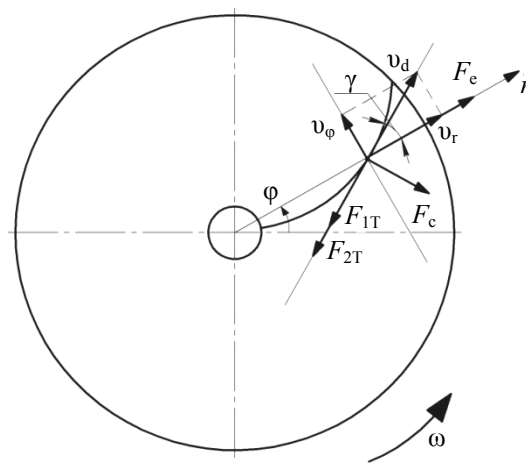


Рис. 1. Расчетная схема движения частицы материала вдоль лопасти

Исходя из уравнения (1), условие залегания запишется в виде:

$$\vec{F}_{1T} + \vec{F}_{2T} \geq \vec{F}_e + \vec{F}_c. \quad (3)$$

В проекции на направление движения и с учетом того, что $\vec{F}_c \perp \vec{v}_d$, где \vec{v}_d – относительная скорость, условие (3) трансформируется в следующее:

$$F_{1T} + F_{2T} \geq F_e \cos \alpha. \quad (4)$$

Примем самый неблагоприятный вариант для залегания частиц, когда они соприкасаются только с лопастью и не контактируют с диском. При этом $F_{1T} = 0$. Тогда уравнение еще более упростится и примет вид:

$$F_{2T} \geq F_e \cos \gamma. \quad (5)$$

Сила трения:

$$F_{2T} = f_2 N_2, \quad (6)$$

где f_2 – коэффициент трения частицы о лопасть.

Нормальная реакция:

$$N_2 = F_c + F_e \sin \gamma. \quad (7)$$

Выразив силы и тригонометричные функции через дифференциалы при $v_\phi = r\dot{\phi}$ и $v_r = \dot{r}$, получим

$$N_2 = 2m\omega\sqrt{\dot{r}^2 + (r\dot{\phi})^2} + m\omega^2 r \frac{r\dot{\phi}}{\sqrt{\dot{r}^2 + (r\dot{\phi})^2}}. \quad (8)$$

Тогда с учетом того, что все силы массовые, условие залегания (5) запишется в виде:

$$f_2 \left[2\omega\sqrt{\dot{r}^2 + (r\dot{\phi})^2} + \omega^2 r \frac{r\dot{\phi}}{\sqrt{\dot{r}^2 + (r\dot{\phi})^2}} \right] \geq \omega^2 r \frac{\dot{r}}{\sqrt{\dot{r}^2 + (r\dot{\phi})^2}}. \quad (9)$$

В этом неравенстве две переменные координаты r и ϕ . Причем во всех членах уравнения (9) они представлены в виде произведения $r\dot{\phi}$. В данном случае, как и при составлении уравнения движения (2), необходимо учитывать жесткую связь этих координат с профилем лопасти. Тогда

$$r\dot{\phi} = \frac{\dot{r}}{\ln a}. \quad (10)$$

Подставим выражение (10) в условие (9):

$$f_2 \left[2\omega\sqrt{\dot{r}^2 + \left(\frac{\dot{r}}{\ln a}\right)^2} + \omega^2 r \frac{\dot{r}}{\ln a \sqrt{\dot{r}^2 + \left(\frac{\dot{r}}{\ln a}\right)^2}} \right] \geq \omega^2 r \frac{\dot{r}}{\sqrt{\dot{r}^2 + \left(\frac{\dot{r}}{\ln a}\right)^2}}. \quad (11)$$

Проведя преобразования и упрощения, в результате получим условие залегания частиц на лопасти:

$$\dot{r} \geq \frac{\omega r \ln a (\ln a + f_2)}{2f_2 (\ln^2 a + 1)}, \quad (12)$$

где $\dot{r} = dr/dt = v_r$ – радиальная составляющая скорости движения частицы, рассчитываемая по уравнению (2) движения вдоль лопасти.

Алгоритм определения границ залегания материала на криволинейной лопасти заключался в следующем. Сначала при заданной угловой скорости ω определялась минимальная кривизна $a = a_{\min}$, при которой начинается прилипание к лопасти. Для этого задавались коэффициентом трения $f = 0,3$ (частиц по металлу) и в

двух крайних точках $r = r_0$ и $r = r_d$ проверяли условие (12). После этого уже при коэффициенте трения $f_2 = 0,7$ (частиц по слою материала) для каждого значения радиуса в диапазоне $r_0 < r < r_d$ увеличивали кривизну a и рассчитывали выполнение условия (12). Выполнение этого условия и являлось границей залегания слоя самофутеровки.

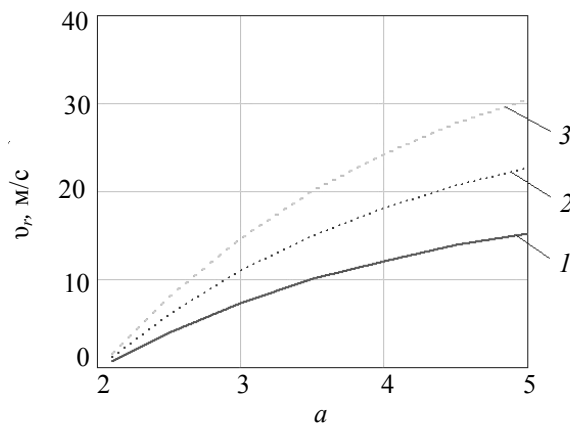


Рис. 2. Зависимость радиальной составляющей скорости $v_r = \dot{r}$ от кривизны лопасти a при $f_2 = 0,3$:
1 – $\omega = 200$ рад/с; 2 – $\omega = 300$ рад/с;
3 – $\omega = 400$ рад/с

Для реализации указанного алгоритма предварительно по уравнению (2) были рассчитаны и построены зависимости радиальной составляющей скорости $v_r = \dot{r}$ от кривизны лопасти a при различных угловых скоростях ω и коэффициенте трения $f_2 = 0,3$ (рис. 2) и $f_2 = 0,7$ (рис. 3).

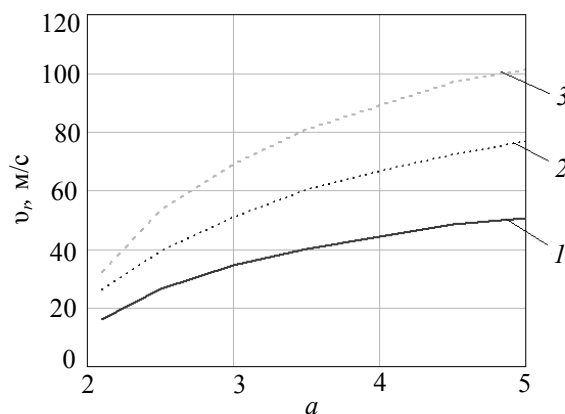


Рис. 3. Зависимость радиальной составляющей скорости $v_r = \dot{r}$ от кривизны лопасти a при $f_2 = 0,7$:
1 – $\omega = 200$ рад/с; 2 – $\omega = 300$ рад/с;
3 – $\omega = 400$ рад/с

Данные из этих графиков использовались для подстановки в левую часть неравенства (12). Результаты расчетов по определению границ залегания слоя материала на криволинейных лопастях представлены на рис. 4.

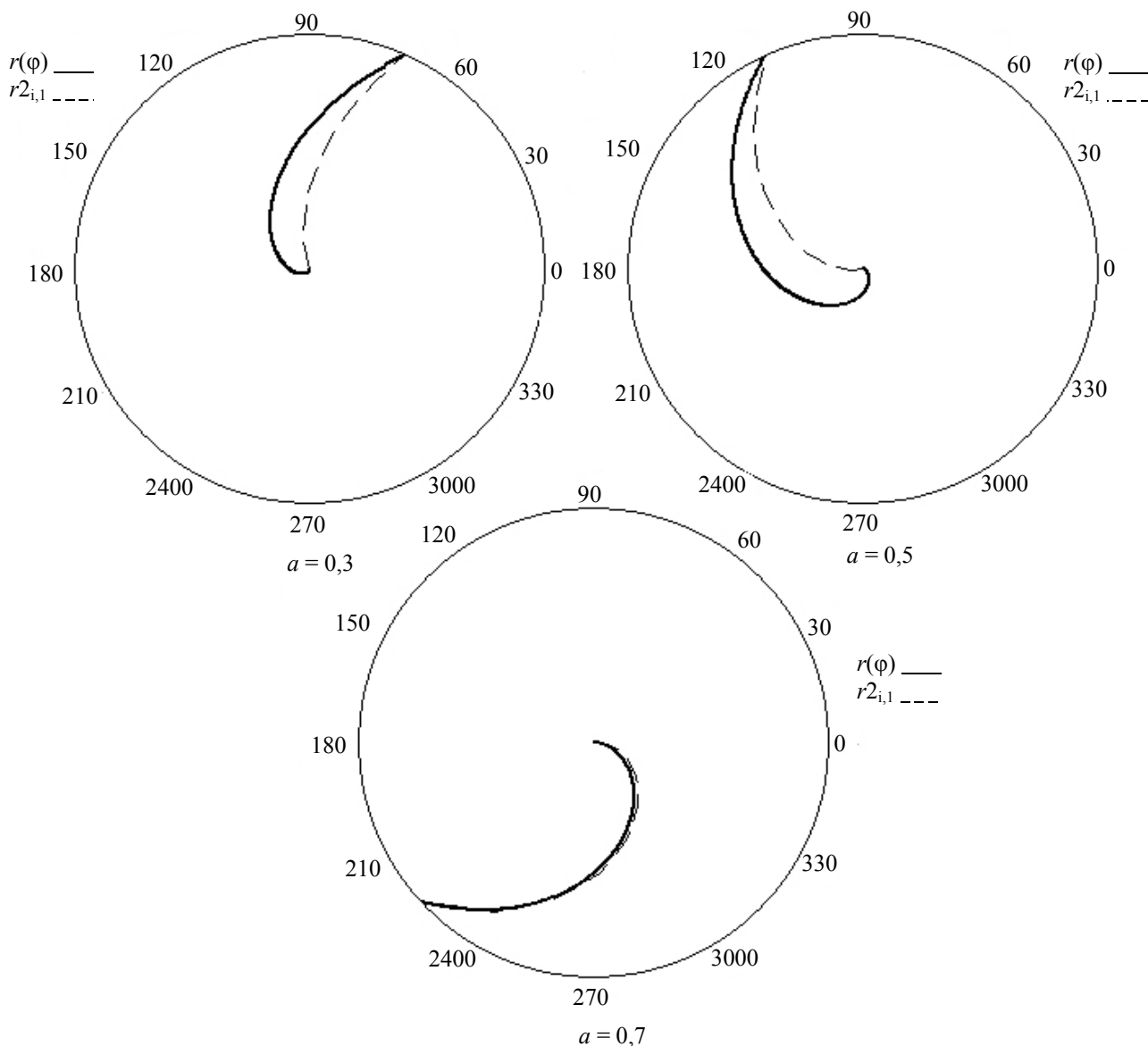


Рис. 4. Границы залегания слоя материала на криволинейных лопастях при точках $r = 250$ мм, $r_0 = 100$ мм и $\omega = 200$ рад/с

Здесь показан профиль изменения его толщины при постоянной угловой скорости ротора $\omega = 200$ с⁻¹ и разной кривизне лопастей.

Из рис. 4 видно, что при какой-то определенной кривизне наступает момент, когда частицы вообще не задерживаются на лопасти, а скользят по ней.

Заключение. В данной работе на основе анализа силовой схемы установлены условия залегания частиц измельчаемого материала на криволинейных лопастях ударно-центробежной мельницы. Эти условия определяются превышением суммарной силы трения над движущей силой.

Получена математическая зависимость для определения границ слоя самофутеровки при переменных угловой скорости, кривизне лопасти и коэффициенте трения частиц. Составлен и реализован алгоритм расчета толщины слоя. Установлено, что при определенной кривизне частицы вообще не будут задерживаться на лопасти, и слой на ней не будет образовываться. Данную работу можно считать начальным этапом в оптимизации конструктивных и скоростных параметров ротора с целью обеспечения гарантированного слоя самофутеровки.

Литература

1. Левданский Э. И., Левданский А. Э., Гребенчук П. С. Влияние конструктивных и технологических параметров роторно-центробежной мельницы на эффективность измельчения материалов // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорг. в-в. 2006. Вып. XIV. С. 5–15.

2. Гребенчук П. С., Левданский Э. И. Описание движения частиц материала в рабочей зоне ударно-центробежной мельницы // Инженер-механик. 2013. № 4. С. 41–44.
3. Бароха Э. Л., Воробьев В. В., Горобец А. В. Центробежные дробилки и мельницы ударного типа // Центробежная техника – высокие технологии: материалы 3-й Международной научно-технической конференции / ОАО «НПО Центр». Минск, 2008. С. 5–15.
4. Таболич А. В., Бондаренко С. Н. Конструкционные возможности повышения износостойкости ускорителей центробежно-ударных мельниц // Горная механика и машиностроение. 2016. № 2. С. 71–77.
5. Вайтехович П. Е., Гребенчук П. С., Таболич А. В., Верховодко А. А. Движения измельчаемого материала по поверхности ускорителя ударно-центробежной мельницы // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2015. № 7. С. 7–8.
6. Вайтехович П. Е., Гребенчук П. С., Таболич А. В. Влияние конструктивных особенностей ротора на скорость измельчаемого материала в центробежно-ударных дробилках // Горная механика и машиностроение. 2017. № 2. С. 54–63.
7. Товаров В. В., Оскаленко Г. Н. Исследование вылета частиц из лопастных роторов центробежных измельчающих машин // Труды ин-та Гипрацемент. 1962. Вып. XXIV. С. 64–91.
8. Левданский А. Э. Исследования и внедрение новых конструкций ударно-центробежных мельниц // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. № 6. С. 956–960.

References

1. Levdansky E. I., Levdansky A. E., Grebenchuk P. S. Influence of design and technological parameters of a rotor-centrifugal mill on efficiency of crushing of materials. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU]. Ser. III, Chemistry and technology of inorganic. s-s, 2006, vol. XIV, pp. 5–15 (In Russian).
2. Grebenchuk P. S., Levdansky E. I. Description of the motion of material particles in the working area of the shock-impact centrifugal mill. *Inzhener-mekhanik* [Mechanical engineer], 2013, no. 4, pp. 41–44 (In Russian).
3. Barokha E. L., Vorob'yev V. V., Gorobets A. V. Centrifugal crushers and mills impact type. *Centrobeyhnaya 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).
4. Tabolich A. V., Bondarenko S. N. Structural opportunities to improve the wear resistance of accelerators, centrifugal impact mills. *Gornaya mekhanika i mashinostroeniye* [Mining mechanics and engineering], 2016, no. 2, pp. 71–77 (In Russian).
5. Vaitekovich P. Ye., Grebenchuk P. S., Tabolic A. V., Verkhovodko A. A. Movement of the comminuted material on the surface of the accelerator shock centrifugal mill. *Khimicheskoye i neftegazovoye mashinostroenie* [Chemical and petroleum engineering], 2015, no. 7, pp. 7–8 (In Russian).
6. Vaitekovich P. Ye., Grebenchuk P. S., Tabolich A. V. Influence of design features of the rotor speed comminuted material in a centrifugal impact crusher. *Gornaya mekhanika i mashinostroeniye* [Mining mechanics and engineering], 2017, no. 2, pp. 54–63 (In Russian).
7. Tovarov V. V., Moskalenko G. N. The study of departure of the particles from the rotor blade centrifugal grinding machines. *Trudy instituta Gipratsement* [Proceedings of the Institute of Giprocement], 1962, vol. XXIV, pp. 64–91 (In Russian).
8. Levdansky A. E. Research and implementation of new designs of impact-centrifugal mills. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of applied chemistry], 2004, vol. 77, no. 6, pp. 956–960 (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

Vaytekovich 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 678.074

Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько, М. В. Журавлева, А. И. Глоба
Белорусский государственный технологический университет

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПОЛИКАПРОАМИД И КЛЕЙ-РАСПЛАВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Синтезированы бис-малеинамидокислота и бис-малеинимид на основе мета-фенилендиаминна, которые использованы для химической модификации поликапроамида. Приведены данные по исследованию термостабильности композиций поликапроамида, модифицированного имидо-содержащим соединением, а также прочностные характеристики полученных композиций. Найдены оптимальные составы ингредиентов полиамидных композиций, использованных в качестве клея-расплава. Показано, что введение бис-малеинамидокислот, промежуточных соединений синтеза бис-малеинимидов, оказывает такой же модифицирующий эффект, как и бис-малеинимид.

Методом ИК спектроскопии установлено, что в процессе химической модификации ПА-6 бис-амидокислотой протекают реакции, приводящие к увеличению молекулярной массы ПА-6, а также гомополимеризация МФБМИ. Это обусловлено способностью двойных связей в МФБМИ активироваться соседними карбонильными группами имидного цикла и раскрываться при взаимодействии с соединениями, содержащими подвижный атом водорода (амидогруппы в элементарных звеньях ПА-6). Расчет энергии активации термоокислительной деструкции полученных образцов также свидетельствует о формировании в структуре матрицы полимера поперечных сшивок за счет модифицирующей добавки. В совокупности эти процессы приводят к изменению надмолекулярной структуры ПА-6, обуславливая изменения механических, термических и адгезионных свойств полимера.

Ключевые слова: полиамид-6, бис-малеинимид, бис-малеинамидокислота, химическая модификация, клей-расплав.

N. R. Prokopchuk, E. T. Krutko, M. V. Zhuravleva, N. I. Hloba
Belarusian State Technological University

MODIFIED POLYCAPROAMIDE FOR THE HOT MELT ADHESIVE

Bis-maleamidacid and bis-maleimide has been synthesized on the basis of meta-phenylenediamine, which were used for the chemical modification of polycaproamide (PA-6). The paper contains the thermostability analysis and strength characteristics of compositions of polycaproamide modified by imido-containing compounds. The optimal content of the ingredients of the polyamide compositions for the hot melt adhesive have been found. It has been shown that the introduction of bis-maleamidacids, intermediates of the synthesis of bis-maleimides, has the same modifying effect as bis-maleimide.

According to the IR spectroscopy method during the chemical modification of PA-6 by a bis-maleamidacid, reactions leading to an increase in the molecular weight of PA-6 occur, as well as homopolymerization of the bis-maleimide. This is due to the ability of double bonds in bis-maleimide to be activated by neighboring carbonylic groups of the imide ring and to be revealed when interacting with compounds containing a mobile hydrogen atom (amido group in the elementary units of PA-6). Calculation of the activation energy of the thermooxidative destruction of the obtained samples also attests to the formation of crosslinks in the polymer matrix structure due to a modification additive. Together, these processes lead to a change in the supramolecular structure of PA-6 and change the mechanical, thermal and adhesion properties of the polymer.

Key words: polyamide-6, bis-maleimide, bis-maleinamidacid, chemical modification, hot melt adhesive.

Введение. Одним из эффективных путей целенаправленного регулирования свойств промышленно выпускаемых полиамидов является их химическая модификация полифункциональными реакционноспособными соединениями [1]. Наличие в макромолекулах полиамидов карбоксильных, амидных и аминок групп, способных взаимодействовать с полифункциона-

льными мономерными и олигомерными модификаторами, дает возможность получения материалов, обладающих свойствами сшитых полимеров с повышенными адгезионными характеристиками к различным субстратам, устойчивостью к воздействию термоокислительных и агрессивно действующих сред и др. Известно, например, что имидосодержащие

соединения, в частности N,N'-бис-малеинимиды (БМИ), являются эффективными модификаторами многих полимеров, в том числе и алифатических полиамидов [2].

Основная часть. Целью данной работы является получение и исследование композиций на основе поликапроамида (ПА-6), промышленно производимого на ОАО «Гродноазот» (г. Гродно, Республика Беларусь) (ОСТ 6-06-09-93), модифицированных промежуточным продуктом синтеза БМИ – N,N'-бис-малеамидокислотой мета-фенилендиамина (МФБМАК). Модифицирующей реагент вводился в ПА-6 в дозировках 5–10 мас. %. Выбор МФБМАК, как и ранее БМИ [3], обусловлен высокой реакционной способностью реагента, связанной с содержанием в молекулах как двойных связей, способных раскрываться при термо- или фотообработке с образованием пространственной сшитой структуры полимера, так и свободных карбоксильных групп. Последние могут реагировать с концевыми аминными и амидными фрагментами макромолекул полимера.

Синтез МФБМАК осуществляли взаимодействием мета-фенилендиамина с малеиновым ангидридом при 20–25°C путем постепенного прибавления к раствору диамина в минимальном количестве растворителя (диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид, N-метилпирролидон или их смеси) стехиометрического количества малеинового ангидрида. Для получения соответствующего бис-малеинидами проводили вторую стадию (имидазацию) бис-амидокислоты нагреванием ее в имидазирующей смеси, состоящей из уксусного ангидрида и ацетата натрия в соотношении 2,5 : 0,5 моль на моль бис-амидокислоты при 70–90°C. По окончании имидазации (примерно через 2,5 ч нагревания) МФБМИ выделяли и перекристаллизовывали из смеси этилового и *n*-пропилового спиртов, взятых в соотношении 1 : 1. Необходимо отметить, что выход промежуточного продукта (МФБМАК) на первой стадии синтеза составляет 85–90%, а конечного продукта после имидазации (МФБМИ) составляет лишь 50–60%. Температура плавления синтезированного N,N'-метафенилен-бис-малеинида составляла 203°C, что соответствовало литературным данным [4]. МФБМАК при нагревании в процессе определения температуры плавления переходит в МФБМИ и температура плавления этого соединения четко не фиксируется.

Важно отметить, что перспектива использования в качестве модифицирующего компонента поликапроамида МФБМАК вместо МФБМИ позволяет исключить из процесса синтеза МФБМИ стадию высокотратной химической

циклодегидратации (имидазации) МФБМАК, кроме того, исключаются потери продукта в процессе его превращения в бис-имида на конечной стадии синтеза, а в процессе имидазации выделяется вода, способствующая разрушению циклических структур в системе полимера.

Для исследования процессов, происходящих в системе полимер – модификатор, а также оценки полноты расходования реакционноспособных групп МФБМАК при взаимодействии с амино- и амидными функциональными группами ПА-6 в ходе формирования трехмерной структуры при нагревании образцов использовали ИК Фурье-спектрометр Nicolet 7101 (США) в диапазоне 4000–300 см⁻¹, разрешение 1 см⁻¹. Кроме того, возможность формирования межмолекулярных сшивок подтверждали методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектры ЭПР снимали с использованием модифицированного спектрометра РЭ-1306 с компьютерным обеспечением. Процесс нагревания полиамидных композиций, модифицированных МФБМАК, осуществляли в резонаторе спектрометра в интервале температур 20–250°C. Перед регистрацией спектров образцы охлаждали до комнатной температуры. В качестве внешнего стандарта использовали MnO, содержащий ионы Mn, в качестве метки – нитроксильные радикалы. Например, свидетельством более эффективного структурирования в системе полиамидных композиций, содержащих в качестве модифицирующей добавки МФБМАК, по сравнению с МФБМИ является то, что время корреляции стабильного нитроксильного радикала, вводимого в модифицированный МФБМАК ПА-6, возрастало с $23 \cdot 10^{-10}$ с (исходный немодифицированный ПА-6) до $50 \cdot 10^{-10}$ с у ПА-6, модифицированного 5 мас. % МФБМАК. Для ПА-6, модифицированного таким же количеством МФБМИ, время корреляции нитроксильного радикала составляло значительно меньший период – $40 \cdot 10^{-10}$ с.

Сравнительный анализ ИК спектров поглощения полученных в безвоздушной среде композиций ПА-6 и МФБМАК различного состава (5–10 мас. % модифицирующей добавки МФБМАК) в расплаве полимера с последующим прогревом образцов при 150–210°C показал, что для модифицированных полимерных систем наблюдается снижение оптической плотности полос поглощения в области 1647 см⁻¹, характерное для амидных групп. Вероятно, в процессе химической модификации ПА-6 бис-амидокислотой, также как и при модификации его соответствующим бис-имида, протекают реакции, приводящие к увеличению молекулярной массы ПА-6 как за счет взаимодействия карбоксильных групп бис-амидокислоты

модификатора с концевыми аминогруппами полиамида, так и за счет образования межцепных сшивок (раскрытие двойных связей образующегося в процессе термообработки при 150–200°C МФБМИ) в системе модифицированных поликапроамидных композиций. При этом не исключается и гомополимеризация МФБМИ, что обусловлено способностью двойных связей в МФБМИ активироваться соседними карбонильными группами имидного цикла и раскрываться при взаимодействии с соединениями, содержащими подвижный атом водорода (амидогруппы в элементарных звеньях ПА-6). В совокупности эти процессы приводят к изменению надмолекулярной структуры ПА-6, обуславливая изменения механических, термических и адгезионных свойств полимера [1].

В связи с этим оправдано использование в качестве модифицирующего компонента алифатических полиамидов МФБМАК и МФБМИ, тем более что МФБМИ, а соответственно и МФБМАК как его промежуточный продукт, в настоящее время вполне доступны и широко используются для получения термостойких композиционных материалов, а также для повышения адгезии корда к резиновой массе в резинотехнических производствах.

Эффективность модифицирующего действия МФБМАК в процессах термоокислительной деструкции композиций ПА-6 оценивалась на образцах трех типов: модельных модифицированных МФБМАК порошкообразных композициях, пленках, литевых образцах.

Модельные модифицированные порошкообразные композиции ПА-6 готовились с целью проведения экспресс-анализа возможного стабилизирующего действия МФБМАК на полимерную матрицу. Их получали следующим образом: гранулы нестабилизированного ПА-6 помещали в смеситель, куда подавался азот для обеспечения бескислородной среды. Температуру повышали до 240°C и включали мешалку. При непрерывном перемешивании в расплав полимера вводили расчетное количество МФБМАК. Смесь перемешивали в течение 5 мин. Затем сливали в форму и охлаждали. После отверждения образец извлекали из формы и дробили при криогенной температуре (после выдержки в течение 10 мин в среде жидкого азота при –180°C) в тонкодисперсный порошок. Исследование термостойкости осуществляли с помощью дифференциального термического и термогравиметрического анализа, проводимого на термоаналитической установке фирмы Mettler Toledo (Швейцария) в интервале температур 330–400°C. Среда испытания – воздух. Навеска образца – 200 мг, скорость нагревания в диапазоне 20–500°C – 5 град/мин. Энергия активации

термоокислительной деструкции полимера E_d рассчитывалась по методу Бройдо [3].

Лабораторные образцы полиамидных пленок толщиной 15–20 мкм отливали из растворов ПА-6 в муравьиной кислоте. Для получения растворов навеску полимера (2 г) с относительной вязкостью 2,8 (определяли в растворе концентрированной серной кислоты) растворяли при комнатной температуре в 28 мл муравьиной кислоты, после чего в раствор вводили расчетное количество МФБМАК и тщательно перемешивали. Затем на обезжиренные и высушенные стеклянные пластинки методом полива через фильеру с регулируемым зазором наносился слой пленкообразующей композиции. Стеклянные пластинки помещали строго горизонтально в вакуумный сушильный термощкаф, где при остаточном давлении 2 мм рт. ст. и температуре не выше 30°C в течение 4–5 ч удалялся растворитель. Сформированную на стеклянной подложке полиамидную пленку снимали и подвергали исследованиям.

Образцы получали также методом литья под давлением следующим образом: модификатор МФБМАК в количестве 5–10 мас. % от массы ПА-6 наносили на гранулы полимера без термостабилизатора с относительной вязкостью 2,8 методом опудривания. Опудренные гранулы засыпали через бункер в литьевую машину, где они расплавлялись. Из расплавленной массы отливали двухсторонние лопатки с рабочей частью 50×10×3 мм. Экспериментальные образцы через сутки после их изготовления помещали в термокамеру со свободной циркуляцией воздуха, где выдерживали при температуре 150°C в течение заданного времени (30–210 ч). Определения разрывной прочности образцов осуществляли методом растяжения по ГОСТ 112–80 на разрывной машине Т 2020 ДС 10 SH (Alpha Technologies UK, США) при комнатной температуре и скорости перемещения захватов 100 мм/мин. Судя по результатам измерений разрывной прочности образцов, приведенным в табл. 1, формируемая на стадии термической обработки полиамидных композиций сетчатая структура алифатического ПА-6 за счет реакционноспособных групп МФБМАК (содержание в композиции 5–10 мас. %) и функциональных групп ПА-6 предопределяет более высокие показатели термостойкости (температура термоокислительной деструкции T_d возрастает на 10–15°C) и деформационно-прочностных свойств (прочность при разрыве возрастает почти на 10 МПа у исходных модифицированных образцов, составляя 64,0–68,0 МПа) по сравнению с немодифицированным ПА-6 (59,0 МПа) и сравнима с ПА-6, модифицированным бисмалеинимидом (МФБМИ).

Таблица 1

Прочность при разрыве ПА-6 и модифицированных МФБМИ и МФБМАК образцов ПА-6 после термоокисления на воздухе при температуре 150°C в течение 30–210 ч

Материал	Прочность при разрыве, МПа, после термоокисления на воздухе в течение, ч								T_d , °C	E_d , кДж/моль
	0	30	60	90	120	150	180	210		
ПА-6	59,0	50,0	49,0	41,0	35,5	30,5	23,0	18,6	275	120
ПА-6+ 5 мас. % МФБМАК	64,0	66,5	64,0	61,4	61,0	61,5	61,0	60,0	285	135
ПА-6 + 10 мас. % МФБМАК	68,0	69,0	69,5	62,4	62,0	63,4	63,0	61,0	290	148
ПА-6 + 5 мас. % МФБМИ	63,4	64,6	63,0	62,6	62,0	62,0	61,4	60,7	287	141

Важно отметить, что МФБМАК, также как и МФБМИ, оказывает термостабилизирующее действие на полиамид-6 при различных температурно-временных экспозициях образцов полимерных композиций. Расчет энергии активации термоокислительной деструкции полученных образцов (E_d) также свидетельствует о формировании в структуре матрицы полимера поперечных сшивок за счет модифицирующих добавок МФБМАК и МФБМИ, возрастающая в зависимости от содержания модификатора МФБМАК от 135 до 148 кДж/моль.

Как видно из табл. 1, модифицированный бис-малеамидокислотой поликапроамид обладает не только улучшенными прочностными характеристиками по сравнению с исходным ПА-6, но и более высокой устойчивостью к воздействию температурно-временных полей.

Таким образом, использование в качестве модифицирующей добавки в системе алифатического ПА-6 бис-амидокислоты (МФБМАК) обеспечивает улучшение прочностных свойств и термических характеристик полимерного материала практически в тех же пределах, что и ранее использующийся для этих же целей БМИ, что явилось предпосылкой возможности использования в рецептуре клея-расплава на основе поликапроамида более доступной полифункциональной модифицирующей добавки МФБМАК.

Клеи-расплавы на полимерной основе используются для склеивания деталей из древесных материалов, тканей, бумажных пленок, предварительного крепления деталей обуви и т. д.

Известны различные клеи-расплавы на основе полиамидных смол, полученных путем сополимеризации гексаметилендиаммонийадипината с ϵ -капролактамом (смола П-54), гексаметилендиаммонийсебагинатом и ϵ -капролактамом (смола П-548), а также на основе смесей этих сополимеров. Известен клей-расплав, включающий полиамидную смолу, глицерин, фталевый ангидрид, триметилпропан [5].

Известна клеевая композиция [5], содержащая полиамидную смолу, пластификатор, стеариновую кислоту, адипиновую кислоту, продукт конденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой, канифоль, стабилизатор.

Общий недостаток используемых клеев – низкая адгезия к склеиваемым материалам. С целью получения клеев-расплавов на основе промышленно производимого в Республике Беларусь ПА-6 (поликапроамида) с повышенными адгезионными свойствами к склеиваемым элементам изделий, например кожи, используемой в производстве обуви, было проведено исследование влияния добавки 1,0–2,0 мас. % МФБМАК в клеевую рецептуру состава:

- поликапроамид (полиамид-6) – 90,0–97,0;
- терефталевая кислота – 1,0–5,0;
- модифицированная канифоль – 1,0–3,0.

Клей готовили следующим образом: в реактор при температуре 260–270°C в токе инертного газа (азота) вводили последовательно поликапроамид (полиамид-6) и терефталевую кислоту, перемешивали 10–15 мин, затем вводили МФБМАК и температуру в зоне реакции снижали до 210–220°C, затем загружали модифицированную канифоль и содержимое реактора гомогенизировали при перемешивании компонентов системы. Общее время синтеза составляло 25–30 мин.

В качестве модифицированной канифоли использовали талловую канифоль, содержащую 3–5% фумаровой кислоты.

Ток предварительно осушенного инертного газа необходим для исключения контакта расплавленной смеси компонентов с кислородом воздуха и влагой, содержащейся в воздухе, для предотвращения термоокислительной деструкции компонентов и исключения гидролитической деструкции поликапроамида.

За счет особенностей структуры МФБМАК, по-видимому, возможно более эффективное структурирование системы в процессе формирования клеевого шва, что обеспечивает увеличение его адгезионной прочности к субстратам путем образования дополнительных химических связей по сравнению с известными аналогами.

Готовый клей сливают из реактора и охлаждают (под азотной подушкой), затем измельчают. В табл. 2 представлены примеры состава ряда исследованных композиций клея-расплава и его свойства, а также клея-расплава, выбранного в качестве прототипа для сравнения.

Таблица 2

Состав и свойства клея-расплава

Состав полимерной композиции, мас. %					Предел прочности при сдвиге, МПа		Предел прочности при расслаивании, кгс/см ²		Температура размягчения, °С	
ПА-6	Терефталевая кислота	Модифицированная канифоль	Малеинимидное производное полиамина		Предлагаемый клей-расплав	Прототип	Предлагаемый клей-расплав	Прототип	Предлагаемый клей-расплав	Прототип
			МФБМАК	МФБМИ (для сравнения)						
97,0	1,0	1,0	1,0	1,0	2,9	2,7	2,1	1,9	219	220
92,5	1,0	6,0	0,5	0,5	2,5	2,3	1,2	1,1	219	220
92,5	3,0	1,0	0,5	0,5	3,4	3,0	3,1	2,8	199	200
95,0	3,0	1,0	1,0	1,0	3,6	3,1	4,0	3,6	210	210
93,50	3,0	3,0	0,5	0,5	3,8	3,3	3,9	3,4	194	195
93,0	3,0	3,0	1,0	1,0	3,9	3,7	4,5	4,1	200	200
92,0	3,0	3,0	2,0	2,0	3,3	3,2	3,9	3,6	205	205
90,0	3,0	6,0	0,5	0,5	3,0	2,9	1,9	1,6	191	190
93,5	3,0	1,0	0,5	0,5	2,6	2,4	2,4	2,2	184	185

Адгезионную прочность оценивали путем испытания склеек на расслаивание и сдвиг по известным методикам. Для приготовления клеевых соединений использовали кожу для верха обуви (ГОСТ 939–88). Испытания проводили на разрывной машине З-05. Температуру размягчения определяли методом кольца и шара по ГОСТ 11506–73.

Из данных табл. 2 видно, что предел прочности при расслаивании и предел прочности при сдвиге клевого шва у предлагаемой композиции клея-расплава для всех сравниваемых примеров несколько выше, чем у композиции прототипа, при практически одинаковых температурах размягчения.

Повышенные адгезионные характеристики изученных композиций клея-расплава обусловлены свойствами образующихся продуктов взаимодействия поликапроамида (поли-

амида-6) с терефталевой кислотой, модифицированной канифолью, МФБМАК за счет особенностей химического строения молекул МФБМАК.

Заключение. Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что для модификации полиамида-6 можно использовать промежуточный продукт синтеза бис-малеинимида – бис-малеинамидокислоту с тем же модифицирующим эффектом. Это позволяет удешевить процесс получения имидосодержащего полиамида-6 за счет снижения стоимости модификатора. Клей-расплав, полученный с использованием бис-амидокислоты вместо бис-малеинимида, может быть использован на операциях точечного склеивания шпона, монтажного крепления деталей, при облицовывании кромок мебельных щитов и т. п.

Литература

1. Выгодский Я. С. Анионная полимеризация ϵ -капролактама и его сополимеризация с ω -додекалактидом в присутствии ароматических полиимидов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2006. Т. 48. № 6. С. 885–891.
2. Биран В. В. О модифицирующем действии N,N'-бис-имидов ненасыщенных дикарбоновых кислот на алифатические полиамиды // Доклады АН БССР. 1983. Т. 27. № 8. С. 717–719.
3. Broido A., Semple A. Sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data // Polym. Sci. 1969. Part A.2. Vol. 7. No. 10. P. 1761–1773.
4. Воложин А. И., Крутько Э. Т. Синтез N,N'-бис-имидов ненасыщенных циклоалифатических дикарбоновых кислот // Весці АН БССР. Серія хімічных навук. 1974. № 1. С. 98–100.
5. Кардашов Д. А. Синтетические клеи. М.: Химия, 1976. 262 с.

References

1. Vygodskiy Ya. S. Anionic polymerization of ϵ -caprolactam and its copolymerization with ω -dodecalactam in the presence of aromatic polyimides. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [High-molecular compounds], Serie A, 2006, vol. 48, no. 6, pp. 885–891 (In Russian).
2. Biran V. V. The modifying effect of N,N'-bis-imides of unsaturated dicarboxylic acids on aliphatic polyamides. *Doklady AN BSSR* [Reports of the Academy of Sciences of the BSSR], 1983, vol. 27, no. 8, pp. 717–719 (In Russian).
3. Broido A., Semple A. Sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data. *Polym. Sci.*, 1969, Part A.2, vol. 7, no. 10, pp. 1761–1773.
4. Volozhin A. I., Krut'ko E. T. Synthesis of N,N'-bis-imides of unsaturated cycloaliphatic dicarboxylic acids. *Vestsi AN BSSR. Seryya khimichnykh navuk* [News of the Academy of Sciences of the BSSR. Chemical series], 1974, no. 1, pp. 98–100 (In Russian).
5. Kardashov D. A. *Sinteticheskie klei* [Synthetic adhesives]. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 262 p.

Информация об авторах

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

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

Журавлева Мария Викторовна – научный сотрудник кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: masha_zhur@mail.ru

Глоба Анастасия Ивановна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Orion-2308@yandex.ru

Information about the authors

Prokopchuk Nicolay 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: tnsippm@belstu.by

Krutko Elvira Tihonovna – DSc (Technology), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ela_krutko@mail.ru

Zhuravleva Mariya Viktorovna – Researcher, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: masha_zhur@mail.ru

Hloba Nastassia Ivanovna – PhD (Chemistry), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Orion-2308@yandex.ru

Поступила 15.03.2018

УДК 628.544

А. В. Дернович¹, В. А. Антонович²¹ЗАО «ДиАрКласс»²ОАО «Слонимская камвольно-прядельная фабрика»**ОБЕЗВОЖИВАНИЕ КОАГУЛИРОВАННОГО ОСАДКА
В ТЕКСТИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ МЕТОДОМ
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ЗАМОРАЖИВАНИЯ И ОТТАИВАНИЯ**

Изучено влияние последовательно выполняемых процессов замораживания и оттаивания шлама, полученного в результате коагуляции технологической воды после крашения шерсти, для обезвоживания исходного шлама, представляющего коллоидную устойчивую структуру. Определены параметры оптимального срока замораживания шлама при температуре -10°C для получения максимального влагоотделения. Выявлена зависимость скорости декантации свободной воды от времени замораживания коллоидного осадка.

Опробованная технология обезвоживания методом замораживания и оттаивания подтвердила свою высокую эффективность для выделения свободной воды в сравнении с другими методами, применяемыми для обезвоживания осадков и шламов на очистных сооружениях и технологических установках различных производств.

Ключевые слова: коагуляция, шлам, замораживание, оттаивание, влажность.

A. V. Dernovich¹, V. A. Antonovich²¹CJSC “DiArClass”²OJSC “Slonim Worsted Spinning Factory”**DEHYDRATION COAGULATED SEDIMENT
IN TEXTILE INDUSTRY
BY SEQUENTIAL FREEZING AND STEADING**

The effect of sequential processes of freezing and thawing of slurry obtained as a result of coagulation of process water after dyeing of wool for dehydration of the initial slurry, representing a colloidal lumpy structure, was studied. The parameters of the optimum time for slag freezing at a temperature of -10°C have been determined to obtain the maximum moisture release. The dependence of the decantation rate of free water on the time of freezing of the colloidal sediment is revealed.

Tested dewatering technology, the freezing and thawing method, has proven to be highly effective in isolating free water, in comparison with other methods used for dehydration of sediments and sludges in sewage treatment plants and process plants of various industries.

Keywords: coagulation, slime, freezing, thawing, humidity.

Введение. Проблема обезвоживания осадков крашенных вод, образующихся в результате крашения шерстяного и искусственного волокна, является одной из важных и одновременно труднорешаемых. Несмотря на огромное число отечественных и зарубежных разработок, данную проблему нельзя считать решенной. Поэтому поиск новых эффективных способов переработки и утилизации таких осадков является по-прежнему актуальным.

Проблема утилизации коагулированного осадка текстильного производства ОАО «Слонимская КПФ», образующегося в объеме от 0,8 до 1,0 м³ в смену (за 6 ч), сегодня требует решения. Технологическая схема очистки крашенных вод на станции очистки красильных стоков (СОКС) приведена на рис. 1.

При переходе на рыночные отношения хранение осадка на предприятии оказывается

достаточно затратным, а с учетом снижения объема производства – обременительным для предприятия, так как увеличиваются издержки предприятия, а готовая продукция предприятия из-за высокой цены становится непривлекательной и неконкурентоспособной. Образующийся в процессе очистки крашенных вод осадок с влажностью 89–97% временно складировался совместно с бытовым мусором на полигоне твердых коммунальных отходов (ТКО) ПО ЖКХ г. Слонима.

В связи с изменением требований ПО ЖКХ по захоронению отходов производства на полигоне ТКО встала острая проблема вывоза шлама на этот полигон из-за несоответствия влажности осадка требованиям. Требования по влажности осадка – не более 80%. Фактическая влажность шлама, получающегося в результате коагуляции технологической воды после окраски шерсти, составляет 93–95%.

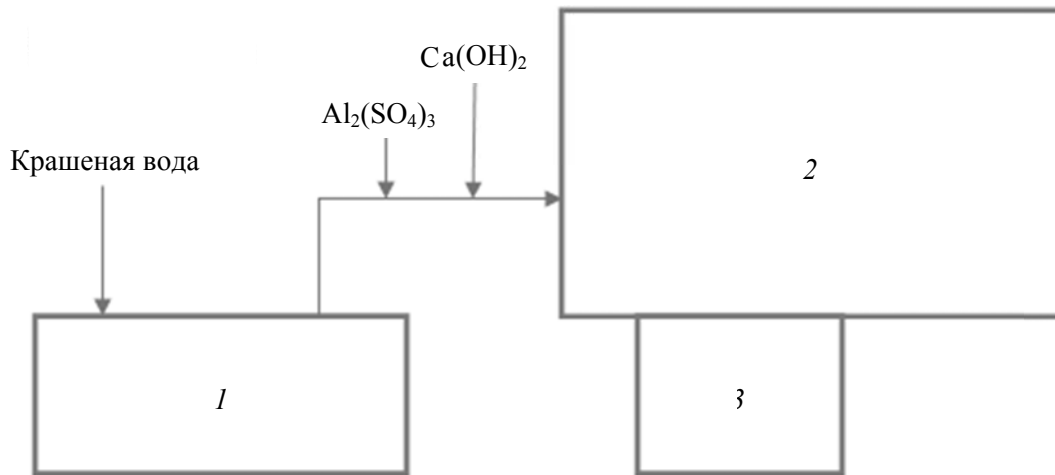


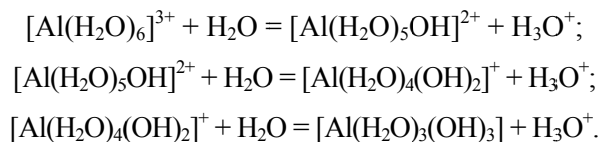
Рис. 1. Технологическая схема очистки крашенных вод на станции очистки красильных стоков:
1 – усреднитель; 2 – флокулятор; 3 – приемник шлама

В большинстве исследований и реализованных технологических установках рассматриваются методы утилизации и обезвреживания осадков красильного производства, которые условно можно разделить на группы:

- 1) химическая обработка;
- 2) смешивание с различными отходами производства и бытовым мусором с последующим захоронением на полигонах ТКО и несанкционированных полигонах и свалках.

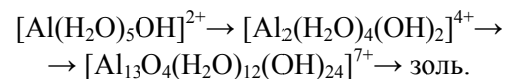
Целью работы являлась отработка технологии обезвреживания осадков крашенных вод, образующихся в результате крашения шерстяного и искусственного волокна, для достижения влажности менее 75%.

Химизм процесса образования коагулированного осадка. В качестве коагулянта в процессе очистки крашенных вод на СОКС ОАО «Слонимская КПФ» используется сульфат алюминия. Наиболее эффективно сульфат алюминия работает при pH 7,0–9,5. Для поддержания оптимального pH в очищаемый сток добавляется раствор известкового молока. Сульфат алюминия, образованный многозарядными катионами слабых оснований и анионами сильных кислот, гидролизует ступенчато по следующей схеме:



Гидратированные ионы алюминия в процессе гидролиза отдают протон от координированной молекулы воды, последовательно образуя в растворе комплексные ионы. Вследствие гидролитической полимеризации путем сочленения мономеров оксомостиками AlOА образу-

ются также полиядерные гидроксокомплексы. Вследствие гидролиза и гидролитической полимеризации ионов алюминия образуется золь продуктов гидролиза солей алюминия. Образование золя можно представить следующей схемой:



В цветной или мутной воде содержатся коллоидный гумус и минеральные взвешенные вещества, которые имеют, как правило, отрицательный заряд. Образовавшиеся в процессе гидролиза коагулянта положительно заряженные полиядерные аквагидроксокомплексы алюминия – мицеллы и более крупные шарообразные агрегаты золя, а также менее полимеризованные аквагидроксокомплексы хемосорбируются на поверхности частиц красителей очищаемой воды. При этом происходит взаимодействие с гидратной оболочкой частицы красителей и образование водородных связей и одновременно нейтрализуется заряд. В результате этого частицы взвеси покрываются плотным слоем аморфных частиц продуктов гидролиза солей алюминия. Взвешенные вещества (твердая фаза) играют роль поверхности, на которой протекают первые этапы адсорбционно-коагуляционного взаимодействия, и способствуют образованию плотных агрегированных структур. Благодаря большому количеству центров кристаллизации образующиеся частицы являются плотными. Частицы красителей, покрытые «шубой» более мелких шарообразных частиц продуктов гидролиза (гидроксидов алюминия), соединяются между собой посредством их структур с образованием огромного количества мельчайших хлопьев. Последние

агрегируют в более крупные и, достигнув определенных размеров, оседают под действием силы тяжести. При этом происходит осветление воды и образование шлама в флокуляторе. Таким образом, коагуляционный осадок очистки красильных стоков представляет собой массу, объединенную с помощью гидроокисных связей в гелеобразную пространственную структуру, содержащую значительное количество влаги, которая находится в различных формах связи с компонентами осадка, а также свободной влаги, захваченной структурой осадка [1]. В процессе коагуляции из воды извлекаются коллоидно-дисперсные частицы размером $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-7}$ см.

Основная часть. В составе осадка частицы красителей и продукты гидролиза (гидроксидов алюминия) соединяются между собой посредством взаимодействия составляющих их структур, образуя устойчивый коллоидный раствор. Отсюда следует, что для увеличения водоотдачи требуется изменить структуру твердой фазы осадка.

Для этого нами предлагается технология обезвоживания коллоидного осадка методом последовательного замораживания и оттаивания. Данный способ был нами многократно реализован в лабораторных условиях с использованием коагулированного осадка текстильного производства ОАО «Слонимская КПФ».

Первый этап исследования был связан с определением влияния времени замораживания осадка на водоотдачу. Замораживание осадка проводилось в морозильной камере при температуре -10°C , объем осадка составлял 250 мл. Время замораживания варьировалось от 1 ч до суток. Далее замороженная проба вынималась из холодильной камеры для оттаивания. Оттаивание замороженного осадка проводилось при комнатной температуре ($+20^{\circ}\text{C}$). Проба оттаявшего после заморозки осадка отфильтровывалась на бумажном фильтре «Белая лента» и определялось количество отделенной воды.

Последовательное проведение операции замораживания-оттаивания вызывает сокращение поверхности раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды и, следовательно, снижение поверхностной энергии связи и ослабление сил сцепления воды с твердыми частицами. Изменение структуры осадков приводит к количественному перераспределению форм связи влаги в сторону увеличения содержания свободной воды вследствие уменьшения общего количества связанной воды [2, 3]. Такое изменение структуры осадков позволяет добиваться более глубокого и быстрого их обезвоживания. При оттаивании осадки образуют мелкуюзернистую структуру, их влаго-

отдача повышается с увеличением времени замерзания.

Данные по результатам замораживания осадка при температуре -10°C и объем выделенной свободной воды после оттаивания образцов приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что наиболее эффективно процесс обезвоживания протекает в период с 1-го по 9-й час, поэтому дальнейшие эксперименты проводились с обезвоженными осадками, подвергшимися замораживанию в течение этого времени. Из данных табл. 1 следует, что увеличение времени замораживания свыше 8 ч при температуре -10°C нецелесообразно, так как эффективность водоотделения не возрастает. Данные табл. 1 также свидетельствуют, что технология обезвоживания методом замораживания и оттаивания эффективна для коллоидного осадка.

В процессе проведения исследований замечено, что водоотдача осадка после заморозки на стадии декантации воды проявляется поразному. Процесс отделение воды на фильтре проходил с разной скоростью. Нами выявлено, что время фильтрации зависит от времени замораживания исходного коллоидного осадка:

$$T_{\phi} = f(T_3), \quad (1)$$

где T_{ϕ} – время фильтрования оттаявшего осадка; T_3 – время замораживания исходного осадка.

Таблица 1

Изменение объема свободной воды после однократной заморозки-оттаивания осадка

Время заморозки, ч	Общий объем осадка, мл	Объем отфильтрованной воды, мл
1	250,0	38,0
2	250,0	61,0
3	250,0	72,0
4	250,0	84,0
5	250,0	97,0
6	250,0	97,0
7	250,0	97,0
8	250,0	114,0
9	250,0	114,0
10	250,0	114,0

Нами установлено, что эта зависимость – обратнопропорциональная, отсюда

$$T_{\phi} = 1 / T_3. \quad (2)$$

График изменения продолжительности фильтрования от времени заморозки представлен на рис. 2.

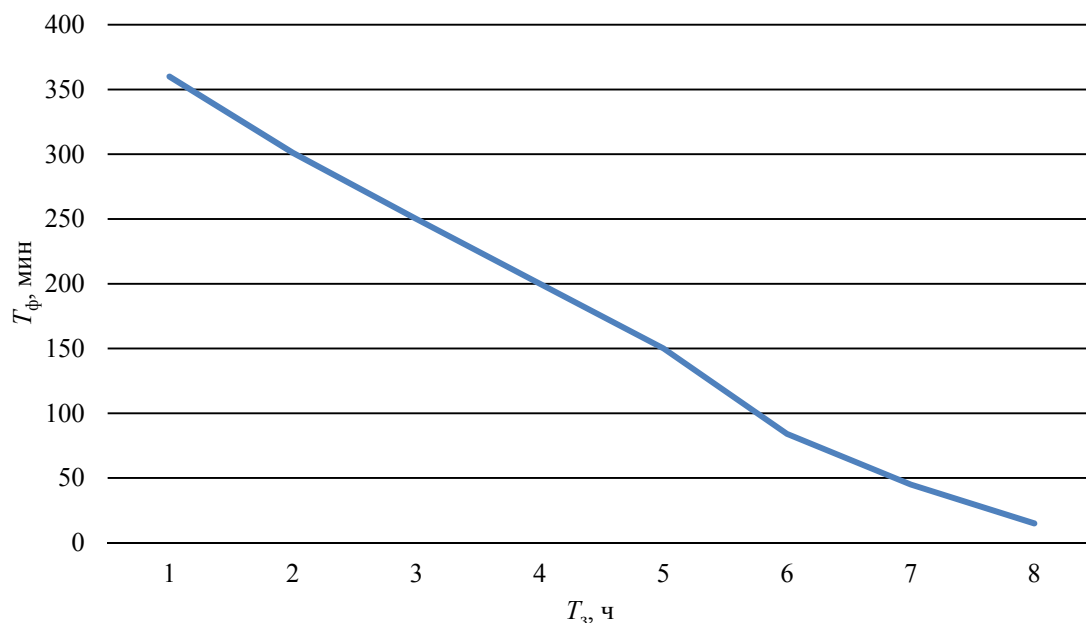


Рис. 2. Зависимость времени фильтрации от времени заморозки исходного осадка

Из рис. 2 видно, что при более длительном времени замораживания процесс фильтрации осадка после оттаивания происходит значительно быстрее, чем фильтрация осадка, подвергнутого заморозке с более коротким сроком выдерживания в морозильной камере. Это подтверждает, что структура коллоидного осадка разрушается более полно при выдерживании образца в морозильной камере до 8 ч. После длительного замораживания и последующего оттаивания частицы осадка твердой фазы становятся мельче, поэтому свободной воды выделяется больше, происходит максимальное водоотделение – обезвоживание. Оттаявший осадок имеет мелкозернистую структуру.

Таблица 2

Динамика изменения влажности обезвоженного осадка при хранении при температуре воздуха 20°C

Время замораживания обезвоженного осадка, ч	Количество суток			
	1	2	3	4
	Влажность			
1	87,72	82,72	76,22	71
2	83,94	83	83	78
3	84,11	84	82	82
4	81,36	82	81	80
5	77	80,4	78	76
6	77,93	76	76,5	73
7	75,35	78,15	77	68
8	73,7	69,8	62	61

На втором этапе работы исследовалась возможность дополнительного удаления влаги из твердой фазы осадка путем сушки в открытом бьюксе при комнатной температуре 20°C. Обезвоженный осадок после фильтрования собирался в открытый бьюкс и подвергался сушке естественным путем, выдерживался под вытяжным шкафом при комнатной температуре. Время выдерживания составляло от 1 до 4 сут. Данные по естественной сушке приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что сушка обезвоженного осадка при температуре 20°C позволяет снизить влагосодержание осадка до требований ПО ЖКХ г. Слоним – 75% и ниже, вплоть до 61%.

Заключение. Исследованы состав и структура отходов производства ОАО «Слонимская КДФ» – коллоидных осадков очистки крашенных вод. Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что технология обезвоживания коллоидного осадка текстильного производства методом замораживания-оттаивания решает проблему влагосодержания производственного отхода, направляемого на ТКО ПО ЖКХ г. Слонима.

Установлено, что длительность заморозки осадка влияет на скорость водоотделения в процессе декантации оттаявшего осадка.

Полученные данные можно использовать для проектирования технологического процесса обезвоживания коллоидного осадка текстильной промышленности методом последовательного замораживания и оттаивания.

Литература

1. Общая химическая технология / Л. С. Ещенко [и др.]. Минск: БГТУ, 2004. С. 12–15.
2. Туровский И. С. Обработка осадков сточных вод. М.: Стройиздат, 1975. С. 20–23.
3. Очистка сточных вод / С. В. Яковлев [и др.]. М.: Стройиздат, 1985. С. 263–266.

References

1. Eshchenko L. S., Sokolov M. T., Dormeshkin O. B., Kordikov V. D. *Obshchaya khimicheskaya tekhnologiya* [General chemical technology]. Minsk, BGTU Publ., 2004. Pp. 12–15.
2. Turovsky I. S. *Obrabotkaosadkov stochnykh vod* [Treatment of sewage sludge]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1975. Pp. 20–23.
3. Yakovlev S. V., Karelin Ya. A., Laskov Yu. M., Voronin Yu. V. *Ochistka stochnykh vod* [Waste-water treatment]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1985. Pp. 263–266.

Информация об авторах

Дернович Александр Владимирович – технический директор. ЗАО «ДиАрКласс» (220035, г. Минск, ул. Тимирязева, 9 Литер Ж, Республика Беларусь). E-mail: dernovichalex@mail.ru

Антонович Виктория Александровна – инженер-химик. ОАО «Слонимская камвольно-прядаильная фабрика» (231798, г. Слоним, ул. Брестская, 42, Республика Беларусь). E-mail: 9106442@mail.ru

Information about the authors

Dernovich Aleksandr Vladimirovich – technical director. CJSC “DiArClass” (9, Timeryazeva str., 220035, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dernovichalex@mail.ru

Antonovich Viktoria Alexandrovna – chemical engineer. OJSC “Slonim Worsted Spinning Factory” (42, Brestskaya str., 231798, Slonim, Republic of Belarus). E-mail: 9106442@mail.ru

Поступила 07.03.2018

УДК 674.816.3

А. А. Макеенко¹, Г. В. Наумова¹, И. А. Хмызов², Т. В. Соловьева²
¹Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси
²Белорусский государственный технологический университет

УПРОЧНЯЮЩИЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ФОРМОВАННОГО ДРЕВЕСНОГО ТОПЛИВА

В мировой и отечественной практике непрерывно расширяются объемы производства и потребления древесного формованного топлива. Оно имеет важное значение как для внутреннего рынка, так и для экспорта. В настоящее время в производстве древесного формованного топлива существует проблема разрушения пеллет при транспортировке. Для решения этой проблемы предлагается использовать модифицирующие добавки на основе побочных продуктов химической переработки торфа.

Использованы образцы твердых остатков производства гуминовых препаратов, предоставленные предприятиями, осуществляющими выпуск таких препаратов по технологиям, разработанным Институтом природопользования НАН Беларуси. Применяемые твердые остатки содержат битумы, лигнин, целлюлозу, а также гуминовые вещества.

В лабораторных условиях были изготовлены древесные топливные гранулы (пеллеты) с добавлением твердого остатка производства гуминового препарата «Гидрогумат», а также определены физико-механические показатели пеллет (плотность, предел прочности при изгибе, стойкость к истиранию).

Выявлено, что использование побочных продуктов переработки торфа в топливных гранулах (пеллетах) является перспективным направлением эффективного использования этих побочных продуктов, что обусловлено увеличением прочности формованного топлива при изгибе и стойкости к истиранию.

Ключевые слова: побочные продукты, гуминовый препарат, торф, пеллеты, виброустойчивость, прочность при изгибе, утилизация.

A. A. Makeyenko¹, G. V. Naumova¹, I. A. Khmyzov², T. V. Solov'yeva²
¹Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus
²Belarusian State Technological University

STRENGTHENING ADDITIVES FOR FORMATED WOOD FUEL

The volumes of production and consumption of wood molded fuel are continuously expanding in world and domestic practice. It is important for both the domestic market and for exports. Currently, in the production of wood-molded fuel, there is the problem of destruction of pellets during transportation. To solve this problem, it is proposed to use modifying additives based on by-products of chemical peat processing.

Samples of solid residues of production of humic preparations, provided by enterprises producing such preparations using technologies developed by the Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences, Belarus, were used. Used solid residues contain bitumen, lignin, cellulose, as well as humic substances.

In the laboratory, wood pellets were made with the addition of a solid residue of the production of the humic preparation "Hydrohumate", and also depending on the physical and mechanical parameters of pellets (density, flexural strength, abrasion resistance).

It has been revealed that the use of by-products of peat processing in fuel pellets (pellets) is a promising direction for effective use of these by-products, which is due to the increase in the strength of the molded fuel in bending and abrasion resistance.

Key words: by-products, humic preparation, peat, pellets, vibration resistance, bending strength, recycling.

Введение. В настоящее время формованное древесное топливо является достойной альтернативой традиционным видам биотоплива – дровам, топливной щепе, торфу и др. Оно обладает целым комплексом ценных свойств: достаточно высокой теплотворной способностью, однородностью размеров и формы, является

экологически чистым топливом, технологический процесс его получения сравнительно простой и максимально автоматизирован. Объемы производства и потребления формованного древесного топлива, особенно на бытовом уровне, непрерывно расширяются в мировой и в отечественной практике. Формованное

древесное топливо не только имеет важное значение для внутреннего рынка Республики Беларусь, но также занимает немалую долю в белорусском экспорте. Так, в 2016 году страны ЕС закупили для собственного потребления более 10 млн т древесных пеллет и топливных брикетов. Из Беларуси только через биржевые торги в прошлом году было экспортировано этого топлива 28,2 тыс. т [1].

В настоящее время в производстве формованного древесного топлива существует проблема, связанная с транспортной прочностью готовой продукции: из-за действия вибраций, возникающих при транспортировке, частично разрушается композиция древесного топлива. Следствием этого является потеря товарного вида и качественных характеристик продукции. Для решения данной проблемы предлагается использовать модифицирующие добавки на основе побочных продуктов химической переработки торфа.

Торф является одним из важнейших сырьевых ресурсов нашей республики, запасы которого составляют порядка 4 млрд. т. В последние годы торф рассматривается не только как источник энергии, но и как ценное сырье для переработки. Одним из направлений глубокой химической переработки торфа в нашей республике является производство гуминовых препаратов, которые используются в качестве регуляторов роста растений, консервантов силосуемых кормов, биологически активных добавок к рационам животных и минеральным удобрениям, а также применяются в лечебных целях в физиотерапии и ветеринарии [2].

Основными современными способами получения гуминовых препаратов, используемых в условиях Беларуси, являются окислительная деструкция торфа в щелочной среде, а также его последовательный кислотно-щелочной гидролиз [3]. При производстве гуминовых препаратов образуются твердые остатки, которые содержат целый комплекс органических веществ. Предварительные исследования показывают, что твердые остатки от химической переработки торфа содержат битумы, лигнин, целлюлозу, а также гуминовые вещества, хотя основное их количество переходит в жидкую фазу. В настоящее время эти остатки направляют на поля аэрации, используют при выращивании вермикультуры и в качестве добавки к компостам. Однако окончательного решения по их эффективному использованию не имеется [4].

В ближайшие годы намечается строительство в Минской области на базе торфяного месторождения «Гуршовка-Чертово» крупного комбината по глубокой химической переработ-

ке торфа, в рамках которого будет организовано расширенное промышленное производство гуминовых препаратов [5]. В связи с этим ассортимент гуминовых препаратов и гуматсодержащих удобрений будет существенно увеличиваться, что также поднимает вопрос об использовании эффективных методов утилизации образующихся отходов.

В соответствии с анализом материального баланса, изложенного в технологических регламентах, установлено, что при выпуске 1 т регулятора роста растений «Гидрогумат» расходуется около 300 кг тростниково-осокового торфа (50% влажности) и образуется 260 кг твердого остатка (80% влажности). Таким образом, в пересчете на сухое вещество торфа (150 кг) образуется 52 кг сухого твердого остатка, что свидетельствует о том, что в настоящее время 34% от прогидролизованной массы уходит в качестве побочного продукта.

Учитывая, что производство и применение гуминовых препаратов в последние годы существенно расширяется, рациональное использование побочных продуктов данных производств является важной экологической и экономической задачей.

Основная часть. В данной работе поставлена цель по выявлению возможности применения побочных продуктов химической деструкции торфа в качестве добавки к древесным формованным топливам для повышения прочности. Для исследования были отобраны образцы побочных продуктов производства гуминовых препаратов на действующих малотоннажных установках, осуществляющих выпуск таких препаратов по технологиям, разработанным Институтом природопользования НАН Беларуси.

В лабораторных условиях кафедры химической переработки древесины БГТУ были изготовлены древесные топливные гранулы (пеллеты) с добавлением твердого остатка производства гуминового препарата «Гидрогумат», а также определены физико-механические показатели пеллет (плотность, предел прочности при изгибе, стойкость к истиранию). Получение образцов проводили при следующих условиях: температура плит пресса 160°C, усилие прессования 10 т/с, время прессования 10 мин [6].

После проведения испытаний были получены следующие значения физико-механических показателей пеллет, представленные в табл. 1.

Таким образом, при внесении незначительного количества данной добавки в композицию пеллет их прочность при изгибе увеличивается на 30% по сравнению с контрольными значениями.

Таблица 1
Физико-механические показатели пеллет

Наименование показателя	Средние значения показателей	
	Пеллеты без добавки	Пеллеты с добавкой
Толщина, 10^{-2} м	1,082	1,073
Масса, 10^{-3} кг	20,5679	20,5077
Плотность, 10^3 кг/м ³	1,056	1,053
Предел прочности при изгибе, МПа	6,71	8,95

Также с помощью лабораторного вибростандарта (HAVER EML 200 digital plus) были проведены испытания гранул на стойкость к истиранию (виброустойчивость). В приборе применялся набор из шести круглых сит диаметром 200 мм, которые имеют сетчатые квадратные ячейки с размерами 5; 3; 2; 1,0; 0,5; 0,25 мм. В основании установлена чаша, собирающая пыль. Набор сит накрыт крышкой и закреплен на установочной площадке стяжными гайками. Площадка вместе с ситами приводится во вращательно-поступательное движение с одновременным встряхиванием в течение 10 мин. По окончании отсева сита разбирали, каждую фракцию взвешивали с точностью до 0,001 г. Количественное содержание фракции в навеске выражали в процентах к общей массе. Номер фракций обозначали размерами сит, между которыми она была собрана, например 2/1, 1/0,5 и т. д. Стойкость к истиранию (виброустойчивость) характеризуется содержанием фракции пыли (0,25/0) [7].

В табл. 2 представлено распределение пеллет по фракциям в процентном соотношении.

Из табл. 2 видно, что, благодаря добавлению побочных продуктов производства препарата «Гидрогумат» в композицию пеллет, за-

метно снижается доля мелких фракций, т. е. пеллеты становятся более виброустойчивыми. Так, судя по фракции пыли (0,25/0), при введении этой добавки в композицию пеллет в незначительных количествах их стойкость к истиранию увеличивается на 36%.

Таблица 2
Распределение пеллет по фракциям

Номер фракции, мм	Пеллеты без добавки, %	Пеллеты с добавкой, %
-/5 (неразрушенные)	96,53	97,79
5/3	0,03	0,00
3/2	0,08	0,04
2/1	0,59	0,40
1,0/0,5	1,04	0,73
0,5/0,25	0,97	0,65
0,25/0 (пыль)	0,75	0,44

Заключение. Использование побочных продуктов переработки торфа, содержащих гуминовые вещества и прочие органические соединения, положительно влияет на физико-химические показатели древесных композитов, в данном случае на примере топливных гранул (пеллет). Таким образом, при внесении 0,3% добавки в композицию пеллет прочность при изгибе увеличивается на 30%. Наблюдается увеличение стойкости к истиранию на 36% в сравнении с контрольными образцами.

Следовательно, применение данных побочных продуктов химической переработки торфа в топливных гранулах (пеллетах) является перспективным направлением их утилизации, что обусловлено улучшением эксплуатационных свойств формованного топлива: увеличением прочности формованного топлива при изгибе и стойкости к истиранию.

Литература

1. Жибуль Е. Экспорт древесных пеллет. В Беларуси с каждым годом становится больше потребителей пеллет [Электронный ресурс]. URL: <http://lesgazeta.by/economy/cena-voprosa/v-belarusi-s-kazhdym-godom-stanovitsja-bolshe-potrebitelej-pellet.html> (дата обращения: 09.04.2018).
2. Томсон А. Э., Наумова Г. В. Торф и продукты его переработки. Минск: Беларуская навука, 2009. 328 с.
3. Бамбалов Н. Н. Использование торфа в качестве органического сырья для химической переработки // Химия твердого топлива. 2012. № 5. С. 6–12.
4. Лиштван И. И., Терентьев А. А. Физико-химические основы технологии торфяного производства. Минск: Наука и техника, 1983. 230 с.
5. Ковалев К. Месторождения помогут остановить деградацию сельхозугодий. Белорусские ученые вместе с китайским инвестором будут развивать добычу торфа [Электронный ресурс]. URL: <https://www.sb.by/articles/mestorozhdeniya-pomogut-ostanovit-degradatsiyu-selkhozugodiy.html> (дата обращения: 29.03.2018).
6. Вавилов А. В. Пеллеты в Беларуси: производство и получение энергии: монография. Минск: Стринко, 2012. 147 с.
7. Биотопливо твердое. Определение механической прочности гранул и брикетов: СТБ EN 15210-1-2011. Введ. 01.07.2012. Минск: БелГИСС, 2011. 12 с.

References

1. Zhibul' E. *Eksport drevesnykh pellet. V Belarusi s kazhdym godom stanovitsya bol'she potrebiteley pellet* [Export of wood pellets. There are more pellet consumers every year in Belarus]. Available at: <http://lesgazeta.by/economy/cena-voprosa/v-belarusi-s-kazhdym-godom-stanovitsja-bolshe-potrebitelej-pellet.html> (accessed 09.04.2018).
2. Tomson A. E., Naumova G. V. *Torf i produkty ego pererabotki* [Peat and products of processing]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009. 328 p.
3. Bambalov N. N. Use of peat as an organic raw material for chemical processing. *Khimiya tverdogo topliva* [Chemistry of solid fuels], 2012, no. 5, pp. 6–12 (In Russian).
4. Lishtvan I. I., Terent'ev A. A. *Fiziko-khimicheskie osnovy tekhnologii torfyanogo proizvodstva* [Physical and chemical foundations of the technology of peat production]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1983. 230 p.
5. Kovalev K. *Mestorozhdeniya pomogut ostanovit' degradatsiyu sel'khozugodiy. Belorusskie uchenye vmeste s kitayskim investorom budut razvivat' dobychu torfa* [Deposits will help stop the degradation of farmland. Belarusian scientists together with the Chinese investor will develop the extraction of peat]. Available at: <http://lesgazeta.by/economy/cena-voprosa/v-belarusi-s-kazhdym-godom-stanovitsja-bolshe-potrebitelej-pellet.html> (accessed 29.03.2018).
6. Vavilov A. V. *Pellety v Belarusi: proizvodstvo i poluchenije energii: monografiya* [Pellets in Belarus: production and energy recovery: monograph]. Minsk, Strinko Publ., 2012. 147 p.
7. STB EN 15210-1-2011. Solid biofuels. Methods for the determination of mechanical durability of pellets and briquettes. Minsk, BelGISS Publ., 2011. 12 p. (In Russian).

Информация об авторах

Макеенко Александр Александрович – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории экотехнологий. Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси (220114, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 10, Республика Беларусь). E-mail: makeenko1507@mail.ru

Наумова Галина Васильевна – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории экотехнологий. Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси (220114, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 10, Республика Беларусь). E-mail: altom@ecology.basnet.by

Хмызов Игорь Анатольевич – кандидат технических наук, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: 220232008z@gmail.com

Соловьева Тамара Владимировна – доктор технических наук, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: soloueva@belstu.by

Information about the authors

Makeyenko Alexandr Alexandrovich – PhD student, Junior Researcher, the Laboratory of Ecotechnologies. Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoriny str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: makeenko1507@mail.ru

Naumova Galina Vasil'yevna – DSc (Engineering), Professor, Chief Researcher, the Laboratory of Ecotechnologies. Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoriny str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: altom@ecology.basnet.by

Khmyzov Igor' Anatol'evich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: 220230082z@gmail.com

Solov'yeva Tamara Vladimirovna – DSc (Engineering), Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: soloueva@belstu.by

Поступила 10.04.2018

УДК 678.6

Л. В. Левиев, Н. Р. Прокопчук
Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ СТЕКЛЯННЫХ ЧЕШУЕК
НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ХИМИЧЕСКИ СТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ**

Антикоррозионные защитные свойства лакокрасочных покрытий по металлу определяются не только химической стойкостью пленкообразователя, но и геометрическим размером, механическими свойствами и химической стойкостью частиц наполнителя, создающих барьер для проникновения агрессивной среды к защищаемой поверхности. Стеклообразующие чешуйки Glassflake толщиной от 80–120 нм до 5,5–9,0 мкм, длиной 74 мкм и шириной 2–3 мм вводились в эпоксипропоксидную смолу в количестве 5–30 мас. %.

Отверждение композиции осуществлялось гидроперекисью кумола в соотношении смола : отвердитель 98 : 2 мас. %. Установлено, что независимо от толщины чешуек наблюдается максимум прочности при сжатии материала покрытия при их содержании 10–20 мас. %: когда происходит диссипация напряжений, возникших при сжатии образцов. При больших концентрациях наполнителя происходит нарушение сплошности материала из-за недостатка связующего. Показано, что с уменьшением толщины чешуек прочность при сжатии снижается, так как увеличивается суммарная удельная поверхность частиц при их одном и том же содержании в материале и обедняется полимерный слой между тонкими стеклянными чешуйками. Это подтверждается корреляцией данных по прочности, содержанию гель-фракции и коэффициента сшивания композитных пленок (они ниже, как и прочность у пленок, наполненных тонкими чешуйками). Выявлено значительное увеличение шероховатости поверхности покрытий при содержании чешуек более 20 мас. % из-за их выстраивания под углом к поверхности.

Обнаружен рост твердости по Барколу с увеличением толщины чешуек, объясняемый уменьшением глубины проникновения индентора в монолитный слой послыбно расположенных чешуек. Отмечено снижение эластичности пленок при увеличении толщины стеклянных чешуек, так как толстые чешуйки разрывают полимерную матрицу в условиях деформации.

Таким образом, наиболее высокие показатели твердости по Барколу и эластичности материалов покрытий наблюдаются при использовании стеклянных чешуек с размером от 750 нм до 3,5 мкм в количестве 10–20 мас. %.

Ключевые слова: компоненты, лакокрасочные композиции, пленкообразователь, наполнители, отвердитель, прочность при сжатии, эластичность.

L. V. Leviev, N. R. Prokopchuk
Belarusian State Technological University

**INFLUENCE OF GLASS FLAKES ADDITION
ON PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES
OF CHEMICAL RESISTANT COATING**

The anticorrosive protective properties of coatings on metal are determined not only by the chemical resistance of the film former, but in many respects by the geometrical size, mechanical properties and chemical resistance of the filler particles, which create a barrier to penetration of the aggressive medium to the protected surface. Glass flakes with a thickness of 80–120 nm to 5.5–9.0 μm , a length of 74 μm and a width of 2–3 mm were introduced into the epoxy novolac vinyl ether resin in an amount of 5–30% by weight.

Curing of the composition was carried out with cumene hydroperoxide in a ratio of resin : curing agent 98 : 2% by weight. It has been established that irrespective of the thickness of the flakes, a maximum of compressive strength of the coating material is observed, with a content of 10–20% by mass: when the stresses that arise in the compression of the samples are dissipated. At high concentrations of filler, there is a disruption of the continuity of the material due to a lack of binder. It is shown that with reduction in the thickness of flakes, the compressive strength decreases, since the total specific surface area of the particles increases at the same content in the material and the polymer layer between the thin glass flakes is depleted. This is confirmed by the correlation of data on strength, content of the gel fraction and the coefficient of cross-linking of composite plaques (they are lower, like the strength of films filled with thin scales). A significant increase in the surface roughness of coatings with a flake content of more than 20% by weight because of their alignment at an angle to the surface.

Growth of Barcol hardness was observed with increasing thickness of flakes, explained by a decrease in the depth of penetration of the indenter into a monolithic layer of layered flakes. A decrease in the elasticity of films was observed with an increase in the thickness of the glass flakes, thick flakes tear the polymer matrix under deformation.

Thus, the highest values of Barcol's hardness and elasticity of coating materials are observed when using glass scales with a size of 750 nm – 3.5 μm in an amount of 10–20% by weight.

Key words: components, paint and varnish compositions, film former, fillers, hardener, compressive strength, elasticity.

Введение. В настоящее время к антикоррозионным покрытиям предъявляются достаточно высокие требования по физико-механическим свойствам, агрессивностойкости и антикоррозионным характеристикам, которые зависят от химической стойкости компонентов, сбалансированности состава лакокрасочного материала [1, 2]. В предыдущих статьях [3, 4] нами на основе анализа литературных и патентных источников аргументирован выбор эпоксиноволакивинилэфирной смолы для получения высокоэффективных антикоррозионных покрытий, а также экспериментально показано влияние стеклянных чешуек, используемых в качестве наполнителя, способствующего улучшению защитных характеристик покрытия, на процесс отверждения лакокрасочных материалов (ЛКМ) [5]. Целью исследований в данной работе было установление закономерностей влияния геометрических размеров стеклянных чешуек и их содержания на физико-механические свойства покрытий.

Для получения защитного покрытия использовались следующие ингредиенты. В качестве олимерного связующего выбрана эпоксиноволакивинилэфирная смола производства компании Ashland [6], получаемая взаимодействием Бисфенола А и метакриловой кислоты (рис. 1). Поскольку антикоррозионные защитные свойства покрытий по металлу определяются не только химической стойкостью пленкообразователя, но и агрессивностойкостью и механическими свойствами наполнителя, создающего барьер для проницаемости агрессивной среды к защищаемой поверхности, нами изучено влияние их содержания в составе ЛКМ на физико-механические свойства покрытий.

Основным назначением разрабатываемых покрытий является защита внутренних и внешних поверхностей емкостей хранения агрессивных сред средней и высокой концентрации, трубопроводов, а также систем водоподготовки и водоочистки, эксплуатируемых внутри закрытых помещений, защита металлических конструкций от воздействия промышленных сред химических и нефтехимических предприятий.

Нами в смолу вводились стеклянные чешуйки производства компании Glassflake LTD [7]. 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. Характеристики чешуек приведены в табл. 1.

Для получения покрытий и их испытаний использовалась двухупаковочная система – пленкообразователь и отвердитель. Получение полимерных композитов осуществлялось при соотношении смола : отвердитель равном 98 : 2 мас. %. Отвердитель представлял собой продукт компании Akzo Nobel – 90%-ный раствор гидропероксида кумола (содержание активного кислорода – 9,14–9,46%, плотность при 20°C – 1,06 г/см³, динамическая вязкость – 10,9 мПа·с) в ароматическом растворителе [8].

Активным (полимеризационноспособным) разбавителем композиций являлся стирол по ГОСТ 10003–90 [9].

Смешивание, гомогенизация и диспергирование компонентов для проведения испытаний осуществлялось 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.

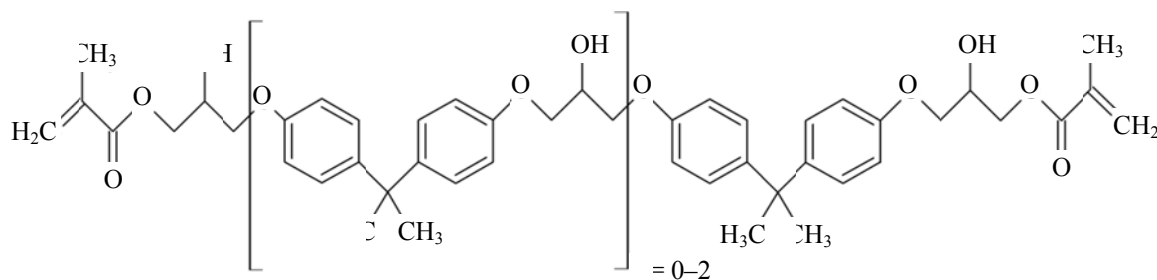


Рис. 1. Структурная формула эпоксиноволакивинилэфирной смолы

Таблица 1
Шифр и геометрические размеры
использованных стеклянных чешуек

Шифр чешуек	Толщина чешуек	Средняя длина частиц	Средняя ширина частиц, мм
C1	80–120 нм	74 мкм	2–3 мм
C2	200–300 нм		
C3	450–650 нм		
C4	750–900 нм		
C5	0,9–1,3 мкм		
C6	1,3–2,3 мкм		
C7	2,3–3,5 мкм		
C8	3,5–5,5 мкм		
C9	5,5–9,0 мкм		

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

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.

Коэффициент сшивания γ , представляющий собой число сшитых мономерных звеньев, приходящихся на одну молекулу, определялся для олигомеров с наиболее вероятным молекулярно-массовым распределением сшиваемых макромолекул M_w/M_n по уравнению:

$$\gamma = 1/(S + \sqrt{S}), \quad (1)$$

где S – содержание золь-фракции, мас. доли.

Содержания гель- и золь-фракции определялось путем экстрагирования образцов в кипящем толуоле с помощью аппарата Сохлета [10].

Шероховатость поверхности образцов определялась методом сканирующей зондовой микроскопии с помощью прибора SPM Solver P47 [11].

Прочность при сжатии определялась по BS 6319 (часть 2) [12]. Образцами являлись сформованные свободные пленки толщиной (500 ± 5) мкм.

Твердость с помощью твердомера Баркола определялась по BS 2782 (часть 10): метод 1001 [13]. Образцами для испытаний являлись стальные пластины, подготовленные до степени Sa2.5, на которые наносилось одностороннее покрытие толщиной (500 ± 5) мкм.

Эластичность пленок (трехточечный метод) определялась по BS 2782 (часть 10): метод 1005 [14]. Условия испытания: 118°C при

1,05 кг. Образцами являлись сформованные свободные пленки толщиной (500 ± 5) мкм.

Основная часть. С учетом того, что антикоррозионные покрытия могут испытывать воздействие статических и динамических нагрузок, представлялось актуальным выявить значения показателей механических свойств для пространственно сшитых материалов покрытий.

В табл. 2 показано влияние содержания чешуек различных толщин на прочность при сжатии материалов покрытий. Отмечено, что независимо от дисперсности чешуек на кривых зависимости наблюдается максимум в области 10–20 мас. %. Это позволяет судить о том, что при данных концентрациях наполнителя создаются благоприятные условия для эффективной диссипации напряжений, возникающих при сжатии образцов.

Таблица 2
Зависимость прочности
при сжатии материала покрытия от содержания
и толщины стеклянных чешуек

Содержание чешуек, мас. %	Шифр чешуек								
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
Прочность при сжатии, МПа									
0	77,1	77,1	77,1	77,1	77,1	77,1	77,1	77,1	77,1
5	77,5	78	78	78,3	78,4	78,5	78,3	78	78,3
10	78,3	78,8	79,5	81,1	81,4	81,5	81,2	81	80,8
15	78,3	79,1	79,9	82	82,1	82,3	82,1	81,9	81,8
20	78	78,5	79,2	79,5	79,8	80,1	79,8	79,6	79,3
25	75	75,7	76,3	76,7	76,9	77,2	77	76,8	76,6
30	73	73,7	74,5	74,8	75,1	75,3	75	74,8	74,5

При этом прочность при сжатии для материалов, полученных при содержании стеклянных наполнителей более 20 мас. % имеет меньшее значение, чем для материалов, полученных в отсутствие чешуек. Снижение прочности при превышении содержания свыше 20 мас. % свидетельствует о концентрационном насыщении композиций наполнителем. По-видимому, при этих условиях происходит нарушение сплошности полимерной матрицы из-за недостатка связующего. Обнаружена нетривиальная зависимость предела прочности при сжатии от дисперсности чешуек. Полимеры, наполненные высокодисперсными чешуйками с шифрами C1–C3, характеризуются меньшими прочностными характеристиками, чем материалы, полученные в присутствии наполнителей с большим размером частиц. Вместе с тем для материалов с C4–C7 отмечается рост прочности относительно полимеров с C1–C3, а затем спад для композитов, наполненных C7–C9.

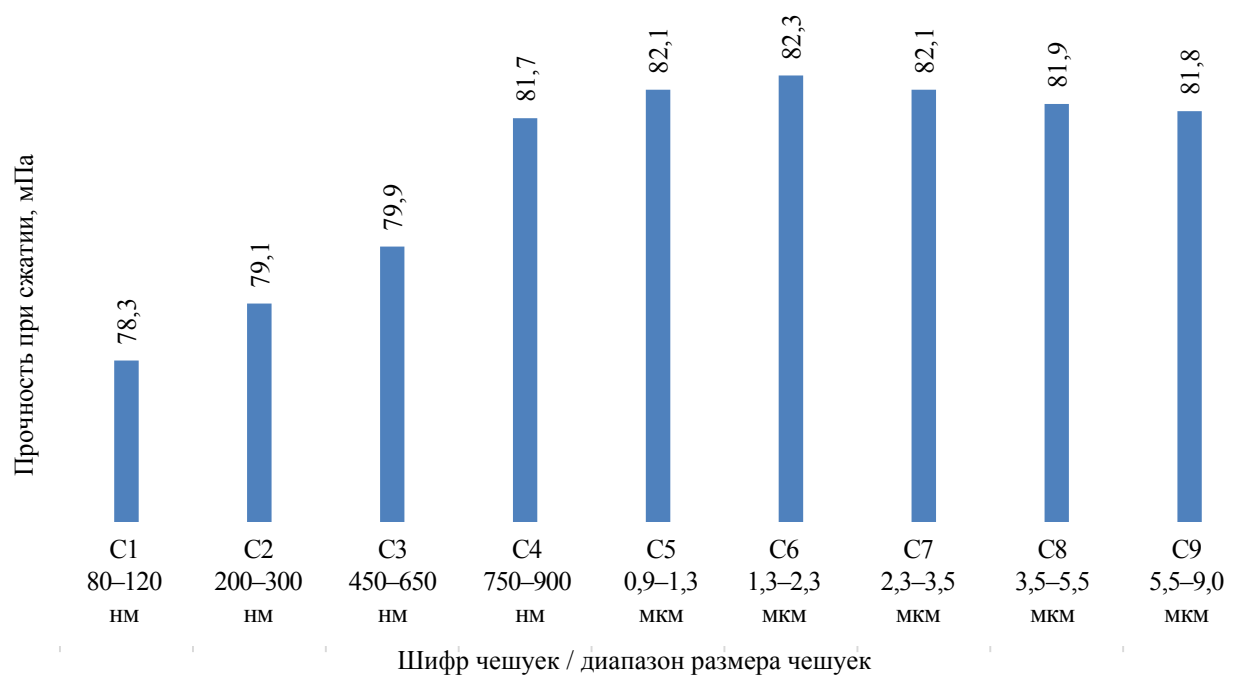


Рис. 2. Зависимость прочности при сжатии материала покрытия от размера стеклянных чешуек (содержание чешуек 15 мас. % – оптимум по содержанию)

Сравнение значений прочности при сжатии в зависимости от размера частиц наполнителя позволило выявить, что с уменьшением толщины чешуек наблюдается снижение прочности с прохождением через максимум для материалов с чешуйками С4–С7.

Данный эффект можно объяснить увеличением суммарной удельной поверхности наполнителя с повышением дисперсности, что приводит к обеднению полимерного слоя на поверхности стеклянных чешуек. Кроме того, исследуемые композиции включают усиливающий высокодисперсный наполнитель – поверхностно-модифицированный технический углерод, на поверхности которого имеются реакционноспособные двойные углеродные связи – гидроксильные и карбоксильные группы, способные взаимодействовать с реакционными центрами связующего. Это, в свою очередь, приво-

дит к конкурентному взаимодействию между упомянутыми группами и связями технического углерода и преимущественно силанольными группами стеклянных чешуек по отношению к функциональным группам связующего. В пользу предположения об обеднении полимерного слоя на поверхности наполнителей, входящих в состав композиций, происходящем при увеличении дисперсности и содержании стеклянных наполнителей, говорит корреляция данных по прочности, содержанию гель-фракции и коэффициенту сшивания композитов (см. табл. 2, 3).

Максимум значений гель-фракции и коэффициента сшивания наблюдается для материалов, содержащих чешуйки С4–С7.

Увеличение содержания чешуек свыше 15 мас. % приводит к снижению гель-фракции и коэффициента сшивания, что коррелирует с изменением прочности при сжатии (см. табл. 2, 4).

Таблица 3

Влияние толщины частиц стеклянных наполнителей на содержание золь-, гель-фракции и коэффициент сшивания (содержание чешуек 15 мас. %)

Показатель	Толщина частиц								
	80–120 нм	200–300 нм	450–650 нм	750–900 нм	0,9–1,3 мкм	1,3–2,3 мкм	2,3–3,5 мкм	3,5–5,5 мкм	5,5–9,0 мкм
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
Содержание гель-фракции, %	88	90	94	96	97	97	96	95	94
Содержание золь-фракции, %	12	10	6	4	3	3	4	5	6
Коэффициент сшивания	2,14	2,40	3,28	4,17	4,92	4,92	4,17	3,65	3,28

Таблица 4

**Влияние количества частиц стеклянных наполнителей шифра С6 на содержание золь-,
гель-фракции и коэффициент сшивания (содержание чешуек 15 мас. %)**

Показатель	Содержание чешуек, мас. %						
	0	5	10	15	20	25	30
Содержание гель-фракции, %	94	95	96	97	95	90	88
Содержание золь-фракции, %	6	5	4	3	5	10	12
Коэффициент сшивания	3,28	3,65	4,17	4,92	3,65	2,40	2,14

Таблица 5

**Влияние толщины и количества чешуек на параметры,
характеризующие шероховатость поверхности**

Содержание чешуек, мас. %	Максимальная высота пиков, нм			Шероховатость поверхности по пяти максимальным высотам и впадинам (10 точек), нм		
	Размер чешуек					
	С1	С6	С9	С1	С6	С9
	80–120 нм	1,3–2,3 мкм	5,5–9,0 мкм	80–120 нм	1,3–2,3 мкм	5,5–9,0 мкм
0	27	27	27	18	18	18
5	43	40	29	21	20	15
10	57	42	33	32	22	19
15	80	46	38	43	25	23
20	94	52	44	52	27	25
25	105	65	57	56	34	29
30	116	70	63	105	37	33

Таблица 6

Влияние толщины и количества чешуек на твердость и эластичность композитных покрытий

Содержание чешуек, мас. %	Твердость по Барколу, усл. ед.			Эластичность, град.		
	Размер чешуек					
	С1	С6	С9	С1	С6	С9
	80–120 нм	1,3–2,3 мкм	1,3–2,3 мкм	80–120 нм	1,3–2,3 мкм	1,3–2,3 мкм
0	43	43	43	125	125	125
5	45	45	46	125	123	120
10	50	52	55	123	120	117
15	51	55	58	121	118	115
20	52	57	60	117	115	110
25	50	55	58	93	100	95
30	48	53	56	87	95	90

Снижение коэффициента сшивания (характеризующего количество мономерных звеньев, приходящихся на один узел разветвления полимерной сетки) при превышении содержания чешуек свыше 15 мас. % свидетельствует также о концентрационном насыщении композиций наполнителем. Анализ влияния содержания стеклянных наполнителей на шероховатость поверхности композитов (образцы были получены свободнотельным методом), выполненный с помощью зондовой микроскопии (СЗМ-метод), позволил установить значительное увеличение шероховатости полимерных материалов при содержании чешуек более 20 мас. % (см. табл. 5).

На микрофотографиях среза (оптическая микроскопия) таких образцов обнаружено, что

чешуйки выстраиваются под углом к поверхности, тогда как для композитов, изготовленных при концентрации стеклянных наполнителей менее 20 мас. % преимущественно ориентируются параллельно поверхности. Как видно из табл. 6, при превышении содержания чешуек свыше 15–20 мас. % наблюдается снижение твердости, по-видимому, связанное с разрывлением полимерной матрицы вследствие превышения предельной концентрации наполнителей для данных систем.

При этом, например, если для композитов с чешуйками шифра С1 до концентрации 10–20 мас. % отмечалось меньшее снижение эластичности по сравнению со значениями данного показателя для материалов с чешуйками

больших размеров С9, то при концентрации наполнителей шифров С1 и С9 свыше 20 мас. % наблюдается обратная зависимость. Это позволяет обнаружить некоторую корреляцию эффектов, выявленных для прочностных и деформационных свойств композитов.

Заключение. Таким образом, установлены закономерности влияния стеклянных чешуек на физико-механические свойства материала покрытий. Показано влияние толщины чешуек и

их содержания на свойства композитов, обнаружено, что наиболее высокие показатели твердости, прочности при сжатии и эластичности наблюдаются при использовании чешуек с размерами от 750 нм до 3,5 мкм в количестве 10–20 мас. %. Обоснована взаимосвязь между эффектами повышения и снижения физико-механических показателей в зависимости от дисперсности и концентрационного диапазона стеклянных наполнителей.

Литература

1. Брок Т., Гротэклаус М., Мишке П. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. М.: ООО «Пейнт-Медиа», 2007. 548 с.
2. Фрейтаг В., Стойе Д. Краски, покрытия и растворители. СПб.: Профессия, 2007. 528 с.
3. Прокопчук Н. Р., Левиев Л. В. Антикоррозионные полимерные химстойкие покрытия на основе эпоксидных олигомеров (обзор) // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 201. № 1. С. 43–49.
4. Левиев Л. В., Прокопчук Н. Р. Антикоррозионные покрытия повышенной химстойкости // Труды БГТУ. 2015. № 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 134–138.
5. Левиев Л. В., Прокопчук Н. Р. Влияние стеклянных чешуек на реологию и отверждение композиций на основе эпоксиноволакивинилэфирной смолы // Труды БГТУ. Серия 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2018. № 1. С. 9–16.
6. Сайт компании производителя связующего Ashland. URL: <http://www.ashland.com/> (дата обращения: 01.02.2018).
7. Сайт компании производителя стеклянных чешуек Glassflake. URL: <http://www.glassflake.com> (дата обращения: 01.02.2018).
8. Сайт компании производителя отвердителя AkzoNobel. URL: <http://www.akzonobel-polymerchemicals.com/> (дата обращения: 01.02.2018).
9. Стирол. Технические условия (с Изменениями № 1, 2): ГОСТ 10003–90. Введ. 30.06.1991. М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 2015. 21 с.
10. Никитин Л. Н., Меринов И. Г., Саид-Галиев Э. Е. Применение формул зависимости коэффициента сшивания для случая произвольной полидисперсности полимера в статистической теории сеток // Механика композиционных материалов. 1990. № 3. С. 553–556.
11. Приборы и методы зондовой микроскопии: учеб. пособие / Е. Г. Дедкова [и др.] М.: МФТИ, 2011. 160 с.
12. BS 6319-2-1983. Testing of resin and polymer/cement compositions for use in construction. Method for measurement of compressive strength. BSI Publ., 1983. 4 p.
13. BS 2782-10.1001:1977. Methods of testing plastics. Glass reinforced plastics. Measurement of hardness by means of a Barcol impressor. BSI Publ., 1977. 10 p.
14. BS 2782-10.1005:1977. Methods of testing plastics. Glass reinforced plastics. Determination of flexural properties. Three point method. BSI Publ., 1977. 10 p.

References

1. Brok T., Groteklaus M., Mischke P. *Evropeyskoe rukovodstvo po lakokrasochnym materialam i pokrytiyam* [European coatings handbook]. Moscow, Paint-Media Publ., 2007. 548 p.
2. Freytag V., Stoye D. *Kraski, pokrytiya i rastvoriteli* [Paints, coatings and solvents]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2007. 528 p.
3. 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).
4. Leviev L. V., Prokopchuk N. R. High chemical resistant anticorrosive coatings. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4, Chemistry, organic substances technology and biotechnology, pp. 134–138 (In Russian).
5. Leviev L. V., Prokopchuk N. R. Influence of glass flakes addition on epoxy novolac vinyl ether resin compositions rheology and curing. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], Issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2018, no. 1, pp. 9–16 (In Russian).

6. Website of the manufacturer of the binder Ashland. Available at: <http://www.ashland.com/> (accessed 02.01.2018).
7. Website of the manufacturer of glass flakes Glassflake. Available at: <http://www.glassflake.com> (accessed 02.01.2018).
8. Website of the manufacturer of the hardener AkzoNobel. 2018. Available at: <http://www.akzonobel-polymerchemicals.com/> (accessed 02.01.2018).
9. GOST 10003-90. Styrene. Specifications. Moscow, Standartinform Publ, 2015. 21 p.
10. Nikitin L. N., Merinov I. G., Said-Galiev E. E. Application of the formulas for the dependence of the cross-link coefficient for the case of arbitrary polydispersity of a polymer in the statistical theory of grids. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov* [Mechanics of composite materials], 1990, no. 3, pp. 553–556 (In Russian).
11. Dedkova E. G., Chuprik A. A., Bobrinetskii I. I., Nevolin V. K. *Pribory i metody zondovoy mikroskopii. Uchebnoe posobie* [Instruments and methods of probe microscopy. Textbook]. Moscow, MIPT Publ., 2001. 160 p.
12. BS 6319-2-1983. Testing of resin and polymer/cement compositions for use in construction. Method for measurement of compressive strength. BSI Publ., 1983. 4 p.
13. BS 2782-10.1001:1977. Methods of testing plastics. Glass reinforced plastics. Measurement of hardness by means of a Barcol impressor BSI Publ., 1977. 10 p.
14. BS 2782-10.1005:1977. Methods of testing plastics. Glass reinforced plastics. Determination of flexural properties. Three point method. BSI Publ., 1977. 10 p.

Информация об авторах

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

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

Information about the authors

Leviev Lev Vladimirovich – PhD 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 12.04.2018

УДК 678.6

Л. В. Левиев, Н. Р. Прокопчук

Белорусский государственный технологический университет

**ЛАКОКРАСОЧНЫЕ КОМПОЗИЦИИ
ДЛЯ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ**

Обоснован выбор компонентов и разработаны составы лакокрасочных композиций для химически стойких покрытий. В качестве олигомерной матрицы использовалась эпоксиноволакинолэфирная смола. Отверждение композиций осуществлялось гидропероксидом кумола в присутствии ускорителя – октоата кобальта и инициатора – N, N'-диметиланилина. Антикоррозионными наполнителями служили стеклянные чешуйки Glassflake; чешуйчатый кристаллический графит ГС-4; диоксид титана рутильной формы; технический углерод Evonik. Реологической добавкой являлся микронизированный гидрофобный диоксид кремния. Установлено, что из всех чешуйчатых наполнителей наименьшую проницаемость композитных пленок к воде и растворам H_2SO_4 и NaOH обеспечивают стеклянные чешуйки толщиной 0,75–3,50 мкм. Выявлено, что максимальные защитные свойства покрытий по стали достигаются при трехслойном покрытии поверхности с толщиной каждого слоя 500 мкм. Доказана возможность эффективной защиты от коррозии стальных поверхностей в средах кислот, растворов солей, нефтепродуктов.

Ключевые слова: компоненты, лакокрасочные композиции, пленкообразователь, наполнители, отвердитель, химическая стойкость.

L. V. Leviev, N. R. Prokopchuk

Belarusian State Technological University

CHEMICAL RESISTANT COATING COMPOSITIONS

The choice of components has been substantiated. Compositions of paint and varnish for chemically resistant coatings have been developed. As an oligomeric matrix, an epoxy-novolacvinylether resin was used. Curing of the compositions was carried out with cumene hydroperoxide in the presence of an accelerator – cobalt octoate and an initiator – N, N'-dimethylaniline. As anti-corrosive additive components were used: glass flakes Glassflake; flake crystalline graph GS-4; rutile titanium dioxide; carbon black Evonik. As rheological additive micronized hydrophobic silicon dioxide was used. It was established that of all the flake fillers, glass flakes of 0.75–3.5 μm thickness provide the least permeability of composite films to water and H_2SO_4 and NaOH solutions. It was found that the maximum protective properties of coatings on steel are achieved with a three-layer coating of a surface with a thickness of each layer of 500 μm . The possibility of effective protection against corrosion of steel surfaces in acid media, salt solutions, oil products is proved.

Key words: epoxy-novolacvinylether resin, coating compositions, filming agent, pigment extender, hardener, chemical resistance.

Введение. К защитным покрытиям стальных поверхностей от коррозии предъявляется ряд требований [1, 2]: высокая химическая стойкость к агрессивным средам компонентов лакокрасочных композиций; низкая проницаемость отвержденных на металле покрытий, обеспечиваемая чешуйчатыми частицами наполнителей, создающих барьеры для проникновения к металлу молекул окружающей среды; высокая адгезия покрытий к металлу, препятствующая проникновению химически активных веществ под покрытие, к защищаемой поверхности.

Ранее нами на основе анализа литературных и патентных данных обоснован выбор эпоксиноволакинолэфирной смолы в качестве пленкообразователя лакокрасочных композиций для химически стойких покрытий [3, 4]. Позже [5]

было изучено влияние стеклянных чешуек различной толщины на реологию и процесс отверждения создаваемых композиций.

Цель настоящей работы – определить наполнители, обеспечивающие наименьшую проницаемость агрессивных сред через покрытие; изучить стойкость созданных композитов в широком диапазоне агрессивных сред, в интервале температур 20–90°C.

Методическая часть. Для разработки лакокрасочных композиций использовались следующие компоненты.

Связующее – эпоксиноволакинолэфирная смола, получаемая компанией ASHLAND взаимодействием Бисфенола А и метакриловой кислоты [6] и имеющая следующую молекулярную структуру (рис. 1).

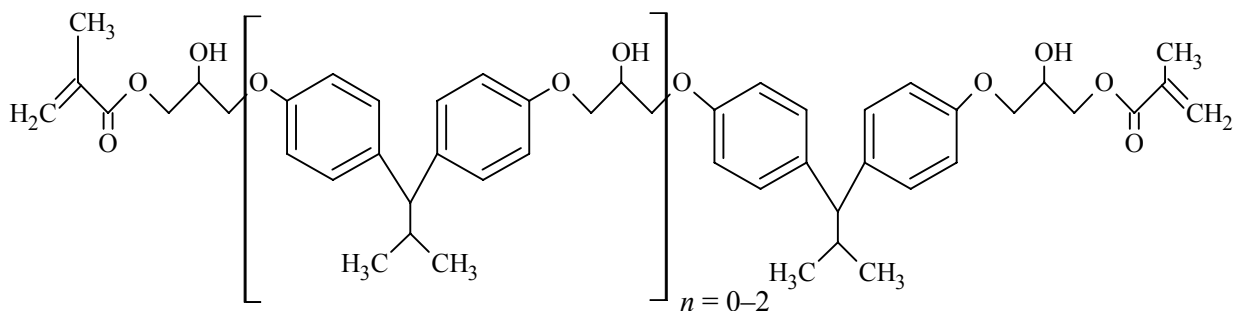


Рис. 1. Молекулярная структура эпоксиноволаквинилэфирной смолы

Наполнители: стеклянные чешуйки производства компании Glassflake [7], имеющие состав: 64,6% SiO₂; 4,1% Al₂O₃ · Fe₂O₃; 13,4% CaO; 3,3% MgO; 9,6% Na₂O · K₂O; 4,7% B₂O₃; 0,9% BaO. Шифр и геометрические размеры чешуек представлены в табл. 1.

Таблица 1
Характеристики использованных
стеклянных чешуек

Шифр чешуек	Толщина чешуек	Средняя длина частиц, мкм
C1	80–120 нм	74
C2	200–300 нм	
C3	450–650 нм	
C4	750–900 нм	
C5	0,9–1,3 мкм	
C6	1,3–2,3 мкм	
C7	2,3–3,5 мкм	
C8	3,5–5,5 мкм	
C9	5,5–9,0 мкм	

Алюмосиликатная слюда – MICA производства компании Gunpatroy Private Limited [8] со свойствами: средняя длина частиц – 47 мкм; средняя их толщина – 7,2 нм; плотность – 2,82 г/см³; pH водной вытяжки – 6,9; твердость по Моосу – 2,5; содержание воды – 0,5%.

Диоксид титана рутильной формы производства компании Du Pont [9] с характеристиками: 90% TiO₂; 3,3% Al₂O₃; 5,5% аморфного SiO₂; плотность – 3,9 г/см³; pH водной суспензии – 7,2; средний размер частиц – 0,5 мкм; маслосмолность – 18,7 г/100 г пигмента.

Технический углерод производства компании Evonik [10] с характеристиками: плотность – 2,15 г/см³; содержание пигмента – 23% мас.; содержание летучих – 40,8% мас.

Реологическая добавка – продукт компании Cabot Corporation – микронезированный пирогенный оксид кремния, обработанный диметилсилоксановой жидкостью, чрезвычайно гидрофобный, химически стойкий. Имеет следующие характеристики: средний размер частиц – 0,25 мкм; плотность 2,2 г/см³; удельная поверхность 115 м²/г.

Промоутер адгезии силановой природы, продукт компании DOW – винилбензилэтилендиаминпропилтриметоксисилана монохлорид [12].

Пеногаситель и деаэрактор – продукт компании ВУК [13] – раствор полимеров, не содержащих силикона, с характеристиками: плотность – 0,88 г/мл; показатель преломления – 1,507; содержание нелетучих – 38% мас.

Активный (полимеризационноспособный) разбавитель – стирол по ГОСТ 10003–90.

Отвердитель – продукт компании Akzo-Nobel [14] – 90%-ный раствор в ароматическом растворителе гидропероксида кумола (плотность 1,06 г/см³; динамическая вязкость 10,9 мПа·с).

Ускорители отверждения – сиккатив октоат кобальта и инициатор *N, N*'-диметиланилин [15].

Комбинацией выбранных компонентов нами был оптимизирован базовый состав лакокрасочной композиции.

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.

Коэффициент сшивания γ , представляющий собой число сшитых мономерных звеньев, приходящихся на одну молекулу, определялся для олигомеров с наиболее вероятным молекулярно-массовым распределением сшиваемых макромолекул с M_w/M_n по уравнению

$$\gamma = 1 / (S + \sqrt{S}), \quad (1)$$

где S – содержание золь-фракции.

Содержание гель- и золь-фракции определялось путем экстрагирования образцов в кипящем толуоле с помощью аппарата Сокулета [16].

Прочность при сжатии определялась по BS 6319 Часть 2 [17]. Образцами являлись сформованные свободные пленки толщиной (500 ± 5) мкм.

Паропроницаемость определялась по ГОСТ 25898–83 и ASTM E96 [18, 19]. Определение сопротивления паропроницанию лакокрасочных покрытий проводили на 6 образцах диаметром 100 мм. Сопротивление паропроницанию слоя лакокрасочного покрытия R , $\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па} / \text{мг}$, рассчитывали по формуле

$$R = R_2 - R_1, \quad (2)$$

где R_1 – сопротивление паропроницанию образца материала без лакокрасочного покрытия, $\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па} / \text{мг}$; R_2 – суммарное сопротивление паропроницанию образца материала и нанесенного на него слоя лакокрасочного покрытия, $\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па} / \text{мг}$.

Стойкость к статическому воздействию жидкостью определялась по ГОСТ 9.40380 [20]. Образцами для испытания являлись окрашенные пластины из листовой стали марки 08кп по ГОСТ 16523–97 [21], размером 70×150 мм и толщиной 0,5–1,0 мм, толщина лакокрасочного покрытия (500 ± 5) мкм. Перед испытаниями покрытие выдерживали при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $(65 \pm 5)\%$ в течение 5 сут. Затем образцы выдерживались в агрессивных средах. Коэффициент диффузии определялся по уравнению

$$D = 0,0494(\tau_0 / \delta^2), \quad (3)$$

где τ_0 – время, за которое произошло увеличение массы образца до $M_{\text{max}} / 2$, с; M_{max} – масса испытуемого образца при установившемся сорбционном равновесии, г; δ – толщина образца, см.

Коэффициент сорбции вычислялся как

$$S = M_p / M_{\text{max}}, \quad (4)$$

где $M_p = M_{\text{max}} - M$; M – масса испытуемого образца до первого погружения его в агрессивную среду.

Коэффициент проницаемости рассчитывался как

$$P = D \cdot S. \quad (5)$$

Исследование защитных свойств покрытий проводилось при помощи емкостно-омического метода с помощью измерителя импеданса LCR-819 фирмы Instek по ГОСТ 9.083–78 [22].

Экспериментальная часть. С учетом того, что антикоррозионные покрытия могут испытывать воздействие статических и динамических нагрузок, представлялось актуальным выявить значения показателей упруго-прочностных и деформационных свойств покрытий.

На рис. 2 показано влияние содержания чешуек различных размеров на кривых зависимости прочности чешуек на кривых зависимости наблюдается экстремум в области 10–20 мас. %, это позволяет судить о том, что при данных концентрациях наполнителя создаются благоприятные условия для эффективной диссипации напряжений, возникающих при сжатии образцов.

Данный эффект можно объяснить увеличением суммарной удельной поверхности наполнителя с повышением дисперсности, что приводит к обеднению полимерного слоя на поверхности стеклянных чешуек.

Сравнение значений прочности при сжатии в зависимости от дисперсности наполнителей позволило выявить, что с увеличением дисперсности чешуек наблюдается снижение прочности при прохождении через экстремум для материалов с чешуйками С4–С7. Это предположение подтверждается данными по содержанию гель-фракции и значениям коэффициента сшивания композитов.

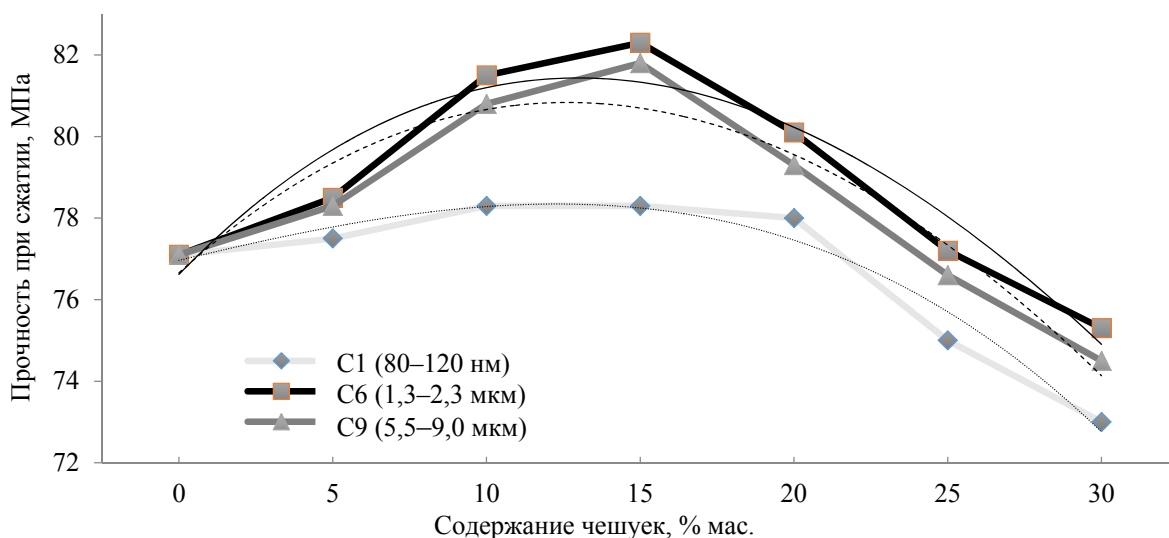


Рис. 2. Зависимость прочности при сжатии материала покрытия от содержания и размера стеклянных чешуек

Таблица 2

Влияние количества чешуек шифра С6 на содержание золь- и гель-фракции и коэффициент сшивания (золь-гель анализ проводился после 7 сут отверждения)

Показатель	Содержание чешуек, % мас.						
	0	5	10	15	20	25	30
Содержание гель фракции, %	94	95	96	97	95	90	88
Содержание золь фракции, %	6	5	4	3	5	10	12
Коэффициент сшивания	3,28	3,65	4,17	4,92	3,65	2,40	2,14

Максимум значений гель-фракции и коэффициента сшивания наблюдается для материалов, содержащих чешуйки С4–С7.

Увеличение содержания чешуек свыше 15% мас. приводит к снижению гель-фракции и коэффициента сшивания, по аналогии с изменением прочности при сжатии (табл. 2).

Снижение коэффициента сшивания (характеризующего количество мономерных звеньев, приходящихся на один узел разветвления полимерной сетки) при превышении указанного диапазона свидетельствует о концентрационном насыщении композиций. Известно [23, 24], что при взаимодействии полимеров с агрессивными средами протекают физические и химические процессы:

- адсорбция компонентов агрессивной среды на поверхности полимера;
- диффузия агрессивной среды в объем полимерного материала;
- химическое взаимодействие агрессивной среды с химически нестойкими связями или группами полимера;
- диффузия продуктов деструкции от защищаемого основания к поверхности полимера;
- десорбция продуктов деструкции с поверхности полимера в агрессивную среду.

Для сравнения эффективности действия различных пластинчатых наполнителей была исследована проницаемость полимерных пленок. Так как нами было показано, что при содержании чешуек в количестве 15% мас. достигаются оптимальные физико-механические показатели материалов, то использовалась данная концентрация наполнителей. При сравнении паропроницаемости полимерных пленок, наименьшие

значения были у материалов, содержащих стеклянные чешуйки вследствие их большего перекрытия. Паропроницаемость покрытий со стеклянными чешуйками шифра С9 в 1,5 раза меньше, чем покрытий с алюмосиликатной слюдой и графитом.

Исследование проницаемости жидких сред через свободные композитные пленки, содержащие различные наполнители (табл. 3), также показало, что существенно меньшую проницаемость обеспечивают стеклянные чешуйки.

При этом в дистиллированной воде, независимо от типа чешуйчатого наполнителя, материалы имеют менее высокую проницаемость, чем в серной кислоте и гидроксиде натрия. Высокие значения коэффициента проницаемости в гидроксиде натрия свидетельствуют об относительно невысокой стойкости материалов к данной среде.

В целом, эффект от использования стеклянных чешуек заключается в уменьшении площади, доступной для диффундирующего вещества, и в увеличении длины диффузионного пути. Это достигается тем, что стеклянные чешуйки имеют более совершенную, чем графит и слюда, форму пластинчатых чешуек, без микротрещин, расслоений, волокнистости и иных дефектов [25]. Применение стеклянных чешуек в составе покрытий на эпоксиноволакивинилэфирной смоле представляется более перспективным.

При использовании емкостно-омического метода для оценки защитных свойств покрытий обнаружено, что с увеличением толщины покрытия происходит менее выраженное снижение электрического сопротивления с ростом частоты тока (рис. 3).

Таблица 3

Влияние чешуйчатых наполнителей на коэффициент проницаемости полимерных пленок (содержание наполнителей 15% мас.)

Наполнитель	Коэффициент проницаемости · 10 ⁸ , г·см/(см ² ·с)		
	Дистиллированная вода	5%-ный р-р H ₂ SO ₄	5%-ный р-р NaOH
Алюмосиликатная слюда МСА	1,22	3,15	8,45
Графит марки ГС-4	1,24	3,34	8,63
Стеклянные чешуйки С-9	0,87	2,96	8,24

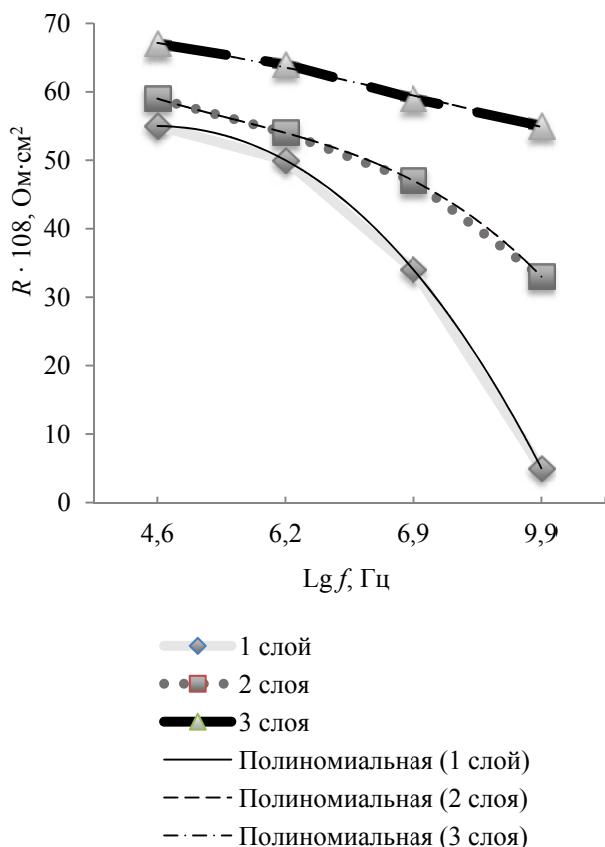


Рис. 3. Зависимость электрического сопротивления покрытия от частоты переменного тока после 362 сут экспозиции в 10%-ной серной кислоте

Это позволяет судить о повышении защитных характеристик с увеличением толщины покрытия, что может быть обусловлено как перекрыванием микродефектов, например микрокапилляров в покрытии, за счет его многослойного формирования, так и удлинением диффузионного пути вследствие увеличения толщины.

Установлено, что оптимальные защитные характеристики наблюдаются при трехслойном покрытии поверхности с толщиной каждого слоя 500 мкм. Дальнейший значимый роста защитных свойств с увеличением количества слоев не происходит, и поэтому оно экономически нецелесообразно.

Данные о стойкости разработанных композиционных пленок в агрессивных средах в широком интервале температур представлены в табл. 4.

Анализ данных таблицы позволяет сделать вывод о достаточно высокой агрессивностойкости покрытия, содержащего стеклянные чешуйки шифра С6 в количестве 15% мас. в среде кислот от малой до высокой концентрации при температуре агрессивных сред до 60°C, очень хорошей стойкости к большинству растворов солей в изученном температурном диапазоне, исключительной стойкости к действию нефти, хорошей маслостойкости к действию нефти, хорошей маслостойкости. Вместе с тем вследствие химической структуры полимерной матрицы покрытия являются нестойкими к действию щелочей и сильных полярных растворителей.

Таблица 4

Стойкость композитов в агрессивных средах (Класс химической стойкости: V1 – стойкое при погружении в среду; V2 – стойкое к проливам и парам; X – не стойкое) (содержание чешуек шифра С6 – 15% мас.)

Агрессивная среда	Температура, °С					
	0–40	40–50	50–60	60–70	70–80	80–90
Растворы кислот	Класс химической стойкости					
Азотная кислота – 5%	V1	V1	V1	X	X	X
Азотная кислота – 10%	V1	V1	V1	X	X	X
Азотная кислота – 25%	V1	V1	X	X	X	X
Азотная кислота – 40%	V2	V2	X	X	X	X
Азотная кислота – 60%	V2	V2	X	X	X	X
Азотная кислота – 70%	X	X	X	X	X	X
Серная кислота – 10%	V1	V1	V1	X	X	X
Серная кислота – 25%	V1	V1	V1	X	X	X
Серная кислота – 50%	V1	V1	V1	X	X	X
Серная кислота – 70%	V1	V1	X	X	X	X
Серная кислота – 75%	V1	V1	X	X	X	X
Серная кислота – 93-98%	V2	X	X	X	X	X
Хлористоводородная кислота – 10%	V1	V1	V1	X	X	X
Хлористоводородная кислота – 20%	V1	V1	X	X	X	X
Хлористоводородная кислота – 37%	V1	X	X	X	X	X
Ортофосфорная кислота – 20%	V1	V1	V1	X	X	X
Ортофосфорная кислота – 85%	V1	V1	V1	X	X	X
Уксусная кислота – 10%	V1	V1	V1	X	X	X
Уксусная кислота – 10–50%	V1	V1	V1	X	X	X
Уксусная кислота – 50–100%	V1	X	X	X	X	X

Продолжение табл. 4

Агрессивная среда	Температура, °С					
	0–40	40–50	50–60	60–70	70–80	80–90
Растворы солей						
Калия нитрат	V1	V1	V1	V1	V1	V1
Калия сульфат	V1	V1	V1	V1	V1	V1
Калия хлорид	V1	V1	V1	V1	V1	V1
Калия хлорид – 23%	V1	V1	V1	V1	V1	V1
Калия хлорид – конц.	V1	V1	V1	V1	V1	V1
Натрия нитрат	V1	V1	V1	V1	V1	V1
Натрия сульфат	V1	V1	V1	V1	V1	V1
Натрия хлорид	V1	V1	V1	V1	V1	V1
Натрия хлорид – 23%	V1	V1	V1	V1	V1	V1
Натрия хлорид – конц.	V1	V1	V1	V1	V1	V1
Алюминия нитрат	V1	V1	V1	X	X	X
Алюминия сульфат	V1	V1	V1	X	X	X
Алюминия хлорид	V1	V1	V1	X	X	X
Топливо						
Бензин	V1	V1	V1	V1	X	X
Авиакеросин	V1	V1	V1	V1	X	X
Дизель	V1	V1	V1	V1	X	X
Газохол (до 15% MeOH)	V1	V1	V1	V1	X	X
Нефть						
Малосернистая – до 0,60% H ₂ S	V1	V1	V1	V1	V1	V1
Сернистая – от 0,61% до 1,80% H ₂ S	V1	V1	V1	V1	V1	V1
Высокосернистая – от 1,81% до 3,50% H ₂ S	V1	V1	V1	V1	V1	V1
Особо высокосернистая – свыше 3,51% H ₂ S	V1	V1	V1	V1	V1	V1
Масла						
Минеральное – трансформаторное	V1	V1	V1	X	X	X
Животное – сливочное	V1	V1	V1	X	X	X
Растительные – пальмовое (подсолнечное)	V1	V1	V1	X	X	X
Моторное – синтетическое	V1	V1	V1	X	X	X
Гидравлическое – Skydrol	V1	X	X	X	X	X
Гексан	V1	V1	V1	X	X	X
Нитробензол	V1	X	X	X	X	X
п-Ксилол	V1	V1	X	X	X	X
Пропиленгликоль	V1	V1	V1	X	X	X
Стирол	V1	V1	X	X	X	X
Дибutilфталат	V1	V1	V1	X	X	X
Ацетон	V1	X	X	X	X	X
Тулуол	V1	X	X	X	X	X
Спирты						
Метанол	X	X	X	X	X	X
Этиловый спирт	V1	X	X	X	X	X
Бутанол	V1	V1	X	X	X	X
Изопропиловый спирт	V1	V1	X	X	X	X
Поверхностно-активные вещества (ПАВ)						
Аммония лаурил сульфат – 30%	V1	V1	X	X	X	X
Натрия лаурил сульфат – 20%	V1	V1	X	X	X	X
Среды, к которым покрытия являются нестойкими						
Метанол	X	X	X	X	X	X
Метилхлорид	X	X	X	X	X	X
Диоксин	X	X	X	X	X	X
Анилин	X	X	X	X	X	X
Ацетон – 100%	X	X	X	X	X	X
Диметилсульфоксид	X	X	X	X	X	X
Диметилформамид	X	X	X	X	X	X

Окончание табл. 4

Агрессивная среда	Температура, °С					
	0–40	40–50	50–60	60–70	70–80	80–90
Диметиламинопропиламин	X	X	X	X	X	X
Динитробензол	X	X	X	X	X	X
Динитротолуол	X	X	X	X	X	X
Изопропилацетат	X	X	X	X	X	X
Крезол	X	X	X	X	X	X
Метил-трет-бутиловый эфир	X	X	X	X	X	X
Метилэтилкетон	X	X	X	X	X	X
Метилхлорид	X	X	X	X	X	X
Натрия гидроксид – 10%	X	X	X	X	X	X
Натрия гипохлорид – 3%	X	X	X	X	X	X
Нитрометан	X	X	X	X	X	X
Тetraгидрофуран	X	X	X	X	X	X
Трихлорэтилен	X	X	X	X	X	X
Фосфора трихлорид	X	X	X	X	X	X
Этиларилат	X	X	X	X	X	X
Этилацетат	X	X	X	X	X	X
Фтористоводородная кислота – 1–10%	X	X	X	X	X	X

Заключение. Установлено, что на зависимостях прочности при сжатии покрытий от содержания стеклянных чешуек наблюдается максимум в области 15 мас. %. Стеклянные чешуйки шифров С4–С7 обеспечивают наилучшие свойства покрытий: наибольшие значения гель-фракции, коэффициента сшивания, прочности при сжатии; наилучшие значения коэффициента проницаемости композитных пленок для 5%-ных растворов H_2SO_4 и $NaOH$.

Показано, что разработанные покрытия обладают хорошей стойкостью к кислотам, растворам солей, нефти и нефтепродуктам и достаточно стойки к действию сильных полярных растворителей и щелочей.

Выявлено, что максимальные защитные свойства покрытий по стали достигаются при трехслойном покрытии поверхности с толщиной каждого слоя 500 мкм.

Литература

1. Брок Т., Гротэклаус М., Мишке П. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. М.: ООО «Пейнт-Медиа», 2007. 548 с.
2. Фрейтаг В., Стойе Д. Краски, покрытия и растворители. СПб.: Профессия, 2007. 528 с.
3. 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.
4. Левиев Л. В., Прокопчук Н. Р. Антикоррозионные покрытия повышенной химстойкости // *Труды БГТУ*. 2015. № 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 134–138.
5. Левиев Л. В., Прокопчук Н. Р. Влияние стеклянных чешуек на реологию и отверждение композиций на основе эпоксиноволаквинилэфирной смолы // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2018. № 1. С. 9–16.
6. Сайт компании-производителя связующего Ashland. URL: <http://www.ashland.com/> (дата обращения: 01.02.2018).
7. Сайт компании-производителя стеклянных чешуек Glassflake. URL: <http://www.glassflake.com> (дата обращения: 01.02.2018).
8. Сайт компании-производителя алюмосиликатной слюды MICA. URL: <http://grmica.com> (дата обращения: 01.02.2018).
9. Сайт компании-производителя диоксида титана Du Pont. URL: <http://www.dupont.ru/> (дата обращения: 01.02.2018).
10. Сайт компании-производителя технического углерода Evonik. URL: <http://corporate.evonik.ru> (дата обращения: 01.02.2018).
11. Сайт компании-производителя оксида кремния Cabot Corporation. URL: <http://www.cabotcorp.com> (дата обращения: 01.02.2018).
12. Сайт компании-производителя промолтера адгезии Dow. URL: <http://ru.dow.com> (дата обращения: 01.02.2018).

13. Сайт компании-производителя пеногасителя и дэаэрата BYK. URL: <http://www.byk.com> (дата обращения: 01.02.2018).
14. Сайт компании-производителя отвердителя AkzoNobel. URL: <http://www.akzonobel-polymerchemicals.com> (дата обращения: 01.02.2018).
15. Реактивы. N, N-диметиланилин. Технические условия: ГОСТ 5855–78. Введ. 01.01.1980. М.: Изд-во стандартов, 1998. 6 с.
16. Никитин Л. Н., Меринов И. Г., Саид-Галиев Э. Е. Применение формул зависимости коэффициента сшивания для случая произвольной полидисперсности полимера в статистической теории сеток // Механика композиционных материалов. 1990. № 3. С. 553–556.
17. BS 6319-2–1983ю Testing of resin and polymer/cement compositions for use in construction. Method for measurement of compressive strength. BSI Publ., 1983. 4 p.
18. Материалы и изделия строительные. Методы определения сопротивления паропроницанию: ГОСТ 25898–2012. Введ. 01.01.2014. М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 2014. 12 с.
19. ASTM E96/E96M–16. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. ASTM Publ. 2016. 14 p.
20. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей: ГОСТ 9.403–80 (СТ СЭВ 5260–85) (с Изменением № 1). Введ. 01.01.1980. М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 2002. 7 с.
21. Прокат тонколистовой из углеродистой стали качественной и обыкновенного качества общего назначения: ГОСТ 16523–97. Введ. 01.01.2000. М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 2002. 12 с.
22. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия лакокрасочные. Методы ускоренных испытаний на долговечность в жидких агрессивных средах: ГОСТ 9.083–78 (с Изменениями № 1, 2). Введ. 01.01.1971. М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 1989. 56 с.
23. Коррозия строительных материалов: монография / В. Н. Вернигорова [и др.]. М.: Палеотип, 2007. 176 с.
24. Неверов А. С., Родченко Д. А., Цырлин М. И. Коррозия и защита металлов. Минск: Вышэйшая школа, 2007. 222 с.
25. Дриц В. А., Коссовская А. Г. Глинистые минералы: слюды, хлориты. М.: Наука, 1991. 176 с.

References

1. Brok T., Groteklaus M., Mischke P. *Evropeyskoye rukovodstvo po lakokrasochnym materialam i pokrytiyam* [European coatings handbook]. Moscow, ООО “Paint-Media” Publ., 2007. 548 p.
2. Freytag V., Stoyye D. *Kraski, pokrytiya i rastvoriteli* [Paints, coatings and solvents]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2007. 528 p.
3. Prokopchuk N. R., Leviev L. V. Anticorrosive polymeric chemically resistant coatings based on epoxy oligomers (Review). *Materials, tekhnologii, instrumenty* [Materials Technology Tools], 2015, vol. 20, no. 1, pp. 43–49 (In Russian).
4. Leviev L. V., Prokopchuk N. R. High chemical resistant anticorrosive coatings. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 134–138 (In Russian).
5. Leviev L. V., Prokopchuk N. R. *Vliyaniye steklyannykh cheshuek na reologiyu i otverzheniye kompozitsiy na osnove epoksinovolakvinilefirnoy smoly* [Influence of glass flakes addition on epoxy-novolacvinylether resin compositions rheology and curing]. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], Issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2018, no. 1, pp. 9–16 (In Russian).
6. Website of the manufacturer of the binder Ashland Available at: <http://www.ashland.com> (accessed 02.01.2018).
7. Website of the manufacturer of glass flakes Glassflake. Available at: <http://www.glassflake.com> (accessed 02.01.2018).
8. Website of the manufacturer of aluminum silicate mica MICA. Available at: <http://grmica.com> (accessed 02.01.2018).
9. Website of the manufacturer of titanium dioxide Du Pont. Available at: <http://www.dupont.ru/> (accessed 02.01.2018).
10. Website of the manufacturer of carbon black Evonik. Available at: <http://corporate.evonik.ru> (accessed 02.01.2018).
11. Website of the manufacturer of the silicon dioxide Cabot Corporation. Available at: <http://www.cabotcorp.com> (accessed 02.01.2018).

12. Website of the manufacturer of the adhesion promoter Dow. Available at: <http://ru.dow.com> (accessed 02.01.2018).
13. Website of the manufacturer of the antifoaming and deairing additive BYK. Available at: <http://www.byk.com/> (accessed 02.01.2018).
14. Website of the manufacturer of the hardener AkzoNobel. Available at: <http://www.akzonobel-polymerchemicals.com/> (accessed 02.01.2018).
15. GOST 5855–78. Reagents. N,N-dimethylaniline. Specifications. Moscow, Standartinform Publ., 1998. 6 p. (In Russian).
16. Nikitin L. N., Merinov I. G., Said-Galiev E. Ye. Application of the formulas for the dependence of the cross-link coefficient for the case of arbitrary polydispersity of a polymer in the statistical theory of grids. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov* [Mechanics of Composite Materials], 1990, no. 3, pp. 553–556 (In Russian).
17. BS 6319-2–1983. Testing of resin and polymer/cement compositions for use in construction. Method for measurement of compressive strength. BSI Publ., 1983. 4 p.
18. GOST 25898–2012. Building materials and products. Methods of steam-tightness determination. Moscow, Standartinform Publ, 2014. 12 p. (In Russian).
19. ASTM E96/E96M–16. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. ASTM Publ., 2016. 14 p.
20. GOST 9.403–80. Unified system of corrosion and ageing protection. Paint coatings. Test methods for resistance to liquid static effect. Moscow, Standartinform Publ, 2002. 7 p. (In Russian).
21. GOST 16523–97. Prokat tonkolistovoy iz uglerodistoy stali kachestvennoy i obyknovennogo kachestva obshchego naznacheniya [Rolled sheets from quality and ordinary carbon steel for general purposes. Specifications]. Moscow, Standartinform Publ, 2002. 12 p. (In Russian).
22. GOST 9.083–78. Unified system of corrosion and ageing protection. Paint coatings. Accelerated test methods for durability in liquid corrosive mediums. Moscow, Standartinform Publ, 1989. 56 p. (In Russian).
23. Vernigorova V. N., Korolev E. V., Eremkin A. I., Sokolova Iu. A. *Korroziya stroitel'nykh materialov. Monografiya* [Construction materials corrosion. Monography]. Moscow, Paleotip Publ., 2007. 176 p.
24. Neverov A. S., Rodchenko D. A., Tsyrlin M. I. *Korroziya i zashchita metallov* [Corrosion and protection of metals]. Minsk, Vysheyshaya shkola Publ., 2007. 222 p.
25. Drits V. A., Kossovskaya A. G. *Glinistyye mineraly: slyudy, khlority* [Clay minerals: mica, chlorites]. Moscow, Nauka Publ., 1991. 176 p.

Информация об авторах

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

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

Information about the authors

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

Prokopchuk Nikolay Romanovich – 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 12.04.2018

УДК 666.97.058

О. Е. Хотянович

Белорусский государственный технологический университет

**ПРОПИТОЧНЫЙ СОСТАВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФТОРСИЛИКАТА ЦИНКА
ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ БЕТОНА**

В статье приведены результаты исследования по поверхностной обработке бетона пропиточными составами на основе гексафторсиликатов магния и цинка с целью увеличения его долговечности. Оценку эксплуатационных свойств бетона проводили комплексно по величине и изменению во времени показателей водопоглощения, капиллярного водонасыщения, предела прочности при сжатии и изгибе, морозостойкости и атмосферостойкости. Установлено, что пропиточный состав на основе гексафторсиликата цинка обеспечивает снижение водопоглощения на 17–35% и капиллярного водонасыщения на 35–40%, что сопровождается повышением предела прочности при сжатии бетона на 20–22% и морозостойкости не менее чем на марку. Показано, что поверхностная обработка бетона пропиточным составом на основе гексафторсиликата цинка целесообразна как в процессе эксплуатации, так и непосредственно сразу после его изготовления. Разработанный пропиточный состав на основе гексафторсиликата цинка по эффективности действия не уступает зарубежным аналогам, в частности «Burke-0-Lith» (США).

Ключевые слова: бетон, пропиточный состав, гексафторсиликат цинка, прочность, морозостойкость, водопоглощение, капиллярное водонасыщение, атмосферостойкость.

O. E. Khotyanovich

Belarusian State Technological University

**IMPREGNATING COMPOSITION ON THE BASIS OF ZINC FLUOROSILICATE
TO IMPROVE THE PERFORMANCE PROPERTIES OF CONCRETE**

The article deals the results of a study of surface treatment of concrete with impregnating compounds based on magnesium and zinc fluorosilicates in order to increase its durability. The evaluation of the operational properties of concrete was carried out in a complex manner with respect to the magnitude and variation in time of water absorption, capillary water saturation, compressive strength and flexural strength, frost resistance and weather resistance. It has been established that the impregnating composition on the basis of zinc fluorosilicate provides a reduction in water absorption 17–35% and capillary water saturation 35–40%, which is accompanied by an increase in the compressive strength of concrete on 20–22% and frost resistance no less than class. It is shown that surface treatment of concrete impregnating composition on the basis of zinc fluorosilicate is expedient both during operation and immediately after its making. The developed impregnating composition based on zinc fluorosilicate is not inferior in performance to foreign analogues, in particular, “Burke-0-Lith” (USA).

Key words: concrete, impregnating composition, zinc fluorosilicate, strength, frost resistance, water absorption, capillary water saturation, weather resistance.

Введение. Бетонные и железобетонные конструкции, подвергающиеся многолетним воздействиям атмосферных и подземных вод, циклического замораживания – оттаивания, в том числе в растворах солей, существенно снижают свои технические характеристики в большинстве случаев уже через 5–10 лет эксплуатации. В дальнейшем, если не проводятся ремонтно-восстановительные мероприятия, в поверхностном слое бетона конструкций развиваются необратимые деструктивные процессы, приводящие к интенсивному увеличению глубины коррозии. Неуправляемая деструкция конструкций, подверженных неблагоприятным воздействиям, приводит к снижению долговечности и преждевременному выходу из строя бетонных и железобетонных сооружений в це-

лом. В этой связи актуальной задачей является обеспечение проектной долговечности железобетонных сооружений.

Способы защиты от коррозии включают целый спектр мероприятий, выполняемых как на стадии проектирования сооружений, так и в процессе их эксплуатации.

В настоящее время разработан ряд мероприятий, обеспечивающих снижение агрессивного воздействия различных факторов на бетон, основными из которых являются: применение специальных цементов с относительно малым содержанием алита, трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита; введение в состав цемента при помоле клинкера кислых минеральных добавок вулканического или осадочного происхождения,

содержащих активный кремнезем; повышение тонкости помола цемента; качественное уплотнение бетонной смеси и др. Перечисленные мероприятия относятся к мерам первичной защиты бетона. Однако они не всегда приводят к желаемому результату. Поэтому возникает необходимость применения мер вторичной защиты, которые предполагают поверхностную обработку (пропитку) сформировавшегося бетона различными составами, изменяющими физико-химические и физико-механические свойства цементного камня [1].

В настоящее время для вторичной защиты бетона предлагается целый ряд реагентов, начиная с растительных масел и заканчивая растворами и эмульсиями на основе неорганических и органических соединений [2, 3]. Однако широкого распространения они не получили по одной из приведенных причин: дефицитность, высокая стоимость, токсичность.

Одним из эффективных способов обработки бетона является флюатирование – введение в состав бетонной смеси гексафторсиликатов магния, кальция, цинка и других металлов (объемное флюатирование) либо обработка бетонной поверхности водными растворами указанных солей (поверхностное флюатирование). Однако и это направление не нашло практического применения из-за отсутствия в странах СНГ, в том числе и в Беларуси, производства флюатов. В нашей стране потребность в высокоэффективных химических добавках, обеспечивающих повышение долговечности бетона, удовлетворяется в основном за счет импорта.

Ранее в Белорусском государственном технологическом университете синтезирован гексафторсиликат магния и разработан пропиточный состав на его основе «Сифтом», опытные партии которого производились в ОАО «Гомельский химический завод» [4]. Особенностью данной технологии является использование импортного каустического магнезита марки ПМК-75, полученного в результате улавливания пыли, образующейся при производстве спеченного периклазового порошка на ОАО «Комбинат «Магнезит» (Россия). Стоимость каустического магнезита марки ПМК-75 в настоящее время составляет примерно 330 долл. США за 1 т без учета транспортных расходов, что существенно удорожает конечный продукт.

Из литературных и патентных источников известно, что наряду с гексафторсиликатом магния для поверхностной обработки бетона успешно применяется гексафторсиликат цинка.

На кафедре химической технологии вяжущих материалов Белорусского государственного технологического университета проведены исследования по синтезу гексафторсиликата

цинка из отечественного техногенного сырья, оптимизированы технологические параметры и разработан технологический процесс его получения. Себестоимость гексафторсиликата цинка, полученного из техногенного сырья, по сравнению с гексафторсиликатом магния отечественного производства, снижена в 1,8 раза [5].

Успешная реализация первого этапа работы (разработана технология получения гексафторсиликата цинка) позволила решить другую задачу – разработать пропиточный состав на основе гексафторсиликата цинка для повышения эксплуатационных свойств бетона.

Целью настоящей работы является исследование основных физико-механических свойств бетона, модифицированного новым пропиточным составом на основе гексафторсиликата цинка.

Результаты исследований. На первом этапе работы была проведена серия экспериментов по оптимизации режима поверхностной обработки бетона водным раствором гексафторсиликата цинка, то есть определены кратность пропитки и концентрация раствора $ZnSiF_6$ для каждого слоя. Установлено, что оптимальным режимом обработки бетона является его пропитка в два приема с концентрацией гексафторсиликата цинка 5 мас. % и 15 мас. %. Интервал между обработкой растворами гексафторсиликата цинка каждой из концентраций составляет 24 ч [6].

В настоящее время для антикоррозионной защиты наиболее ответственных бетонных и железобетонных конструкций используется пропиточный состав «Bugke-0-Lith» производства американской фирмы Bugke, который является монопольным продуктом этого класса на строительном рынке СНГ. Установлено, что действующим веществом в пропиточном составе «Bugke-0-Lith» является гексафторсиликат магния и (или) цинка. Для оценки эффективности защитных свойств цинкового флюата были проведены комплексные сравнительные испытания образцов бетона, обработанных раствором «Bugke-0-Lith».

Оценку эксплуатационных свойств бетона, обработанного пропиточным составом на основе гексафторсиликата цинка, проводили комплексно по величине и изменению во времени показателей капиллярного водонасыщения, водопоглощения, предела прочности при сжатии и изгибе, морозостойкости и атмосферостойкости. Коэффициенты морозо- и атмосферостойкости (K_F и K_{WC}), водостойкости (K_W) определяли по формулам:

$$K_F = R_F / R_W;$$

$$K_{WC} = R_{WC} / R_W;$$

$$K_W = R_W / R_C,$$

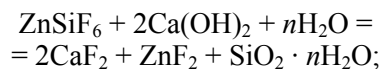
где R_C, R_W, R_F, R_{WC} – предел прочности при сжатии бетонных образцов сухих, водонасыщенных, после замораживания – оттаивания и водонасыщения – высушивания соответственно, МПа.

Для проведения испытаний были изготовлены образцы-балочки размером 40×40×160 мм и образцы-кубы с размером ребра 70 мм из бетонной смеси состава, кг/м³: цемент – 350, гранитный щебень фракции 5–20 мм – 1220, кварцевый песок с модулем крупности 2,4 – 750, вода – 155. В бетонную смесь вводили суперпластификатор С-3 в количестве 0,7% от массы цемента. Образцы до достижения ими возраста 28 сут хранили в ванне с гидравлическим затвором при нормальных условиях. Непосредственно перед обработкой пропиточными составами производили подготовку образцов, включающую обезжиривание, очистку щеткой и обеспыливание поверхностей граней путем промывания под струей воды, а также высушивание в сушильном шкафу при температуре (70 ± 5)°С в течение одних суток. Эксплуатационные свойства бетона определяли по стандартным методикам: прочностные показатели бетона согласно ГОСТ 10180–90, капиллярное водонасыщение – ГОСТ 23558–94, водопоглощение при погружении в воду – ГОСТ 12730.3–78, морозостойкость – по ГОСТ 10060–87.

В табл. 1 приведены результаты определения водопоглощения образцов бетона, пропитанных цинковым флюатом, при погружении в воду.

Из таблицы видно, что через 0,5–4 ч после пропитки бетона раствором цинкового флюата в сравнении с контрольными образцами достигается снижение водопоглощения на 38,9% и 17,2% соответственно. У образцов, обработанных пропиточным составом «Burke-0-Lith», водопоглощение находится на уровне цинкового флюата. Полученные данные объясняются прежде всего тем, что вследствие возникающих диффузионных процессов гексафторсиликат цинка перемещается с поверхности бетонного образца вглубь капилляров, пустот и микротрещин в бетонном массиве, где в результате

взаимодействия с гидроксидом и карбонатом кальция образуются нерастворимые соединения по реакциям [7]:



Внутрикапиллярное кристаллообразование уплотняет структуру бетона, то есть обеспечивается кольматация порового пространства, что препятствует фильтрации воды и растворов.

Для изучения природы новообразований было проведено рентгенографическое исследование поверхностных слоев цементного камня, обработанного цинковым флюатом, и контрольного (непропитанного) образца. На рентгенограмме последнего присутствуют пики ($d = 4,90; 3,11; 2,63; 1,93; 1,80; 1,69 \text{ \AA}$), соответствующие $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в то время как у пропитанного цинковым флюатом они не наблюдаются, однако появляются рефлексы, характерные для CaF_2 ($d = 3,15; 1,93; 1,65; 1,37; 1,12 \text{ \AA}$). Таким образом, установлено, что в результате обработки цементного камня цинковым флюатом малорастворимый в воде гидроксид кальция взаимодействует с гексафторсиликатом цинка с образованием водонерастворимого фторида кальция.

При увлажнении бетона за счет капиллярного водонасыщения (табл. 1) цинковый флюат также не уступает пропиточному составу «Burke-0-Lith».

Из приведенных результатов видно, что при однократном капиллярном водонасыщении образцов бетона, пропитанных антикоррозионными составами, наблюдается снижение показателей по сравнению с контрольными. Так, в течение 1–5 сут испытаний капиллярное водонасыщение снижается от 54,5% до 34,8% у образцов, обработанных цинковым флюатом, и от 63,6% до 39,1% у образцов, пропитанных составом «Burke-0-Lith».

Последующее выдерживание капиллярно насыщенных образцов, обработанных антикоррозионными составами, на воздухе в течение 10 сут и повторное их водонасыщение (табл. 2) показало значительное увеличение защитного эффекта.

Таблица 1

Водопоглощение и капиллярное водонасыщение образцов бетона, пропитанных антикоррозионными составами

Пропиточный состав	Водопоглощение, %							Капиллярное водонасыщение, %			
	Выдержка образцов после флюатирования										
	0,5 ч	1,0 ч	4,0 ч	1 сут	2 сут	3 сут	5 сут	1 сут	2 сут	3 сут	5 сут
Контрольные образцы (без пропитки)	1,8	2,1	2,9	3,0	3,1	3,1	3,3	1,1	1,5	1,8	2,3
Цинковый флюат	1,1	1,4	2,4	2,8	2,9	2,9	3,0	0,5	0,6	0,9	1,5
Burke-0-Lith	1,2	1,4	2,3	2,8	2,8	2,9	3,1	0,4	0,7	0,9	1,4

Таблица 2

Капиллярное водонасыщение образцов бетона (повторно), пропитанных антикоррозионными составами, после 5 сут водонасыщения и последующего выдерживания на воздухе в течение 10 сут

Пропиточный состав	Капиллярное водонасыщение, %			
	Выдержка образцов после флюатирования, сут			
	1	2	3	5
Контрольные образцы (без пропитки)	0,9	1,2	1,4	1,5
Цинковый флюат	0,6	0,8	1,0	1,2
Burke-0-Lith	0,5	0,6	0,7	0,9

Из табл. 2 видно, что в сравнении с контрольными (без пропитки) у образцов, обработанных антикоррозионными составами, наблюдается стабильное снижение водонасыщения в течение 1–5 сут испытаний, которое составило 20,0–33,0% для пропиточного состава на основе гексафторсиликата цинка и 40,0–45,0% для «Burke-0-Lith». Это может быть связано с медленно протекающими во времени процессами уплотнения структуры бетона за счет реакции основных компонентов, входящих в состав цинкового флюата и пропиточного раствора «Burke-0-Lith», с продуктами гидратации портландцемента. Как и следовало ожидать, уплотнение структуры бетона сопровождается повышением морозостойкости и предела прочности при сжатии (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что у образцов бетона, обработанных пропиточными составами, наблюдается повышение морозостойкости, устойчивости к циклам водонасыщения – высушивания в сравнении с контрольными образцами, которые к моменту завершения испытаний имеют тенденцию к разрушению, характеризующемуся начальным шелушением и потерей прочно-

сти. Следует отметить, что начальное шелушение контрольных образцов наблюдается после 300 циклов замораживания – оттаивания, в то время как у обработанных пропиточными составами – после 400. Прирост прочности образцов обусловлен, с одной стороны, уплотнением структуры бетона продуктами реакции гексафторсиликата цинка и гидроксида кальция, образующимися в результате гидратации трехкальциевого силиката портландцемента, которые представляют собой водонерастворимый фторид кальция и кремнегель, с другой стороны – кристаллизацией новообразований в порах бетона. В результате выполненных исследований установлено, что даже после 500 циклов замораживания – оттаивания у образцов бетона, обработанных растворами гексафторсиликата цинка, преобладают процессы структурообразования (коэффициент морозостойкости $K_F > 1$, практическое отсутствие потери массы бетона в процессе испытаний), в то время как у контрольных бетонных образцов преобладает деструкция. Таким образом, обработка пропиточными составами оказывает существенное влияние на морозостойкость бетона.

Таблица 3

Прочность, водо- и морозостойкость образцов бетона, пропитанных антикоррозионными составами

Пропиточный состав	Предел прочности при сжатии образцов, МПа					Коэффициенты					
	сухих (R_C)	водонасыщенных (R_W)	после замораживания – оттаивания			после 10 циклов водонасыщения – высушивания (R_{WC})	K_W	K_{F300}	K_{F400}	K_{F500}	K_{WC}
			F_{300} (R_{F300})	F_{400} (R_{F400})	F_{500} (R_{F500})						
Контрольные образцы (без пропитки)	36,3	31,6	31,5	26,8	23,1	32,2	0,87	1,00	0,88	0,73	1,02
Цинковый флюат	41,1	37,2	46,4	44,6	41,3	41,1	0,91	1,25	1,20	1,11	1,10
Burke-0-Lith	41,7	37,8	47,8	45,2	42,0	42,8	0,91	1,26	1,20	1,11	1,13

Таблица 4

Свойства образцов бетона, пропитанных антикоррозионными составами, после 50 циклов атмосферостойкости

Антикоррозионный состав	Водопоглощение, %					Прочность, МПа	
	Выдержка образцов после флюатирования, ч						
	0,5	1,0	4,0	24,0	48,0	на изгиб	на сжатие
Контрольные образцы (без пропитки)	0,5	0,7	1,5	2,7	2,8	5,8	34,8
Цинковый флюат	0,3	0,6	1,3	2,5	2,4	5,8	41,6
Burke-0-Lith	0,4	0,7	1,2	2,3	2,4	5,7	42,4

С целью определения эффективности защиты пропиточными составами бетона, бывшего в эксплуатации, были дополнительно проведены испытания образцов на атмосферостойкость (циклы высушивания – водонасыщения – замораживания – оттаивания), то есть свежеприготовленные образцы были искусственно «состарены», после чего испытаны на водопоглощение, прочность на сжатие и изгиб (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что водопоглощение контрольных непропитанных образцов выше, чем обработанных. Кроме того, наблюдается увеличение предела прочности при сжатии бетонных образцов, обработанных антикоррозионными составами, на 20–22%. Таким образом, установлено, что поверхностная обработка бетона пропиточным составом на основе гексафторсилката цинка целесообразна как в процессе эксплуатации, так и непосредственно сразу после его изготовления.

Заключение. Совокупность изученных свойств позволяет полагать, что предлагаемый пропиточный состав на основе гексафторсилката цинка для вторичной защиты бетона является достаточно эффективным и целесообразным для использования на практике. Установлено, что цинковый флюат обеспечивает снижение водопоглощения на 17–35% и капиллярного водонасыщения на 35–40%, что сопровождается повышением предела прочности при сжатии бетона на 20–22% и морозостойкости не менее чем на марку. В результате выполненных исследований показано, что поверхностная обработка бетона пропиточным составом на основе гексафторсилката цинка целесообразна как в процессе эксплуатации, так и непосредственно сразу после его изготовления. Разработанный пропиточный состав на основе гексафторсилката цинка по эффективности действия не уступает зарубежным аналогам, в частности «Burke-0-Lith» (США).

Литература

1. Шейнин А. М., Эккель С. В. Об эффективности вторичной защиты дорожного бетона // Наука и техника в дорожной отрасли. 2004. № 1. С. 19–23.
2. Степанова В. Ф., Соколова С. Е., Полушкин А. Л. Новые эффективные материалы для вторичной защиты железобетонных конструкций // Бетон и железобетон – пути развития: науч. тр. 2-й Всерос. конф. по бетону и железобетону, Москва, 5–9 сентября 2005 г. М., 2005. С. 509–511.
3. Минин А. В. Защитные составы для борьбы с коррозией бетона в агрессивных средах // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы докл. Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 9–10 ноября 2000 г., Минск, 2000. С. 233–235.
4. Трахимчик О. Е. Повышение эксплуатационных свойств бетона обработкой растворами на основе гексафторсилката магния: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11; 05.17.01. Минск, 2006. 261 л.
5. Хотянович О. Е., Белов И. А. Исследование возможности использования металлургической пыли для получения кремнефторида цинка // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2017. № 2. С. 139–145.
6. Хотянович О. Е. Флюат на основе гексафторсилката цинка для повышения долговечности бетона // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: материалы X Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 15–16 октября 2013 г. Минск, 2014. С. 230–235.
7. Добавки в бетон / В. С. Рамачандран [и др.]. М.: Стройиздат, 1988. 575 с.

References

1. Sheynin A. M., Ekkel' S. V. On the effectiveness of secondary protection of road concrete. *Nauka i tekhnika v dorozhnoy otrasli* [Science and technology in the road industry], 2004, no. 1, pp. 19–23 (In Russian).
2. Stepanova V. F., Sokolova S. Ye., Polushkin A. L. [New effective materials for secondary protection of reinforced concrete structures]. *Nauchnyye trudy 2-y Vserossiyskoy konferentsii (Beton i zhelezobeton – puti razvitiya)* [Scientific works 2d Russian Conference (Concrete and reinforced concrete are the ways of development)]. Moscow, 2005, pp. 509–511 (In Russian).
3. Minin A. V. [Protective compounds for combating the corrosion of concrete in corrosive environments]. *Materialy докладov Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii (Resurso- i energosberegayushchiye tekhnologii v khimicheskoy promyshlennosti i proizvodstve stroitel'nykh materialov)* [Proceedings of the International Scientific and Technical Conference (Resource- and energysaving technologies in the chemical industry and the production of building materials)]. Minsk, 2000, pp. 233–235 (In Russian).
4. Trakhimchik O. Ye. *Povysheniye ekspluatatsionnykh svoystv betona obrabotkoy rastvorami na osnove geksaftorsilikata magniya. Dis. kand. tekhn. nauk* [Increase of operational properties of concrete by treatment with solutions based on magnesium fluorosilicate. Kand. Diss.]. Minsk, 2006. 261 p.

5. Khotyanovich O. E., Belov I. A. Investigation of the metallurgical dust utilization for the zinc fluorosilicate production. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU]. Ser. 2, Chemistry technologies, Biotechnology, Geocology, 2017, no. 2, pp. 139–145 (In Russian).

6. Khotyanovich O. E. [Fluats based on fluosilikates of zinc to enhance the durability of concrete]. *Materialy X Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii (Energo- i materialosberegayushchiye ekologicheski chistyye tekhnologii)* [X International Scientific and Technical Conference (Energy- and material-saving environmentally friendly technologies)]. Minsk, 2014, pp. 230–235 (In Russian).

7. Ramachandran V. S., Fel'dman R. F., Kollepari 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.

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: oekhotyanovich@tut.by

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: oekhotyanovich@tut.by

Поступила 10.04.2018

УДК 666.973.6/691.542

Е. И. Барановская¹, А. А. Мечай¹, Н. С. Довжик², В. Л. Колпащиков³¹Белорусский государственный технологический университет²ООО «Кубитек Железобетон»³Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОКСИЛАТНОГО ЛИГНИНА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЯЧЕИСТОБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ**

Проведены исследования влияния органических добавок, действующим веществом которых являются натриевые соли поликарбоксилатного лигнина, на реологические свойства ячеистобетонных смесей и параметры созревания массивов. Указанные анионные поверхностно-активные вещества получены путем окисления гидролизного лигнина и отличаются плотностью отрицательного заряда и молекулярной массой. Определены оптимальные дозировки и наиболее рациональные способы ввода добавок в составы сырьевых смесей.

Добавки, вводимые на стадии помола известково-песчаного вяжущего, обеспечили повышение его удельной поверхности на 300–500 см²/г в зависимости от их вида и дозировки. Установлено, что при оптимальных дозировках добавок, составляющих 300–400 г/т вяжущих компонентов, растекаемость смесей по Суттарду составила 32–36 см при водотвердом отношении 0,65. Применение органических добавок в исследуемой системе позволяет снизить расход алюминиевой пудры в составе ячеистобетонных смесей на 8–10% по сравнению с контрольными составами за счет интенсификации процесса газовыделения.

Получены составы ячеистого бетона автоклавного твердения с улучшенными физико-механическими свойствами. Осуществлен выпуск опытной партии ячеистого бетона разработанных составов в ЗАО «Могилевский КСИ».

Ключевые слова: ячеистобетонная смесь, реологические свойства, поверхностно-активные вещества, известково-песчаное вяжущее, удельная поверхность, прочность на сжатие, автоклавная обработка.

Ye. I. Baranovskaya¹, A. A. Mechay¹, N. S. Dovzhik², V. L. Kolpashchikov³¹Belarusian State Technological University²ООО “Kubitek Zhelezobeton”³A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus**RESEARCH OF THE INFLUENCE OF POLYCARBOXYLATE LIGNIN-BASED ORGANIC ADDITIVES ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF AERATED CONCRETE MIXTURES**

The influence of organic additives on rheological properties of aerated concrete mixtures and curing period of the mass concretes has been studied. The active substances of these additives are the sodium salts of polycarboxylate lignin. These anionic superficially active substances are obtained by oxidation hydrolytic lignin and have different density of the negative charge and the molecular weight.

It has been established that the flow test of mixtures has been 32–36 cm with a water solid ratio of 0.65 at optimal dosages of additives of 300–400 g/t of binders. The usage of organic additives in the researched (studied) system allows to reduce the aluminum powder consumption in the composition of aerated concrete mixtures by 8–10 % in comparison with control compositions due to the intensification of the gas evolution process.

Compositions of autoclaved aerated concrete with improved physical and mechanical properties are obtained. The pilot-line production of the developed aerated concrete compositions was manufactured in ZAO “Mogilevsky KSI”.

Key words: aerated concrete mixture, rheological properties, superficially active substances, lime-sand binder, specific surface, compressive strength, steam curing.

Введение. Несмотря на то, что автоклавный газобетон является одним из самых массовых стеновых строительных материалов в Республике Беларусь, невысокая прочность изделий с пониженной плотностью заставляет искать но-

вые подходы к проектированию составов сырьевых смесей, а также подбору оптимальных технологических параметров его производства. Поэтому особого внимания заслуживают исследования, направленные на изучение влияния

химических добавок на реологические свойства ячеистобетонных смесей, а также физико-механические свойства готовых изделий.

В литературе практически отсутствуют данные о системных исследованиях по модифицированию структуры автоклавного ячеистого бетона химическими добавками органического происхождения, в отличие от тяжелого цементного бетона. В связи с этим некоторые научные подходы ввиду родственности вяжущих систем могут быть позаимствованы и обоснованно видоизменены применительно к технологии газобетона. Таким образом, определенный научный интерес представляют исследования по влиянию химических добавок, действующим веществом которых являются натриевые соли поликарбоксилатного лигнина, на процесс помолы в технологии ячеистого бетона, а также на реологические свойства ячеистобетонных смесей и физико-механические свойства бетона. В настоящее время указанного рода добавки производятся в СООО «СинерджиКом», которое разработало собственную технологию получения анионных поверхностно-активных веществ путем окисления гидролизного лигнина.

В основу молекулярного дизайна при создании высокоэффективных водорастворимых поверхностно-активных веществ линейки S-Drill™ CL производства СООО «СинерджиКом» положена такая химическая модификация лигнина, которая позволяет ввести в его структуру заряженные карбоксильные группы через образование соответствующих производных полимуконовой и полималеиновой кислот. Это обеспечивает широкие возможности контроля химического и физического поведения таких полимеров и их взаимодействия с твердыми частицами посредством изменения разветвленности цепей, электрических зарядов, плотности заряда и количества свободных функциональных групп. Одним из направлений использования новых поликарбоксилатов является применение их в качестве добавок-интенсификаторов при измельчении цементного клинкера, известково-песчаного вяжущего, кварцевого песка, карбонатных пород, шлаков и других материалов в мельницах различных конструкций. Указанные добавки способны существенно повысить эффективность традиционных аминоспиртов и интенсификаторов помолы на основе гликолей. Поликарбоксилатный лигнин имеет узкое молекулярно-массовое распределение (низкую полидисперсность) и отличается постоянством состава. Благодаря своим структурным и композиционным особенностям поликарбоксилатный лигнин обладает высокой поверхностной активностью, его молекулы способны ад-

сорбироваться на поверхности размалываемых частиц, насыщая избыточный потенциал поверхности, предотвращая притяжение других частиц и образование агломератов.

Выбор интенсификатора помолы зависит от химической природы и заряда поверхности измельчаемого материала. Многочисленные исследования направлены на разработку новых технологических добавок различного функционального назначения, сочетающих интенсифицирующее действие на процесс помолы и модифицирующее воздействие на показатели качества цемента [1–3]. Наиболее известными и распространенными добавками являются триэтанолламин, мылонафт, соапсток, сульфит-спиртовая барда, их смеси, а также различные поверхностно-активные вещества (ПАВ) комплексного действия (аминоспирты, соли лигносульфоновых кислот и их композиции, отходы производств). Существует множество гипотез, описывающих механизмы действия указанных добавок [4–6].

Помол известково-песчаного вяжущего в технологии ячеистого бетона имеет свои особенности, поскольку поверхность частиц характеризуется энергетической неоднородностью, что обусловлено существованием на ней различных по величине и знаку электрических зарядов. Известно [7], что усиливающее действие на помол поверхностно-активные вещества оказывают в том случае, когда их ионная активность соответствует электрическому заряду поверхности измельчаемого материала. Кроме того, добавки, которые могут использоваться в качестве интенсификаторов помолы, не должны отрицательно влиять на реологические свойства ячеистобетонных смесей и параметры вспучивания массивов. По этой причине в настоящее время в технологии ячеистого бетона химические добавки практически не используются. Поверхностно-активные вещества могут вводиться не только на стадии помолы, но и непосредственно в виброгазобетоносмеситель. Оценка эффективности действия ПАВ осуществляется на основании анализа реологических свойств ячеистобетонных смесей, а также параметров вспучивания и созревания массива (растекаемости по Сутгарду, температуры, темпа набора пластической прочности и др.).

Использование органических добавок комплексного действия, вводимых на стадии помолы известково-песчаного вяжущего и изменяющих реологические свойства ячеистобетонных смесей, позволит снизить водотвердое отношение (V / T), интенсифицировать процесс газовыделения, ускорить темп набора пластической прочности, снизить расход дорогостоящих сырьевых компонентов, а также энергозатраты

на помол и гидротермальную обработку. В рамках выполнения хозяйственного договора с ООО «СинерджиКом» проводились исследования по определению влияния органических добавок на основе поликарбоксилатного лигнина на процесс помола в технологии ячеистого бетона, реологические свойства ячеистобетонных смесей, а также физико-механические свойства бетона.

Основная часть. В качестве сырьевых материалов для получения ячеистобетонных смесей, рассчитанных на получение ячеистого бетона автоклавного твердения с маркой по плотности D500, в соответствии с СТБ 1570–2005 использовали портландцемент марки М500, известь негашеную кальциевую с содержанием активных CaO и MgO 72–73 мас. %, песок молотый кварцевый с содержанием общего SiO₂ не менее 85 мас. %, порообразователь – алюминиевую пудру ПАП-1.

В состав сырьевых смесей вводили поверхностно-активные вещества линейки S-Drill, характеристика которых представлена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика поверхностно-активных веществ линейки S-Drill

Шифр образца	S 40	S 47	S 39
Тип ПАВ	анионный	анионный	анионный
Плотность заряда	низкая	высокая	средняя
Молекулярная масса	высокая	низкая	средняя
Функциональные группы	фенолятные	карбоксилатные	карбоксилатные, фенолятные
pH среды	8,6	12,5	13,2

Используемые в работе поверхностно-активные вещества были получены путем окисления гидролизного лигнина. Добавки вводили в состав ячеистобетонных смесей на стадии помола известково-песчаного вяжущего. Дозировка добавок составляла 200–500 г на 1 т вяжущих компонентов (известь и цемент). В качестве контрольных приняты бездобавочные образцы, составы сырьевых смесей которых рассчитывались в соответствии с рецептурой ЗАО «Могилевский КСИ».

Формование изделий осуществлялось литьевым способом при водотвердом отношении смеси 0,65, гидротермальная обработка образцов осуществлялась в лабораторном автоклаве при избыточном давлении насыщенного водяного пара 1,0 МПа, температуре 179°С и времени выдержки при рабочем давлении 8 ч.

Помол известково-песчаного вяжущего с соотношением известь : песок, равным 1 : 1, осуществляли в лабораторной вибрационной мельнице. Время помола для всех образцов составляло 7 мин. Удельную поверхность определяли методом воздухопроницаемости с помощью прибора ПСХ-4. Результаты определения удельной поверхности в зависимости от дозировки и вида добавок представлены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость удельной поверхности известково-песчаного вяжущего от вида и дозировки добавок

Состав	Удельная поверхность, см ² /г
Контрольный	5196,0
S 40, дозировка 200 г/т	5556,3
S 40, дозировка 300 г/т	5634,6
S 40, дозировка 400 г/т	5501,9
S 40, дозировка 500 г/т	5074,6
Контрольный	5197,6
S 47, дозировка 200 г/т	5390,8
S 47, дозировка 300 г/т	5283,4
S 47, дозировка 400 г/т	5530,3
S 47, дозировка 500 г/т	5414,7
Контрольный	3700,0
S 39, дозировка 200 г/т	3987,0
S 39, дозировка 300 г/т	4557,0
S 39, дозировка 400 г/т	4242,0
S 39, дозировка 500 г/т	4257,0

Критерием выбора вида и дозировок добавок на первоначальном этапе выполнения эксперимента являлась величина удельной поверхности известково-песчаного вяжущего. На основании полученных данных в качестве оптимальных выбраны следующие дозировки добавок: S 40 – 300 г/т, S 47 – 400 г/т, S 39 – 300 г/т. Установлено, что указанные добавки являются интенсификаторами помола в исследуемой системе и обеспечивают повышение удельной поверхности известково-песчаного вяжущего на 300–500 см²/г по сравнению с контрольными составами. Повышение удельной поверхности можно объяснить с точки зрения электростатической теории, согласно которой в процессе измельчения на вновь образованных поверхностях частиц происходит накопление некомпенсированных свободных зарядов, что приводит к агрегированию частиц и их налипанию на мелющие тела. В конечном итоге существенно снижается размолоспособность материала. Используемые в работе ПАВ нейтрализуют стремление частиц к агломерации и способствуют эффективному измельчению материала.

Полученные образцы известково-песчаного вяжущего использовались для приготовления

ния ячеистобетонных смесей и исследования их реологических свойств.

Ячеистобетонная смесь является сложной многокомпонентной системой с высоким содержанием воды, которая должна равномерно распределяться на поверхности частиц материалов, присутствующих в ней. Однако вода обладает значительным поверхностным натяжением на границе раздела фаз, которое может быть снижено при введении в систему исследуемых анионных ПАВ. При этом облегчается распространение воды на поверхности твердых частиц за счет повышения ее смачиваемости, происходит нейтрализация разноименных зарядов и снижается вязкость смеси. Основные показатели, характеризующие реологические свойства исследуемых смесей, представлены в табл. 3.

Таблица 3

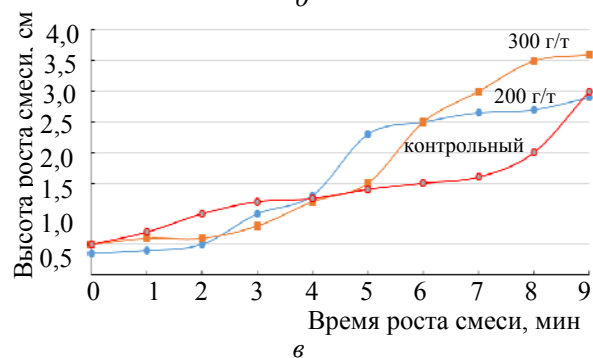
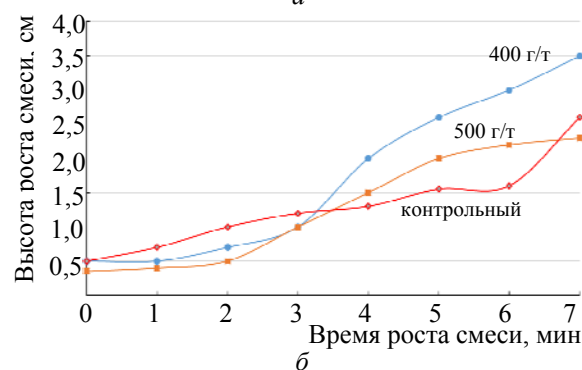
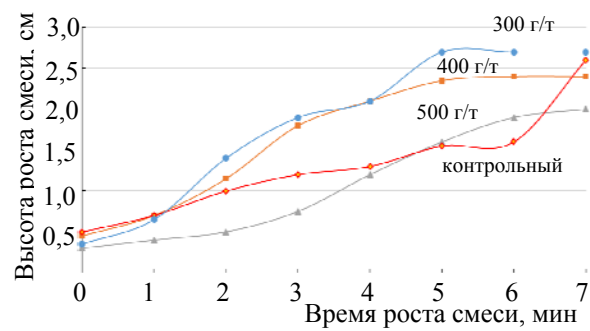
Основные показатели, характеризующие реологические свойства ячеистобетонных смесей

Состав	Растекаемость по Сутгарду при В / Т 0,65, см	Время до набора пластической прочности (30 кПа), мин	Время вспучивания массива, мин
Контрольный	30	190	9
S 40, 300 г/т	36	187	7
S 47, 400 г/т	32	190	5
S 39, 300 г/т	34	188	5

Установленный на основании оценки растекаемости смеси по Сутгарду эффект разжижения позволил снизить В / Т с 0,65 до 0,60 для составов, химизированных добавками ПАВ. Изменение реологических свойств ячеистобетонных смесей позволяет произвести их корректировку по содержанию воды, что обеспечит совпадение процессов газовыделения и структурообразования в системе, в результате чего можно получить ячеистый бетон с оптимальной пористой структурой и улучшенными физико-механическими свойствами. Установлено, что повышение дозировки для всех исследуемых добавок до 500 г/т приводит к замедлению темпа набора пластической прочности за счет отрицательного влияния ПАВ на процессы гидратации вяжущих веществ. Поэтому для указанных добавок очень важно соблюдать оптимальные дозировки в зависимости от характеристик ПАВ.

На стадии приготовления ячеистобетонных смесей визуально было установлено, что добавки линейки S-Drill оказывают существенное влияние на процесс газовыделения. Интенсивность вспу-

чивания ячеистобетонных смесей, модифицированных химическими добавками, оценивалась следующим образом. Готовую смесь заливали в стакан до определенной высоты и засекали время отсчета. В опыте использовали цилиндр с диаметром 80 мм и смесь заливали до начальной высотной метки. Через каждую минуту фиксировали высоту поднятия смеси. На рисунке представлены результаты по высоте роста массива смеси с разными дозировками добавок.



Зависимость роста ячеистобетонной смеси от вида и дозировки добавок линейки S-Drill: а – добавка S 40; б – добавка S 47; в – добавка S 39

С учетом сложного механизма действия исследуемых ПАВ на процессы газовыделения и структурообразования в ячеистобетонной смеси дозировки подбирались на основании результатов предварительных исследований индивидуально для каждой добавки. Установлено, что оптимальными добавками с точки зрения влияния ПАВ на процессы газовыделения и структурообразования по сравнению с контрольными соста-

вами являются: 300 г/т – для S 40, 400 г/т – для S 47, 300 г/т – для S 39. Интенсифицирующее действие на указанные процессы можно объяснить диспергирующим эффектом ПАВ на частицы вяжущих компонентов. На основании полученных данных в исследуемых смесях был снижен расход алюминиевой пудры, при этом достигалась высота роста смеси, соответствующая уровню роста смеси контрольного состава. Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности снижения расхода алюминиевой пудры, являющейся одним из самых дорогостоящих компонентов в составе сырьевых смесей, на 8–10% по сравнению с контрольным составом.

Полученные данные явились предпосылкой для использования результатов эксперимента, проведенного в лабораторных условиях, в опытно-промышленных испытаниях в ЗАО «Могилевский КСИ». Промышленные испытания добавки проводилось в помольно-сырьевом отделении приготовления известково-песчаного вяжущего. Дозирование добавок (дозировка 300–500 г/т) осуществлялось разбрызгиванием при помощи форсунки на транспортерную ленту подачи песка. Совместный помол извести и песка осуществляли в шаровой мельнице, время помола составляло 1 ч. Прирост удельной поверхности известково-песчаного вяжущего составил 250–300 см²/г. Полученное в процессе опытно-промышленных испытаний известково-песчаное вяжущее было использовано для производства мелких стеновых блоков с маркой по плотности D500. В процессе производства изделий не установлено отклонений от регламентированных технологических параметров производства. Кроме того, использование ПАВ линейки S-Drill на некоторых составах привело к повышению прочностных показателей на 10–15% по сравнению с контрольными составами. Полученные данные свидетельствуют о целесообразности использования анионных ПАВ в качестве комплексных добавок в технологии автоклавного ячеистого бетона.

Заключение. Проведенные исследования показали эффективность использования анионных ПАВ линейки S-Drill (ООО «СинерджиКом») в качестве добавок комплексного действия в технологии автоклавного ячеистого бетона. При введении ПАВ на стадии помола известково-песчаного вяжущего достигается повышение его удельной поверхности на 300–500 см²/г по сравнению с контрольными составами. Интенсификация процесса помола позволит повысить производительность мельницы и обеспечит экономию удельных энергозатрат на помол известково-песчаного вяжущего.

Кроме того, указанные добавки оказывают существенное влияние на реологические свойства ячеистобетонных смесей. Установлено, что при оптимальных дозировках добавок, составляющих 300–400 г/т вяжущих компонентов, растекаемость смесей по Суттарду составила 32–36 см при водотвердом отношении 0,65, время вспучивания массивов – 5–7 мин. Исследуемые добавки в зависимости от их характеристик имеют различный характер влияния на процесс газовыделения и позволяют снизить расход алюминиевой пудры в составе сырьевых смесей на 8–10% по сравнению с контрольными составами.

В ЗАО «Могилевский КСИ» осуществлен выпуск опытной партии ячеистого бетона разработанных составов. Результаты промышленных испытаний показали эффективность использования анионных ПАВ линейки S-Drill производства ООО «СинерджиКом», полученных путем окисления гидролизного лигнина, в качестве интенсификаторов помола известково-песчаного вяжущего (прирост удельной поверхности 250–300 см²/г), позволяющих благодаря установленному эффекту разжижения снизить водотвердое отношение ячеистобетонных смесей, обеспечить формирование равномерной пористой структуры и получить материал с улучшенными физико-механическими и теплофизическими свойствами.

Литература

1. Ломаченко Д. В., Кудеярова Н. П., Ломаченко В. А. Диспергация цементного клинкера при помоле с новой органической добавкой // *Строительные материалы*. 2009. № 7. С. 62–63.
2. Пагина Л. В., Дадунашвили Д. А. Влияние времени помола базальтового волокна на свойства тонкодисперсного порошка на его основе // *Master's Journal*. 2016. № 2. С. 397–401.
3. Кривобородов Ю. Р., Бурлов А. Ю., Бурлов И. Ю. Новый интенсификатор помола цемента // *Технологии бетонов*. 2007. № 3. С. 32–33.
4. Yamada K., Takahashi T., Hanehara S., Matsuhisa M. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer // *Cement and Concrete Research*. 2000. Vol. 30. P. 197–207.
5. Han D., Ferron R. D. Effect of mixing method on microstructure and rheology of cement paste // *Construction and Building Materials*. 2015. Vol. 93. P. 278–288.
6. Влияние поверхностно-активных веществ на свойства низкоцементного корундового бетона / Я. Н. Питак [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2011. № 1–2. С. 36–39.

7. Ломаченко Д. В., Кудеярова Н. П. Влияние поверхностно-активных свойств добавок на размолоспособность портландцементного клинкера // Строительные материалы. 2010. № 8. С. 58–59.

References

1. Lomachenko D. V., Kudeyarova N. P., Lomachenko D. A. Dispergation of cement clinker during grinding with new organic additive. *Stroitel'nyye materialy* [Building materials], 2009, no. 7, pp. 62–63 (In Russian).
2. Pagina L. V., Dadunashvili D. A. Influence of time milling basalt fiber on the properties of fine powders based on its. *Master's Journal*, 2016, no. 2, pp. 397–401 (In Russian).
3. Krivoborodov Yu. R., Burlov A. Yu., Burlov I. Yu. New intensifier of cement clinker grinding. *Tekhnologii betonov* [Concrete Technologies], 2007, no. 3, pp. 32–33 (In Russian).
4. Yamada K., Takahashi T., Hanehara S., Matsuhisa M. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. *Cement and Concrete Research*, 2000, vol. 30, pp. 197–207.
5. Han D., Ferron R. D. Effect of mixing method on microstructure and rheology of cement paste. *Construction and Building Materials*, 2015, vol. 93, pp. 278–288.
6. Pitak Ya. N., Peschanskaya V. V., Naumov O. S., Onasenko Yu. A. Influence of surfaceactive substances on the properties of low-cement corundum concrete. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and Industrial Ceramics], 2011, no. 1–2, pp. 36–39 (In Russian).
7. Lomachenko D. V., Kudeyarova N. P. Influence of surfaceactive properties of additives on the grindability of portland cement clinker. *Stroitel'nyye materialy* [Building materials], 2010, no. 8, pp. 58–59 (In Russian).

Информация об авторах

Барановская Екатерина Ивановна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: elf01@tut.by.

Мечай Александр Анатольевич – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: AA_M@tut.by.

Довжик Надежда Сергеевна – инженер испытательной лаборатории. ООО «Кубитек Железобетон» (220075, г. Минск, ул. Селицкого, 23, Республика Беларусь). E-mail: nadusha1995dj@gmail.com.

Колпашников Виктор Леонидович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химической гидродинамики. Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 15, Республика Беларусь). E-mail: vlk@hmti.ac.by.

Information about the authors

Baranovskaya Yekaterina Ivanovna – PhD (Engineering), Senior Researcher, Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: elf01@tut.by

Mechay Aleksandr Anatol'yevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: AA_M@tut.by

Dovzhik Nadezhda Sergeevna – test laboratory engineer. ООО “Kubitek Zhelezobeton” (23, Selitskogo str., 220075, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nadusha1995dj@gmail.com

Kolpashchikov Viktor Leonidovich – PhD (Physics and Mathematics), Leading Researcher of the Laboratory of Physical and Chemical Hydrodynamics. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovki str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vlk@hmti.ac.by

Поступила 10.04.2018

УДК 66.013:665.6

С. С. Латышев, А. И. Юсевич

Белорусский государственный технологический университет

ОСОБЕННОСТИ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ОБЪЕКТОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ BIM

В статье рассмотрены особенности реализации проектов нефтехимического комплекса с точки зрения затрат на различных этапах их жизненного цикла, приведены примеры издержек и пути их сокращения. Дано краткое описание концепции информационного моделирования (BIM).

Показаны основные этапы и последовательность проектирования технологической и монтажной части проекта. Рассмотрена схема P&ID, дана расшифровка кодировки технологических линий, раскрыто понятие классов трубопроводов и их применение. Приведен пример важности правильной организации информации в виде шифров и базы данных.

Рассмотрено применение BIM-технологии на двух основных этапах жизненного цикла проекта: проектирование и строительство и ее влияние на эффективность работ.

Приведены конкретные шаги государства по внедрению современных методов проектирования и строительства промышленных нефтехимических объектов.

Ключевые слова: 3D-проектирование, 4D-моделирование, P&ID, BIM, нефтехимический комплекс, изометрический чертеж, база данных, классы трубопроводов.

S. S. Latyshau, A. I. Yusevich

Belarusian State Technological University

THE DESIGN PECULIARITIES OF THE PETROCHEMICAL INDUSTRY UNITS USING BIM TECHNOLOGY

The article describes the projects realization features of a petrochemical complex from the expenses point of view at the various stages of their life cycle. Examples of costs at these stages and ways to reduce them are given. A brief description of the BIM concept is given.

The main stages and sequence of designing the technological and installation part of the project are shown. The P&ID scheme is considered, the encoding of the technological lines is given, the concept of piping classes and their application are disclosed. An example of the importance of the correct information organization in the form of ciphers and a database of data is given.

The BIM technology is considered in two main stages of the project life cycle: design and construction, and how it affects the performance of works.

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

Key words: 3D design, 4D modeling, P&ID, BIM, industrial petrochemical facilities, ISO, database, piping classes.

Введение. Предприятия нефтехимической промышленности представляют собой сложные в проектировании, строительстве и эксплуатации объекты. Реализация проектов нефтехимических производств – довольно затратное мероприятие, поэтому инвесторы (как частные, так и государственные) стремятся снизить затраты на всех стадиях жизненного цикла промышленного объекта, при этом не ухудшая качество и безопасность.

Основная часть. Самыми дорогими этапами реализации проекта являются строительство и эксплуатация в течение всего жизненного цикла объекта, соответственно, сокращение издержек на этих этапах значительно снизит финансовую нагрузку на инвестора и сократит сроки реализации важных проектов.

Достичь этого можно только с применением новых подходов – 4D-моделирования процесса

строительства и использования информационной модели объекта при эксплуатации. В 4D-моделировании к информационной 3D-модели объекта строительства добавляется временная шкала с планированием трудовых ресурсов в календарно-сетевом графике, то есть это виртуальное моделирование процесса строительства до начала работ на строительной площадке. По данным компании BIM Solutions Group, только за счет правильного планирования строительных работ удалось сэкономить до 25% средств при реализации промышленных объектов в Литве и Латвии [1].

Стоимость проектных работ составляет всего около 8–13% от стоимости строительства, однако решения, заложенные на этапе проектирования, могут существенно сократить либо, наоборот, увеличить издержки и сроки реализации проекта. Значительно проще и дешевле

устранить ошибки и коллизии в проектной документации (если их обнаружить на этой стадии), чем на строительной площадке, когда стоимость их устранения увеличивается в 10–100 раз, а также увеличивается время переделок, что может привести к срыву сроков и большим штрафным санкциям. Так, при строительстве установки вакуумной перегонки мазута на одном из НПЗ возникла проблема с установкой АВО (аппаратов воздушного охлаждения). Поставщик оборудования предоставил проектной организации чертежи АВО, на основании которых были запроектированы площадки обслуживания и трубопроводная обвязка. При монтаже данного оборудования на площадке выяснилось, что установке трубных пучков АВО мешают уже смонтированные площадки обслуживания. Пришлось в срочном порядке переделывать сами площадки и изменять конфигурацию трубопроводов, что повлекло за собой значительные временные и финансовые затраты. После разбирательства выяснилось, что виноват не проектировщик, а производитель оборудования, который поставил АВО, несколько отличающиеся размерами от ранее предоставленных чертежей.

Примером негативного влияния неверного проектного решения на последующую эксплуатацию нефтехимического объекта может быть случай, произошедший на установке моноэтаноламиновой (МЭА) очистки на другом НПЗ. При проектировании установки не было заложено достаточного количества фланцевых пар на трубопроводы, содержащие среды с сероводородом и МЭА. При замене участка прокорродировавшего трубопровода вместо того, чтобы вырезать аварийный участок и сварить новый, пришлось менять весь трубопровод между фланцевыми соединениями (несмотря на то, что часть его была еще пригодна для эксплуатации). Причиной тому была невозможность гарантировать надежность сварного шва между новой и существующей трубой, подвергшейся в процессе эксплуатации сероводородной коррозии.

Как следует из вышеописанного, значительным ресурсом экономики средств и сокращения сроков реализации проектов является внедрение современных подходов и технологий на всех стадиях жизненного цикла объекта, которые сформулированы в концепции информационного моделирования зданий и сооружений, сокращенно ИМЗ (BIM – Building Informational Modeling). Согласно этой концепции, на каждой стадии проектирования, строительства, эксплуатации здания или сооружения мы имеем некую информационную модель, которая отражает объем обработанной на этот момент информации об объекте [2].

Другими словами, мы создаем цифровой двойник проектируемого объекта.

Министерство архитектуры и строительства Республики Беларусь также осознает важность внедрения современных технологий. Согласно приказу № 70 от 16 марта 2018 г. «О внедрении технологии информационного моделирования», с 2022 г. все проекты промышленных и гражданских объектов с полным или частичным финансированием за счет средств бюджета должны выполняться с применением технологии информационного моделирования на всех этапах жизненного цикла строительства объекта. Помимо этого, до декабря 2019 г. необходимо разработать и усовершенствовать образовательные стандарты и программы, которые должны учитывать современные информационные технологии моделирования при подготовке проектировщиков, строителей, монтажников и руководящих работников.

Для того чтобы понять, как создается 3D-модель, а в дальнейшем и BIM-модель промышленного объекта, необходимо понять, какие проектные отделы участвуют в разработке и проектировании и как они связаны. Среди основных можно выделить технологический, монтажный, строительный, электротехнический, наружной и внутренней канализации, вентиляции и пожаротушения [3]. Конструкции и разрабатываемые указанными отделами, имеют наибольшие размеры, и чаще всего пересечения этих конструкций обусловлены проектными ошибками (например, между подводящей трубой насоса и коробом приточной вентиляции), что приводит к переделкам на строительной площадке.

Для совместной работы специалистов разных отделов создается информационная модель объекта (как правило, трехмерная), где каждый специалист моделирует свои конструкции, а остальные видят в реальном времени его работу. Для этого могут быть использованы как единые программные комплексы, включающие пространство для проектирования всех разделов (PDMS, Smart Plant), так и набор из специализированного программного обеспечения (ПО) для каждой специальности. Для нас наибольший интерес представляют этапы и последовательность разработки технологической и монтажной частей проекта.

Основой для разработки всех нефтехимических объектов является технология, которую предоставляют лицензиары в виде технологических схем (рис. 1). Зачастую лицензиары предоставляют схемы только основного процесса, а данные по всем вспомогательным системам приводят в виде таблицы потребления пара различных параметров, оборотной воды,

инструментального воздуха, азота, топливного газа и др. Поэтому проектные организации дорабатывают схемы лицензиаров, добавляя необходимые линии вспомогательных систем, а также дополняют необходимыми системами безопасности (предохранительными и отсечными клапанами, дополнительной сигнализацией), которые диктуются нормами страны, где будет строиться объект. Выбирается основное и вспомогательное оборудование, его массогабаритные размеры, расположение штуцеров.

В монтажной же части на основании выбранного оборудования и технологических схем создается компоновка установки, где определяется состав, рациональное расположение оборудования, зданий и сооружений. После того, как компоновка утверждается заказчиком, монтажники обязывают все оборудование трубопроводами согласно технологическим схемам.

Для того чтобы схемы P&ID (Piping and instrument diagram) были интеллектуальными, а не просто линиями на чертеже, и в дальнейшем информация со схем использовалась на других этапах проекта, и автоматически формировалась выпускная документация (перечень оборудования, ведомость трубопроводов, перечень арматуры и др.), необходимо их разрабатывать в специализированном ПО. Основой данного ПО является база

данных, в которую заносится информация по каждому элементу схемы, начиная от оборудования и арматуры и заканчивая технологическими линиями со всеми параметрами. На схеме каждая линия имеет свой уникальный номер и шифр. Пример такого шифра: 150 mm P01-1007-BB33 E5 HC, где:

- 150 mm – номинальный диаметр трубопровода в миллиметрах;
- P01 – условное обозначение среды в трубопроводе;
- 1007 – индивидуальный номер линии;
- BB33 – класс трубопровода;
- E5 – указывает наличие и тип обогрева;
- HC – тип изоляции.

В дальнейшем этот шифр используется для идентификации трубопровода в монтажных и изометрических чертежах (ИЧ), а также для формирования спецификации материалов для каждого трубопровода и в целом по проекту.

Основой шифра линии являются классы трубопроводов, например BB33, где:

- первая буква – условное давление (в конкретном случае «В» обозначает давление 16 кг/см²);
- вторая буква – тип стали (в конкретном случае «В» обозначает сталь углеродистая качественная);
- цифра 33 – порядковый номер класса.

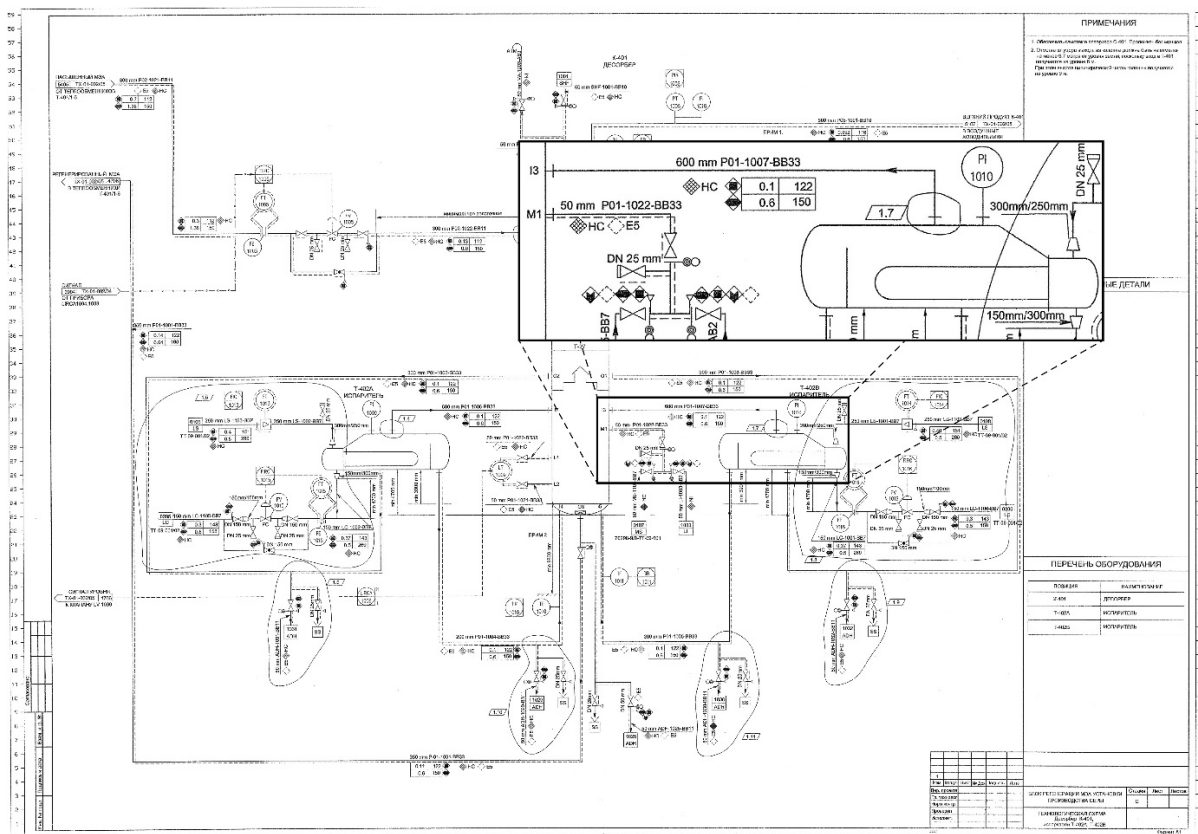


Рис. 1. Технологическая схема

Класс трубопровода представляет собой унифицированный перечень элементов трубопроводов (фланцы, трубы, трубная фасонка, арматура, прокладки и др.), которые подобраны и рассчитаны на определенную коррозию, среду и условное давление (таблица).

Такой подход позволяет как технологам, так и монтажникам применять единую номенклатуру материалов трубопроводов, а также сократить перечень элементов для заказной спецификации. Наличие классов также упрощает и ускоряет монтажникам работу по моделированию трубопроводов, поскольку не тратится время на подбор конкретных элементов, они автоматически внедряются в модели из базы данных при выборе конкретного класса и диаметра.

Именно наличие единой базы данных по проекту позволяет брать номер линии трубопровода непосредственно из технологических схем и в дальнейшем проверять правильность прокладки линии и наличие всех необходимых элементов в сравнении с P&ID.

После того как 3D-модель установки полностью создана и все смежные специальности разработали модели своих частей (ж.-б. поставщиков, электрических лотков и кабелей, металлоконструкций и др.), общая модель подвергается проверке на коллизии между всеми конструкциями (рис. 2). При наличии ошибок их устраняют, и модель используют для выпуска проектной документации в автоматическом и полуавтоматическом режиме в зависимости от ПО и требований заказчика.

Коррозия	Фланцы	Уплотн. поверхность фланцев	BV33			
3 мм	PN 16	Исполнение 2–3 ГОСТ 12815–80				
Углеродистая сталь качественная 20						
Среда	Н – Нефть Г – Газ		Дв – Дренаж воды Тн – Теплоноситель			
Элементы фланцевых соединений						
Элемент	DN	PN	Форма	Материал	Стандарт	
Фланец	15–500	16	2–3	Сталь 20	ГОСТ 12821–80	
Шпилька			2–1	Сталь 35	ОСТ 26-2040–96	
Гайка				Сталь 25	ОСТ 26-2041–96	
Прокладка	15–500	16	СПД Д-4-281,6-4,5	12X18H10T	ОСТ 26.260.454–99	
Заглушка фланцевая	65–500	16		09Г2С	АТК 24.200.02.90	
Трубы						
<i>Трубы бесшовные</i>						
Элемент	DN	S1	Обозначение	Материал	Стандарт	
Труба	15	4	18×4	Сталь 20	ГОСТ 8734–78	
Труба	25	4,5	32×4,5	Сталь 20	ГОСТ 8734–78	
Труба	50	5	57×5	Сталь 20	ГОСТ 8734–78	
Труба	250	8	273×8	Сталь 20	ГОСТ 8734–78	
Труба	300	8	325×8	Сталь 20	ГОСТ 8734–78	
Фитинги						
<i>Отводы гнутые</i>						
Элемент	DN	S1	Обозначение	Материал	Стандарт	
Отвод	15	4	18×4	Сталь 20	ОСТ 36-42–81	
Отвод	25	4,5	32×4,5	Сталь 20	ОСТ 36-42–81	
<i>Отводы бесшовные R = 1.5DN</i>						
Элемент	DN	S1	Обозначение	Материал	Стандарт	
Отвод	50	5	П 57×5	Сталь 20	ГОСТ 17375–2001	
Отвод	80	6	П 219×8	Сталь 20	ГОСТ 17375–2001	
Отвод	250	8	П 273×8	Сталь 20	ГОСТ 17375–2001	
<i>Переход бесшовный концентрический (К) и эксцентрический (Э)</i>						
Элемент	DN	S1	S2	Обозначение	Материал	Стандарт
Переход	40×25	5	5	ПК (ПЭ) 45×5–32×5	Сталь 20	ГОСТ 17378–2001
Переход	150×80	8	6	ПК (ПЭ) 159×8–89×6	Сталь 20	ГОСТ 17378–2001
<i>Тройник бесшовный равнопроходной</i>						
Элемент	DN	S1	S2	Обозначение	Материал	Стандарт
Тройник	50	5		П 57×5	Сталь 20	ГОСТ 17376–2001
Тройник	250	10		П 273×10	Сталь 20	ГОСТ 17376–2001
Тройник	300	10		П 325×10	Сталь 20	ГОСТ 17376–2001

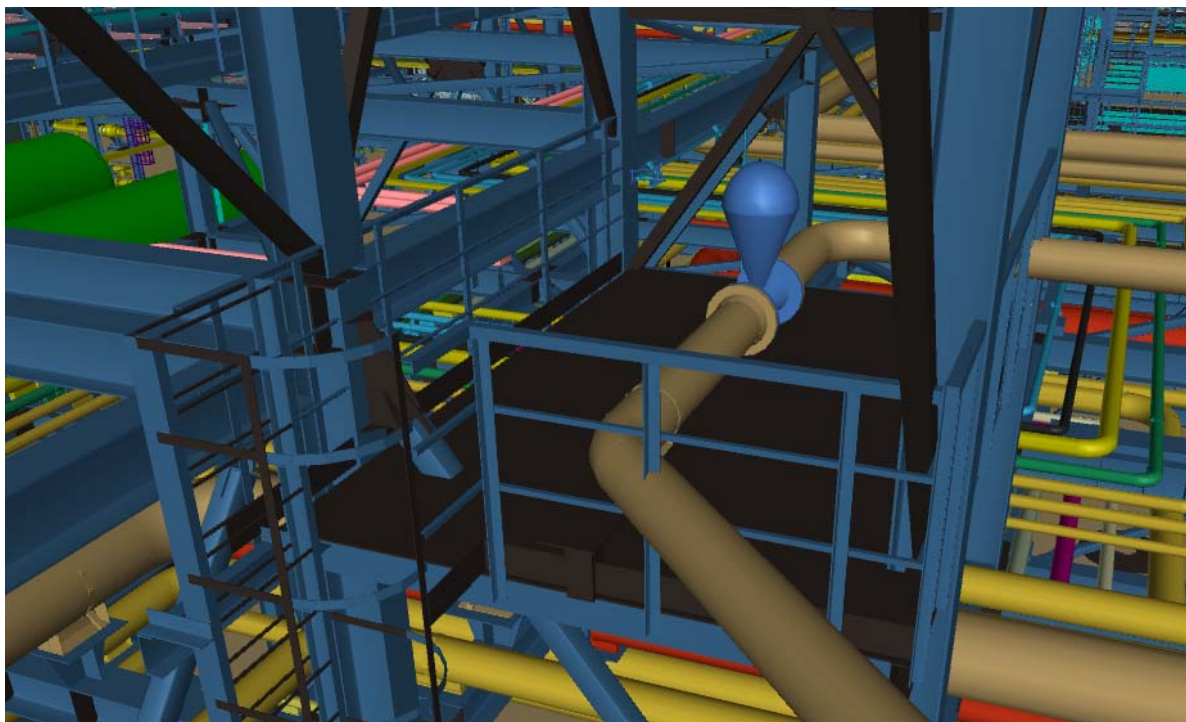


Рис. 2. Коллизия металлоконструкции и трубопровода

Для монтажа трубопроводов на площадке используют изометрические чертежи (ИЧ, рис. 3), представляющие собой изометрию трубопровода в одну линию со спецификацией всех

элементов, из которых он состоит. Указаны размеры, расположение сварных швов, длина прямых участков труб – вся та информация, которая облегчает сборку данного трубопровода.

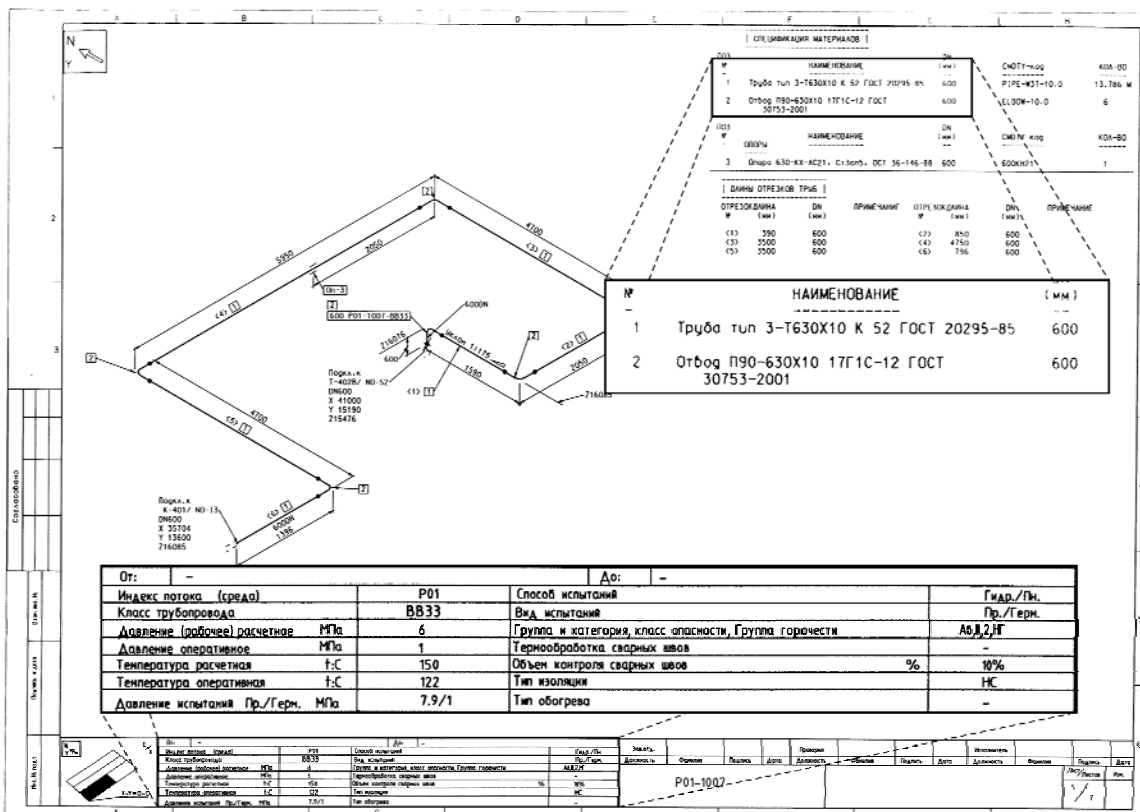


Рис. 3. Изометрический чертеж трубопровода

Также указаны все технологические параметры трубопровода, которые необходимы для контроля качества трубы после монтажа (способ и вид испытаний, объем контроля сварных швов). Все вышеописанные данные для ИЧ берутся из базы данных, разработанной еще на стадии создания технологической схемы.

Аналогичный подход к структуре и организации работ применим и к остальным специальностям – электрика, вентиляция, канализация. В строительной части есть свои особенности, но основа ее – это база данных.

Результатом проектной деятельности являются рабочая документация и информационная модель, которые передаются на этап строительства. Именно использование BIM-модели при возведении объекта экономит значительные средства и время. Так, при моделировании процесса строительства (4D) сокращаются издержки на логистику строительных материалов и содержания складских площадок. Строители знают точное время, когда понадобится тот или

иной элемент и возможен монтаж с «колес», что значительно экономит время.

С помощью 4D-моделирования генподрядчик всегда знает и наглядно видит последовательность работ, поэтому не возникнет ситуации, когда необходимо срочно переносить временный склад, поскольку на его месте необходимо вести земельные работы. Все это позволяет экономить до 20–25% средств на строительстве [1]

Заключение. В современных условиях, когда проекты с каждым днем становятся все сложнее, а сроки на их реализацию сокращаются, необходимо использовать весь спектр возможностей, которые дают современные цифровые технологии. Основой является информация, и от того, как она собирается, обрабатывается, и используется, во многом зависит успех выполнения проекта. Новый подход в виде BIM-концепции дает инженеру мощный инструмент, который принципиально меняет философию проектирования.

Литература

1. BIM форум Минск 2016. Видеозапись форума / Компания ООО «BIM Решения». URL: <http://bimforum.by/bim-forum-minsk-2016> (дата обращения: 12.04.2018).
2. Талапов В. В. Технология BIM. Суть и особенности внедрения информационного моделирования зданий. М.: ДМК ПРЕСС, 2015. 409 с.
3. Латышев С. С., Юсевич А. И. Современные тенденции в проектировании промышленных нефтехимических объектов // Труды БГТУ. Серия 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2018. № 1. С. 65–72.

References

1. *BIM Forum Minsk 2016. Videozapis' foruma* [BIM Forum Minsk 2016. Video recording of the forum]. Available at: <http://bimforum.by/bim-forum-minsk-2016> (accessed 12.04.2018).
2. Talapov V. V. *Tekhnologiya BIM. Sut' i osobennosti vnedreniya informatsionnogo modelirovaniya zdaniy* [BIM technology. The essence and features of the introduction of information modeling of buildings]. Moscow, DMK PRESS Publ., 2015. 409 p.
3. Latyshau S. S., Yusevich A. I. Modern trends in design of industrial petrochemical facilities. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemical Engineering, Biotechnology, Geoecology, 2018, no. 1, pp. 65–72 (In Russian).

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 Siarheevich – 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

Yusevich Andrey 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 12.04.2018

УДК 648.18:661.185.6

А. И. Сумич, Л. С. Ещенко

Белорусский государственный технологический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА СОЛЕЙ КИСЛОТ (H_xAn), ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ «СУХОЙ» НЕЙТРАЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ $Na_2CO_3 - H_xAn - H_2O$

Исследован состав производных кислот (H_xAn), образующихся при «сухой» нейтрализации H_xAn в системе $Na_2CO_3 - H_xAn$ (H_3PO_4 , H_2SO_4 , $H_3C_6H_5O_7$, CH_3COOH) – H_2O . Установлено влияние концентрации H_3PO_4 на содержание ортофосфата и гидрофосфата натрия в составе продуктов синтеза. Отмечено, что при «сухой» нейтрализации H_2SO_4 помимо смешанной соли угольной кислоты $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ образуется смешанная соль $Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4$ (буркеит). Определено содержание различных типов H_2O в составе солевых композиций. Показано, что при нейтрализации серной и лимонной кислот карбонатом натрия характерно образование безводных или маловодных гидратированных солей, а поступающая с раствором кислот вода преимущественно расходуется на образование гидратированных карбонатсодержащих соединений. Отмечено, что продукты «сухой» нейтрализации исследуемых кислот могут быть использованы для создания на их основе мало- и бесфосфатных моющих средств.

Ключевые слова: солевая композиция, сесквикарбонат натрия, буркеит, синтетические моющие средства, гидратация, «сухая» нейтрализация.

A. I. Sumich, L. S. Yeshchenko

Belarusian State Technological University

STUDY OF THE COMPOSITION OF ACID SALTS FORMED IN “DRY” NEUTRALIZATION IN $Na_2CO_3 - H_xAn - H_2O$ SYSTEM

Composition of derivative acids (H_xAn) formed in “dry” neutralization of H_xAn in $Na_2CO_3 - H_xAn$ (H_3PO_4 , H_2SO_4 , $H_3C_6H_5O_7$, CH_3COOH) – H_2O system is studied. The influence of H_3PO_4 concentration on the content of orthophosphate and sodium hydrogen phosphate in the composition of the products of synthesis is found. It is noted that mixed salt of carbonic acid $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ and mixed salt $Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4$ (burkeite) are formed in “dry” neutralization of H_2SO_4 . The content of various types of H_2O in the composition of the builders is determined. The formation of anhydrous or low-water hydrated salts is characteristic in “dry” neutralization of sulfuric and citric acids by sodium carbonates and the water of the acid solutions is expended mainly on the formation of hydrated carbonate containing compounds. The products of the “dry” neutralization of the acids under study can be used to create on their basis low- and non-phosphate detergents.

Key words: builder, sodium sesquicarbonate, burkeite, synthetic detergents, hydration, “dry” neutralization.

Введение. Синтетические моющие средства (СМС) включают до 90 мас. % смеси солей неорганических и органических кислот, в частности фосфатов, силикатов, карбонатов, сульфатов, хлоридов, цитратов щелочных металлов, устраняющих общую жесткость воды, регулирующих рН моющих растворов, диспергирующих загрязнения и др. и, тем самым, повышающих моющую способность СМС. В работах [1–2] показано, что путем «сухой» нейтрализации кислот в системе $Na_2CO_3 - H_xAn - H_2O$ могут быть получены солевые композиции, включающие карбонатсодержащие фазы $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, $NaHCO_3$, смешанную соль угольной кислоты $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$, и соли применяемых кислот H_xAn . Отмечено, что образование в данной системе порошкообразных продуктов происходит вследствие связывания до 75–77% поступающей с раствором H_xAn

воды в кристаллогидраты солей угольной и других кислот. Установлена зависимость выхода карбонатсодержащих соединений, в частности смешанной соли угольной кислоты $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ (сесквикарбоната натрия), являющейся гипоаллергенным неслеживаемым соединением, от условий «сухой» нейтрализации [1–2]. Получены солевые композиции с содержанием около 60–65 мас. % $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$.

Целью данной работы явилось исследование влияния типа кислоты и ее концентрации на гидратность и состав соответствующих солей.

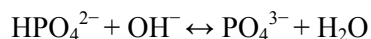
Основная часть. Синтез солевых композиций осуществляли путем напыления водных растворов ортофосфорной, лимонной, уксусной и серной кислот на порошкообразный карбонат натрия (размер исходных частиц не более 0,1 мм)

при интенсивном перемешивании в лабораторном блендере. Методика синтеза и обоснование молярных соотношений Na_2CO_3 / H_xAn и H_2O / Na_2CO_3 приведены в работах [1–2].

Фазовый состав солевых композиций устанавливали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker AXS (Германия). Содержание кристаллических фаз оценивали с помощью программного обеспечения к прибору по соотношению интенсивности опорных рефлексов определяемых в образце фаз к интенсивностям рефлексов эталонных соединений, имеющихся в базе данных программы. Массовую долю кристаллизационной и химически связанной воды в составе солевых композиций рассчитывали на основании данных количественного рентгенофазового анализа. Содержание свободной воды определяли на влагомере Sartorius MA 30 (Германия) по потере массы образцов при 40°C.

В табл. 1 представлены условия получения и результаты исследования состава натриевых солей применяемых кислот H_xAn . Как видно из представленных данных, при нейтрализации растворов H_3PO_4 независимо от молярного со-

отношения Na_2CO_3 / H_3PO_4 образуются фосфаты натрия с различным числом замещенных протонов H^+ катионами Na^+ и количеством кристаллизационной воды. Примечательно, что с увеличением концентрации кислоты доля средней соли закономерно снижается (рисунок), а гидрофосфата натрия увеличивается (табл. 1). Известно, что нейтрализация раствора H_3PO_4 происходит вначале до Na_2HPO_4 . Образование средней соли возможно лишь в сильнощелочной среде, когда равновесие



сдвинуто вправо. Количество OH^- -ионов в системе $Na_2CO_3 - H_3PO_4 - H_2O$ определяется содержанием воды, которое, в свою очередь, зависит от концентрации кислоты. С ростом молярного соотношения H_2O / Na_2CO_3 в результате более глубокого гидролиза Na_2CO_3 количество OH^- -ионов возрастает, что, по видимому, и является следствием повышения содержания $Na_3PO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 8, 12$) [1].

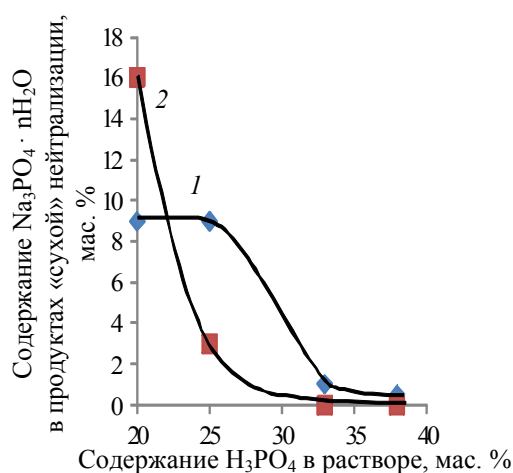
Известно, что фосфаты натрия образуют кристаллогидраты с числом молей кристаллизационной воды более 2,0.

Таблица 1

Условия получения и состав солевых композиций, образующихся в системе $Na_2CO_3 - H_xAn - H_2O$

№ образца	Условия получения				Результаты исследования		
	тип H_xAn	содержание H_xAn в растворе, мас. %	молярное соотношение		содержание натриевых солей кислот H_xAn , мас. %		
			Na_2CO_3 / H_xAn	H_2O / Na_2CO_3			
1	H_3PO_4	20,0	4,0	5,0	$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O^*$, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	13	
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$					9		
2			6,0	4,0	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, $Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$	16	
3					7,5	3,0	$Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$
4		10,5	2,0	$Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$	10		
5		25,0	4,0	4,0	$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	9 9	
6					6,0	3,0	$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$
7		33,0	4,0	3,0			$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$
8	6,0				2,0	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	1
9		$H_3C_6H_5O_7$	40,0	6,0		3,0	$Na_3(C_6H_5O_7) \cdot 2H_2O$
10	50,0		1,5		32		
11	60,0		1,0		35		
12	CH_3COOH	30,0	2,0	3,5	$CH_3COONa \cdot 3H_2O$	31	
13		40,0				2,5	35
14		50,0				2,0	38

* Содержание кристаллогидратов фосфата натрия представлено в пересчете на безводную соль.



Влияние содержания H₃PO₄ в растворе на массовую долю Na₃PO₄ · nH₂O (в пересчете на безводную соль).
Молярные соотношения Na₂CO₃ / H₃PO₄: 1 – 4,0; 2 – 6,0

Это обуславливает образование в системе Na₂CO₃ – H₃PO₄ – H₂O преимущественно многоводных солей состава Na₂HPO₄ · 7H₂O, Na₃PO₄ · 8H₂O, Na₃PO₄ · 12H₂O и связывание до 22–54% свободной воды, поступающей с раствором H₃PO₄, в кристаллизационную

(табл. 2). Значительная доля воды (15–52%) связывается также и за счет образования гидратированных солей угольной кислоты Na₂CO₃ · H₂O, Na₂CO₃ · NaHCO₃ · 2H₂O. Химически связанная H₂O содержится в составе гидрофосфата и гидрокарбоната натрия. Ее содержание не превышает 5 мас. %. Массовая доля свободной H₂O с увеличением содержания H₃PO₄ в системе Na₂CO₃ – H₃PO₄ – H₂O закономерно снижается и при использовании 33%-ной H₃PO₄ составляет 2 мас. % (табл. 2).

Производные лимонной кислоты независимо от ее содержания в растворе представлены гидратированным цитратом натрия состава Na₃(C₆H₅O₇) · 2H₂O (табл. 1). С увеличением массовой доли H₃C₆H₅O₇ содержание Na₃(C₆H₅O₇) · 2H₂O закономерно увеличивается и при использовании 60%-ной H₃C₆H₅O₇ составляет 35 мас. %. Данная соль имеет сравнительно меньшее количество связанной воды в отличие от гидратированных фосфатов натрия, образующихся в системе Na₂CO₃ – H₃PO₄ – H₂O. Это приводит к тому, что значительная доля свободной воды при «сухой» нейтрализации раствора H₃(C₆H₅O₇) карбонатом натрия расходуется на более глубокую гидратацию последнего с образованием не только Na₂CO₃ · H₂O, но и Na₂CO₃ · 7H₂O.

Таблица 2

Содержание различных типов воды в составе продуктов «сухой» нейтрализации, полученных в системе Na₂CO₃ – H_xAn – H₂O

№ образца*	Содержание воды в составе продуктов «сухой» нейтрализации, полученных в системе Na ₂ CO ₃ – H _x An – H ₂ O				
	Свободная	Кристаллизационная		Химически связанная	
		в составе кристаллогидратов солей H _x An	с карбонатсодержащими фазами	в составе кислых солей H _x An	в составе NaHCO ₃
H _x An – H ₃ PO ₄					
1	10	22	6	1	2
2	4	20	10	0	3
3	4	15	12	0	2
4	3	8	11	0	2
5	8	16	10	1	2
6	3	16	12	1	2
7	5	13	7	1	4
8	2	5	12	1	3
H _x An – H ₃ C ₆ H ₅ O ₇					
9	5	3	11	0	3
10	5	4	11	0	3
11	2	4	9	0	2
H _x An – CH ₃ COOH					
12	11	12	10	0	1
13	9	14	10	0	1
14	6	15	7	0	3

* Номер образца соответствует номеру в табл. 1.

Так, массовая доля кристаллизационной воды, входящей в состав дигидрата цитрата натрия для образцов № 9–11, находится на уровне 3–4 мас. %, а гидратированных карбонатсодержащих соединений – 9–11 мас. % (табл. 2). Содержание свободной H_2O с уменьшением молярного соотношения H_2O / Na_2CO_3 с 3,0 до 1,0 снижается с 5 до 2 мас. % соответственно. Таким образом, вода, поступающая с раствором $H_3(C_6H_5O_7)$, расходуется преимущественно на образование гидратированных карбонатсодержащих фаз. Содержание химически связанной воды, входящей в состав гидрокарбоната натрия, не превышает 3 мас. % (табл. 2).

Соль уксусной кислоты представлена кристаллогидратом ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, массовая доля которой с увеличением содержания CH_3COOH с 30 до 50 мас. % закономерно увеличивается с 31 до 38 мас. %. Согласно расчетным данным, содержание кристаллизационной воды в составе продуктов синтеза составляет 22–24 мас. % (табл. 2). При этом значительная доля (35–48%) данного типа H_2O обусловлена наличием тригидрата ацетата натрия. На долю карбонатсодержащих фаз приходится всего 23–29% от общего количества воды в системе. Содержание химически связанной воды в составе гидрокарбоната натрия не превышает 1–3 мас. %. Доля свободной воды для карбонатацетатсодержащих солевых композиций сравнительно выше, чем для продуктов, полученных в системе $Na_2CO_3 - H_3(C_6H_5O_7) - H_2O$, и находится на уровне 6–11 мас. %.

Характерной особенностью системы $Na_2CO_3 - H_2SO_4 - H_2O$ является наличие в продуктах синтеза помимо смешанной соли угольной кислоты – сесквикарбоната натрия, а также

и смешанной соли состава $Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4$ – буркеита. Содержание $Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4$ находится на уровне 5–10 мас. %. Образование буркеита связано с близкой растворимостью Na_2CO_3 и Na_2SO_4 [3], обуславливающей их совместную кристаллизацию. Помимо буркеита в продуктах синтеза присутствует 5–15 мас. % безводного сульфата натрия. Основная доля воды, поступающей с раствором кислоты, расходуется на образование гидратированных карбонатсодержащих соединений – $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$. Содержание свободной воды не превышает 1 мас. %.

Ввиду наличия в составе фосфатов, цитратов натрия, устраняющих общую жесткость воды, сульфата натрия, повышающего ионную силу моющих растворов, или ацетата натрия, препятствующего изменению окраски тканей при их стирке, полученные солевые композиции представляют интерес как основа для мало- и бесфосфатных моющих средств.

Заключение. Совокупность и анализ экспериментальных данных позволили установить, что при «сухой» нейтрализации кислот карбонатом натрия при 2–4-кратном его избытке образуются соли кислот с числом молей кристаллизационной H_2O , равным 7, 8, 12 (для фосфатов натрия), 2 (для цитрата натрия) 3 (для ацетата натрия). Образование безводных солей в виде буркеита $Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4$ и Na_2SO_4 характерно только для системы $Na_2CO_3 - H_2SO_4 - H_2O$. Трехосновная ортофосфорная кислота, в отличие от лимонной кислоты, образует как средние, так и кислые соли в зависимости от ее концентрации, что объясняется содержанием воды в системе $Na_2CO_3 - H_3PO_4 - H_2O$ и наличием OH^- -групп в результате гидролиза Na_2CO_3 .

Литература

1. Сумич А. И. Исследование условий образования сесквикарбоната натрия в системе $H_3PO_4 - Na_2CO_3 - H_2O$ // ЖПХ. 2015. Т. 88, вып. 5. С. 689–694.
2. Сумич А. И. Исследование состава и свойств продуктов, образующихся при взаимодействии Na_2CO_3 с протонсодержащими реагентами // ЖПХ. 2015. Т. 88, вып. 12. С. 130–134.
3. Справочник химика: в 6 т. / редкол.: Б. П. Никольский (гл. ред.) [и др.]. Л.: Химия, 1965. Т. 3: Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. 1008 с.

References

1. Sumich A. I. Study of formation conditions of sodium sesquicarbonate in $H_3PO_4 - Na_2CO_3 - H_2O$ system // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2015, vol. 88, issue 5, pp. 733–737. DOI: 10.1134/S1070427215050031.
2. Sumich A. I. Study of the composition and properties of products formed in interaction of Na_2CO_3 with proton-containing reagents // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, vol. 88, issue 12, pp. 1923–1927. DOI: 10.1134/S10704272150120038.
3. *Spravochnik khimika: v 6 t.* [Reference Book of Chemist: in 6 vol.]. Ed. by B. P. Nikolskiy. Leningrad, Khimiya Publ., 1965, vol. 3: Chemical equilibrium and kinetics. Properties of solutions. Electrode processes. 1008 p.

Информация об авторах

Сумич Андрей Иванович – кандидат технических наук, ассистент кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: detergent@tut.by

Ещенко Людмила Семеновна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: yeshchanko@belstu.by

Information about the authors

Sumich Andrey Ivanovich – PhD (Engineering), Assistant Lecturer, the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: detergent@tut.by

Yeshchenko Lyudmila Semenovna – DSc (Engineering), Professor, the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yeshchanko@belstu.by

Поступила 19.04.2018

УДК 666.117.2

Л. Ф. Папко¹, М. В. Дяденко¹, А. В. Кузьмин², Н. М. Поротникова²¹Белорусский государственный технологический университет²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (Российская Федерация)**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СТЕКЛОГЕРМЕТИКИ
ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Представлены результаты исследования стекол систем SrO – ZnO – Al₂O₃ – SiO₂ и Na₂O – MgO – Al₂O₃ – SiO₂ с целью разработки на их основе высокотемпературных герметиков для твердооксидных топливных элементов.

По результатам изучения кристаллизационной способности стекол и формирования спаев на их основе установлено, что вакуумплотные соединения могут быть получены на основе кристаллизующихся стекол системы Na₂O – MgO(CaO) – Al₂O₃ – SiO₂. В стеклокристаллических материалах на основе стекол данной системы в качестве кристаллических фаз выделяются диопсид MgCa[Si₂O₆] и нефелин Na[Si₂Al₂O₈]. Выделение данных фаз обеспечивает достижение высоких показателей ТКЛР стеклокристаллических материалов и, как следствие, согласование с материалами твердооксидных топливных элементов.

В результате проведенных исследований синтезированы стеклокристаллические материалы, которые по технологическим и термическим свойствам могут быть использованы в качестве стеклогерметика твердооксидных топливных элементов.

Ключевые слова: стеклогерметик, твердооксидный топливный элемент, кристаллизационная способность, фазовый состав, температурный коэффициент линейного расширения.

L. F. Papko¹, M. V. Dyadenko¹, A. V. Kuzmin², N. M. Porotnikova²¹Belarusian State Technological University²Institute of High Temperature Electrochemistry of the UB RAS (Russian Federation)**HIGH-TEMPERATURE SEALANTS FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS**

The results of the research of the glasses of the SrO – ZnO – Al₂O₃ – SiO₂ and Na₂O – MgO – Al₂O₃ – SiO₂ systems for the purpose of development on their basis of high-temperature sealants for solid oxide fuel cells are presented.

By results of studying of glass crystallization ability and formation of junctions on their basis it is established that vacuum-tight connections can be received on the basis of the crystallizing Na₂O – MgO(CaO) – Al₂O₃ – SiO₂ system glasses. In the glass-crystalline materials on the basis of glasses of this system as crystal phases of MgCa[Si₂O₆] diopside, Na[Si₂Al₂O₈] nepheline are formed. Formation of these phases provides achievement of high rates of TCLE glass-crystalline materials and, as a result, coordination with materials of solid oxide fuel cells.

As a result of the conducted researches glass-crystalline materials which on processing and thermal behavior can be used as a glass sealant for solid oxide fuel cells are synthesized.

Key words: sealants, solid oxide fuel cell, crystallization ability, phase composition, temperature coefficient of linear expansion.

Введение. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – это высокоэффективные устройства для преобразования химической энергии топлива в электрическую и тепловую энергию. Электролитом ТОТЭ является керамический материал (например, оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия), обладающий кислородной проводимостью. Важное значение для эффективности и долговечности ТОТЭ имеют герметики, которые используются для предотвращения смешивания газов между анодным и катодным участками элемента и обеспечения электрической изоляции. Герметики должны быть химически устойчивы в окислительной и восстановительной среде, не взаи-

модействовать с функциональными материалами ТОТЭ и быть согласованными с ними по температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР), иметь низкую проводимость, хорошую адгезию и механическую прочность. Помимо достижения требуемых показателей термических, механических и электрических свойств, герметик должен обеспечивать стабильность характеристик в условиях длительной работы при повышенных температурах. Рабочая температура топливного элемента может варьироваться от 600°C до 1000°C, а срок его службы должен составлять тысячи часов. В настоящее время в ТОТЭ используют два основных типа герметиков: аморфные высокотемпературные

стекла и стеклокристаллические материалы. Использование стекол и стеклокристаллических материалов позволяет удовлетворить большинство требований, которые предъявляются к герметикам ТОТЭ [1, 2].

Преимущества использования высокотемпературных стекол в качестве герметиков заключается в том, что при высоких температурах они переходят в пластическое состояние, вследствие чего релаксируют возникающие напряжения. Однако метастабильное стеклообразное состояние является причиной протекания процессов фазового разделения в широком температурном интервале. Поскольку рабочие температуры ТОТЭ отвечают интервалу кристаллизации, использование исходных некристаллизующихся стекол в виде монолитных образцов в качестве герметика приведет к кристаллизации в процессе работы и, как следствие, к изменению свойств. Изменение ТКЛР герметика вследствие кристаллизации вызывает возникновение напряжений и нарушение герметичности спая.

Следовательно, наиболее приемлимым является использование кристаллизующихся стекол (стеклокристаллических материалов). При формировании спая на основе порошкообразного стекла происходит спекание его частиц и их кристаллизация, при этом наличие развитой поверхности порошка стимулирует образование большого числа кристаллических зародышей. В этом случае свойства стеклокристаллических материалов, в частности ТКЛР, могут варьироваться в широком диапазоне за счет выбора соответствующих кристаллических фаз и изменения соотношения объемной доли стекловидной и кристаллической фаз [3].

Составы герметиков разрабатываются для каждой конкретной конструкции ТОТЭ с учетом согласования по величине ТКЛР с материалами элемента, а также химической совместимости с данными материалами. Показатели ТКЛР компонентов ТОТЭ составляют $(9,5-12) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для электролита, $(12-14) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для катода, $(10-14) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для анода и $(11-15) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для интерконнектора. При разработке герметиков необходимо учитывать возможное химическое взаимодействие при контакте с компонентами ТОТЭ. В частности, рядом исследований установлена высокая реакционная способность барийсодержащих герметиков по отношению к металлическому интерконнектору. В результате химического взаимодействия между жаростойкими сплавами, содержащими хром, и герметизирующим стеклом образуется хромат бария BaCrO_4 [1, 4].

При выборе стеклообразующей системы для синтеза стеклокристаллических материалов для спаивания и герметизации ТОТЭ необходимо обеспечить образование кристаллических фаз с

высокими показателями ТКЛР. В магнийсиликатной системе такими фазами являются энстатит MgSiO_3 и форстерит Mg_2SiO_4 с величиной ТКЛР $(9-12) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, в кальцийсиликатной системе – ортосиликат кальция Ca_2SiO_4 с ТКЛР $(10-14) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, в натрийалюмосиликатной системе – нефелин $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ($11,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Ряд кристаллических фаз с высокими показателями термического расширения образуются в системах $\text{BaO} - \text{SiO}_2$ и $\text{BaO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$. В системах $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ могут выделяться различные модификации целльзиана как с высоким ТКЛР, например гексацелльзиан $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (ТКЛР составляет $(8-11) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), так и с низким [1, 3].

В ряде исследований разработка стеклогерметиков осуществлялась на основе систем типа $\text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, где $\text{RO} - \text{CaO}, \text{MgO}, \text{SrO}, \text{BaO}, \text{ZnO}$, в широком диапазоне составов при введении как отдельных модификаторов, так и их комбинаций. В качестве модифицирующих добавок используют $\text{B}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{NiO}$. Герметики, удовлетворяющие ряду требований, получены на основе стеклообразующей системы $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O}) - \text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, где $\text{RO} - \text{CaO}, \text{MgO} + \text{CaO}, \text{CaO} + \text{BaO}$ [1-3, 5, 6].

Целью настоящей работы является синтез и исследование стеклокристаллических материалов для высокотемпературных герметиков ТОТЭ, согласованных по термическим свойствам с керамикой на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, и интерконнектором из жаропрочного сплава типа Crofer22APU.

Основная часть. Для получения высокотемпературных стеклогерметиков синтезированы стекла на основе систем $\text{SrO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Содержание SiO_2 в составе стекол изменялось в пределах 45–60 мол. %, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5-20$ мол. %, содержание оксидов-модификаторов группы RO составляло 25–40 мол. %. Кроме того, в качестве добавок вводились оксиды $\text{B}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{La}_2\text{O}_3$ в количестве 3–5 мол. %.

Стекла синтезировали при температуре 1450–1500°C в газовой печи периодического действия. По результатам синтеза определено, что с ростом содержания оксида алюминия в составе опытных стекол возрастает вязкость стеклорасплавов, вследствие чего для их осветления и достижения однородности необходимо повышать температуру синтеза и длительность выдержки при максимальной температуре.

Кристаллизационная способность опытных стекол оценивалась по результатам градиентной термообработки в электропечи в диапазоне температур 550–1100°C с последовательной выдержкой в течение 15, 30, 45 и 60 мин, а также

по данным термического анализа, который проводился методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью измерительного блока DSC 404 F3 Pegasus.

По результатам градиентной термообработки монолитных образцов стекла системы $\text{SrO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ проявляют пониженную склонность к фазовому разделению. Поверхностная кристаллизация стекол в виде кристаллической пленки проявляется при температурах свыше 800°C . Время, необходимое для появления признаков кристаллизации, уменьшается от 60 до 15 мин с увеличением содержания оксидов-модификаторов $\text{SrO} + \text{ZnO}$ в составе стекол. По данным термического анализа порошкообразных образцов стекол указанной системы они характеризуются высокой температурой стеклования – $715\text{--}735^\circ\text{C}$ и, соответственно, температурой начала деформации (размягчения), составляющей $750\text{--}775^\circ\text{C}$. Температура начала кристаллизации стекол системы $\text{SrO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ составляет $900\text{--}935^\circ\text{C}$, а процессы кристаллизации активно развиваются в температурном интервале $950\text{--}1050^\circ\text{C}$.

По результатам градиентной термообработки определено, что стекла системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ проявляют склонность к объемной кристаллизации в температурном интервале $650\text{--}1100^\circ\text{C}$, а температурный интервал кристаллизации расширяется с ростом содержания MgO .

На рис. 1 представлены характерные для опытных стекол данной системы кривые ДСК.

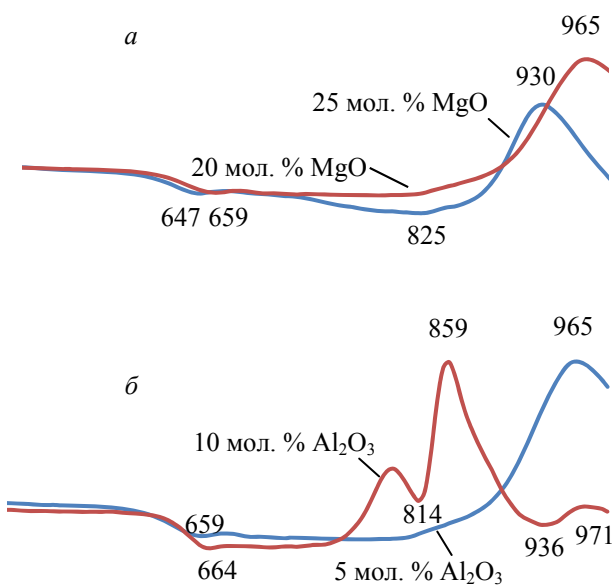


Рис. 1. Результаты ДСК стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при замене SiO_2 на MgO (а) и Al_2O_3 на MgO (б)

С ростом содержания MgO , вводимого взамен SiO_2 при постоянном содержании Na_2O и Al_2O_3 ,

возрастает интенсивность эффекта кристаллизации, расширяется температурный интервал кристаллизации, а температура максимума кристаллизации повышается от 930 до 965°C .

Рост содержания Al_2O_3 за счет MgO при постоянном содержании SiO_2 обуславливает расширение температурного интервала кристаллизации, что связано, очевидно, с выделением нескольких кристаллических фаз с различной энергией активации процесса кристаллизации. Температура максимума экзоэффекта, отвечающего выделению основной кристаллической фазы, составляет 860°C . Особенностью кривых ДСК опытных стекол является наличие широких эндоэффектов, предшествующих эффектам кристаллизации. Температурные интервалы, отвечающие данным эффектам и определяемые как разность температур начала кристаллизации и температуры стеклования, составляют $130\text{--}230^\circ\text{C}$.

Можно предположить, что при термической обработке опытных стекол процессам кристаллизации предшествует ликвационное разделение. Возможность метастабильной ликвации в стеклах систем $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{SrO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ обусловлено наличием в их составе добавок TiO_2 . Как известно, диоксид титана инициирует процессы объемной кристаллизации в силикатных системах вследствие создания развитой поверхности при разделении на две несмешивающиеся аморфные фазы. Области несмешиваемости аморфных фаз имеются также в системах типа $\text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и примыкают на диаграммах состояния к стороне $\text{RO} - \text{SiO}_2$, при этом с ростом силы поля катиона-модификатора указанные области расширяются [4, 7].

Для апробации опытных стекол в качестве герметика ТОТЭ порошок стекла со связующим наносили на керамическую подложку из стабилизированного иттрием диоксида циркония. По результатам лазерного дисперсионного анализа, проводимого с помощью прибора «Analysette 22» фирмы FRITSCH, определено, что размер частиц порошка изменялся от 4 до 40 мкм, при этом преобладала фракция $10\text{--}20$ мкм. Обжиг образцов проводился в электропечи при температуре $1050\text{--}1100^\circ\text{C}$ в течение 20 мин. По результатам визуальной оценки определены составы стекол, на основе которых формируются плотные стеклокристаллические материалы, хорошо смачивающие поверхность керамики на основе диоксида циркония.

В процессе обжига на основе порошков стекол системы $\text{SrO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ с содержанием Al_2O_3 5–10 мол. % получены плотные материалы с тоннокристаллической структурой. По данным ДСК наиболее активно кристаллизация стекол указанной системы протекает в

температурном интервале 950–1050°C. С повышением содержания Al_2O_3 в стеклах данной системы до 15–20 мол. %, очевидно, возрастают показатели вязкости и поверхностного натяжения стеклофазы, что обуславливает формирование пористой структуры образцов.

На основе стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ получены стеклокристаллические материалы с бездефектной микроструктурой. При объемном характере кристаллизации данных стекол их хорошая растекаемость и, как следствие, смачиваемость подложки обусловлены низкой вязкостью стеклофазы, содержащей оксид натрия.

По результатам исследования технологических свойств опытных стекол установлено, что газоплотные герметики могут быть получены на основе кристаллизующихся стеклокристаллических материалов системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, а также системы $\text{SrO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при содержании Al_2O_3 не более 10 мол. %.

Показатели ТКЛР являются определяющими при выборе составов стекол для стеклокристаллических материалов, используемых для пайки и герметизации топливных элементов. Показатели ТКЛР стекол и стеклокристаллических материалов определяли с помощью горизонтального кварцевого dilatометра DIL 402 PC фирмы Netzsch. Для определения ТКЛР стеклокристаллических материалов изготавливали образцы на основе порошков стекол с последующим обжигом при температуре 1050°C.

По данным dilatометрии ТКЛР опытных стекол системы $\text{SrO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ изменяется от $5,17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $7,36 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. ТКЛР стеклокристаллических материалов, синтезированных на основе данных стекол, составляет $(6,34-8,82) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Условием согласования стеклогерметиков по термическим свойствам с материалами ТОТЭ – керамикой на основе диоксида циркония и жаропрочного сплава типа Crofer22APU – является обеспечение показателей ТКЛР, составляющих $(10-11) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (интервал температур 20–400°C). Следовательно, стеклокристаллические материалы на основе стекол системы $\text{SrO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ не отвечают данному требованию.

ТКЛР опытных стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ изменяется в диапазоне $(6,93-7,75) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. ТКЛР стеклокристаллических материалов, синтезированных на их основе, составляет $(7,44-9,4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

По данным рентгенофазового анализа, проводимого на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker, фазовый состав стеклокристаллических материалов, синтезированных на основе стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, представлен нефелином $\text{Na}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$ и энстатитом $\text{Mg}[\text{SiO}_3]$.

Для повышения ТКЛР производилось модифицирование стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ путем эквимольной замены MgO на CaO в соотношении от 1 : 0,25 до 1 : 1,25. В результате получены стеклокристаллические материалы с плотной структурой при температуре обжига 1050°C, показатели ТКЛР которых составляют $(9,4-11,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Исследование микроструктуры стеклокристаллических материалов проводилось с помощью настольного сканирующего микроскопа с системой химического микроанализа Phenom XL компании PhenomWorld (рис. 2).

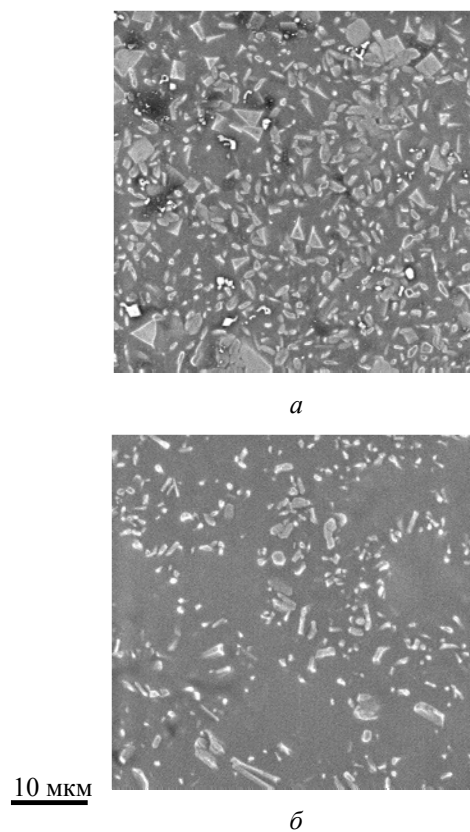


Рис. 2. Микроструктура стеклокристаллических материалов системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO}(\text{CaO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при соотношении $\text{MgO} : \text{CaO}$, равном 1 : 0,9 (а) и 1 : 1,2 (б)

Как следует из рис. 2, повышение соотношения $\text{MgO} : \text{CaO}$ обуславливает увеличение объема кристаллической фазы. Размер кристаллов составляет 0,5–3 мкм.

В стеклокристаллических материалах на основе системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO}(\text{CaO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ формируются следующие кристаллические фазы: геленит $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{SiAlO}_7]$, диопсид $\text{MgCa}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и нефелин $\text{Na}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$. При этом в случае молярного соотношения $\text{MgO} : \text{CaO}$, не превышающего 1 : 1, кристаллические фазы представлены нефелином и диопсидом, при повышении содержания CaO – геленитом и диопсидом.

Согласно данным локального химического анализа, в остаточной стеклофазе содержится до 20 мас. % Na_2O . Пониженная вязкость стеклофазы обуславливает хорошую растекаемость стеклокристаллического материала по подложке.

По данным ДСК стекло оптимального состава имеет выраженный максимум кристаллизации при температуре $871,7^\circ\text{C}$ (рис. 3).

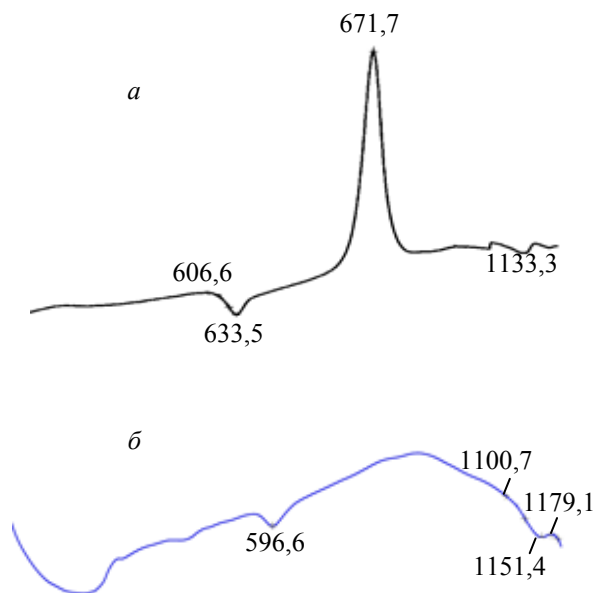


Рис. 3. Результаты ДСК стекла (а) и стеклокристаллического материала на его основе (б)

Термический анализ стеклокристаллического материала, синтезированного на основе стекла оптимального состава, не выявляет выраженных эффектов кристаллизации, что должно обеспечить стабильность фазового состава и, соответственно, свойств такого материала. Это подтверждается значениями ТКЛР стеклокристаллического материала, прошедшего циклическую термическую обработку продолжительностью от 6 до 20 ч при температуре 950°C . Выявлено, что показатели ТКЛР изменялись в пределах $(10,25-10,28) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, т. е. достаточно стабильны. Стабильность показателей ТКЛР стеклогерметика при рабочих температурах является условием его термомеханической прочности и, соответственно, вакуумплотности.

Заключение. Таким образом, по результатам синтеза и исследования стекол систем $\text{SrO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ установлено, что на основе системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO}(\text{CaO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ могут быть получены стеклокристаллические материалы для формирования высокотемпературных спаев при температуре 1050°C . По технологическим и термическим свойствам синтезированные стеклокристаллические материалы могут быть использованы в качестве стеклогерметиков твердооксидных топливных элементов, на основе которых создаются эффективные энергоустановки.

Исследования выполнены в рамках совместного проекта РФФИ и БРФФИ (грант РФФИ № 17-58-04116, грант БРФФИ № X17PM-033).

Литература

1. Gurbinder Kaur. Solid Oxide Fuel Cell Components. Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals. Springer International Publishing Switzerland, 2016. 408 p.
2. Tulyaganov D. U., Reddy A. A., Kharton V. V., Ferreira Jose M. F. Aluminosilicate based sealants for SOFCs and other electrochemical applications – A brief review // Journal of Power Sources. 2013. No. 42. P. 486–502.
3. Qi S., Porotnikova N. M., Ananyev M. V., Kuzmin A. V., Eremin V. A., Pankratov A. A., Molchanova N. G., Reznitskikh O. G., Farlenkov A. S., Vovkotrub E. G., Zaikov Yu. P. High-temperature glassy-ceramic sealants $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{MgO}$ and $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ for solid oxide electrochemical devices // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2016. No. 26. P. 2916–2924.
4. Höland W., George H. B. Glass-ceramic technology. Hoboken, New Jersey, 2012. 414 p.
5. Smeacetto F., De Miranda A., Chrysanthou A., Bernardo E., Secco M., Salvo M., Bindi M., Sabato A. G., Ferraris M. Novel and glass-ceramic composition as sealant for SOFCs // J. Am. Soc. 2014. No. 97. P. 3835–3842.
6. Krainova D. A., Zharkina S. T., Saetova N. S., Raskovalov A. A., Kuzmin A. V., Eremin V. A., Sherstobitova E. A., Pershina S. V., Dyadenko M. V., Zhang Xiaoa, Jiang Shengling. Influence of cerium oxide on properties of glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cells // Russian Journal of Applied Chemistry. 2017. Vol. 90 (8). P. 1047–1053.
7. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / О. В. Мазурин [и др.]. Л.: Наука, 1991. 276 с.

References

1. Gurbinder Kaur. Solid Oxide Fuel Cell Components. Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals. Springer International Publishing Switzerland, 2016. 408 p.
2. Tulyaganov D. U., Reddy A. A., Kharton V. V., Ferreira Jose M. F. Aluminosilicate based sealants for SOFCs and other electrochemical applications – A brief review. *Journal of Power Sources*, 2013, no. 42, pp. 486–502.

3. Qi S., Porotnikova N. M., Ananyev M. V., Kuzmin A. V., Eremin V. A., Pankratov A. A., Molchanova N. G., Reznitskikh O. G., Farlenkov A. S., Vovkotrub E. G., Zaikov Yu. P. High-temperature glassy-ceramic sealants $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{MgO}$ and $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ for solid oxide electrochemical devices. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2016, no. 26, pp. 2916–2924.

4. Höland W., George H.B. Glass-ceramic technology. Hoboken, New Jersey, 2012. 414 p.

5. Smeacetto F., De Miranda A., Chrysanthou A., Bernardo E., Secco M., Salvo M., Bindi M., Sabato A. G., Ferraris M. Novel and glass-ceramic composition as sealant for SOFCs. *J. Am. Soc.*, 2014, no. 97, pp. 3835–3842.

6. Krainova D. A., Zharkina S. T., Saetova N. S., Raskovalov A. A., Kuzmin A. V., Eremin V. A., Sherstobitova E. A., Pershina S. V., Dyadenko M. V., Zhang Xiaoa, Jiang Shengling. Influence of cerium oxide on properties of glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cells. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2017, vol. 90 (8), pp. 1047–1053.

7. Mazurin O. V., Raskova G. P., Aver'yanov V. I., Antropova T. V. *Dvukhfaznyye stekla: struktura, svoystva, primeneniye* [Two-phase glasses: structure, properties, application]. Leningrad, Nauka Publ., 1991. 276 p.

Информация об авторах

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

Дяденко Михаил Васильевич – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dyadenko-mihail@mail.ru

Кузьмин Антон Валерьевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией электрохимического материаловедения. Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Российская Федерация). Доцент кафедры технологии стекла. Институт новых материалов и технологий. Ведущий научный сотрудник лаборатории материалов и устройств для электрохимической энергетики. Химико-технологический институт Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина (620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, Российская Федерация). E-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru

Поротникова Наталья Михайловна – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории твердооксидных топливных элементов. Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Российская Федерация). Старший научный сотрудник лаборатории материалов и устройств для электрохимической энергетики. Химико-технологический институт Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина (620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, Российская Федерация). E-mail: porotnikova@ihthe.uran.ru

Information about the authors

Papko Lyudmila Fedorovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: papko@belstu.by

Dyadenko Mikhail Vasil'yevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dyadenko-mihail@mail.ru

Kuzmin Anton Valer'yevich – PhD (Chemistry), Head of the Laboratory of Electrochemical material science. Institute of High Temperature Electrochemistry of the UB RAS (20, Akademicheskaya str., 620137, Ekaterinburg, Russian Federation). Assistant Professor of Department of Glass Technology, Institute of New Materials and Technologies. Leading Researcher, Laboratory of Materials and Devices for Electrochemical Power Industry. Institute of Chemical Engineering Ural Federal University (19, Mira str., 620002, Ekaterinburg, Russian Federation). E-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru

Porotnikova Natal'ya Mikhaylovna – PhD (Chemistry), Researcher, Laboratory of Solid Oxide Fuel Cells. Institute of High Temperature Electrochemistry of the UB RAS (20, Akademicheskaya str., 620137, Ekaterinburg, Russian Federation). Senior Researcher, Laboratory of Materials and Devices for Electrochemical Power Industry. Institute of Chemical Engineering Ural Federal University (19, Mira str., 620002, Ekaterinburg, Russian Federation). E-mail: porotnikova@ihthe.uran.ru

Поступила 18.04.2018

УДК 66.02

В. Н. Павлечко, В. С. Францкевич

Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА НА ПРОЦЕСС СЖИГАНИЯ
ГАЗООБРАЗНОГО ТОПЛИВА**

Приведены результаты расчета процесса горения природного газа с различными количествами добавляемого технического кислорода взамен атмосферного воздуха. Для снижения трудоемкости расчетов использована специально разработанная программа. Расчет выполнен для сжигания 1 м^3 природного газа и для $150 \text{ м}^3/\text{ч}$ применительно к условиям одной из стекловаренных печей ОАО «Полоцк-Стекловолокно». Добавление каждые 5% кислорода от его количества, необходимого для горения газа, повышает температуру в печи на $41\text{--}58^\circ\text{C}$, снижает расход воздуха на $0,55 \text{ м}^3/\text{м}^3$ газа, природного газа на $1,18\text{--}1,39\%$, выбросов оксидов азота на 6%. Экономия 1 м^3 газа достигается при использовании 7 м^3 кислорода.

Ключевые слова: сжигание природного газа, добавление технического кислорода.

V. N. Pavlechko, V. S. Frantskevich

Belarusian State Technological University

**INFLUENCE OF OXYGEN CONCENTRATION ON THE PROCESS
OF COMBUSTION GAS FUEL**

The results of calculating the combustion process of natural gas with various amounts of added oxygen in place of atmospheric air are given. To reduce the complexity of calculations, a specially developed program was used. The calculation was carried out for the combustion of 1 m^3 of natural gas and for $150 \text{ m}^3/\text{h}$ in relation to the conditions of one of the glass furnaces OJSC Polotsk-Steklovolokno. The addition of every 5% of oxygen from its amount necessary for burning gas raises the temperature in the furnace by $41\text{--}58^\circ\text{C}$, reduces air consumption by $0.55 \text{ m}^3/\text{m}^3$ of gas, natural gas by $1.18\text{--}1.39\%$, emissions of nitrogen oxides on 6%. Saving 1 m^3 of gas is achieved when 7 m^3 oxygen is used.

Key words: burning of natural gas, addition of technical oxygen.

Введение. Используемый в промышленности в качестве окислителя воздух содержит большое количество азота, который в процессах горения не используется, а является бесполезным балластом, так как для его нагрева необходимо расходовать некоторое количество тепловой энергии, а для его транспортировки по трубопроводам требуется расходовать заметное количество электрической энергии. Балласт, выводимый в атмосферу с дымовыми газами, содержит существенное количество тепла и вызывает тепловое загрязнение окружающей среды. При высокой температуре топки азот частично окисляется с образованием оксидов, которые также загрязняют воздух. Частичное или полное замещение азота необходимым и достаточным количеством кислорода позволяет соответствующим образом уменьшить его расход и отмеченное выше его негативное влияние на процесс горения топлива. Кроме того, при использовании кислорода достигается более высокая температура в топке, появляется возможность использования низкокалорийного топлива и снижения его расхода [1, 2]. В то же время внедрение кислородного дутья сдерживается его высокой стоимо-

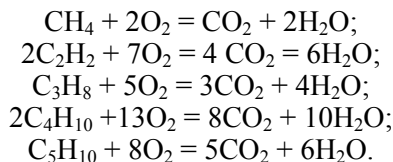
стью, необходимостью использования специальных горелок, перенастройки системы управления и автоматизации процесса горения, кроме того, отсутствием отечественного опыта.

Основная часть. По заданию крупнейшего в Республике Беларусь производителя продуктов разделения воздуха ОАО «Крион» проведена работа по определению возможности использования дополнительного количества кислорода в процессе горения газообразного топлива. Целью работы являлось определение влияния концентрации кислорода на процесс сжигания газообразного топлива. Расчет процесса горения необходимо было представить в виде специальной программы. Необходимость разработки программы была обусловлена большим объемом и трудоемкостью вычислительных операций. Программа разработана на основе электронных таблиц Excel. Апробация программы проводилась на примере расчета процесса горения природного газа в одной из стекловаренных печей ОАО «Полоцк-Стекловолокно».

В программе использована общепринятая методика расчета процесса горения топлива [3–5], на основании которой определены температура

и теплоемкость продуктов горения, их состав и количество.

Как известно, взаимодействие кислорода и компонентов природного газа при полном сгорании топлива осуществляется в соответствии с формулами:



Стехиометрический расход кислорода для окисления 1 кг метана

$$G_{\text{O}_2} = G_{\text{CH}_4} \frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{CH}_4}} = 1 \frac{64}{16} = 4 \text{ кг/кг}, \quad (1)$$

где M_{O_2} , M_{CH_4} – молекулярная масса кислорода и метана соответственно, кг/кмоль.

Объемный расход кислорода для окисления 1 нм^3 метана

$$L_{\text{O}_2} = G_{\text{O}_2} \frac{\rho_{\text{CH}_4}}{\rho_{\text{O}_2}} = 4 \frac{0,7143}{1,4286} = 2 \text{ нм}^3/\text{нм}^3, \quad (2)$$

где ρ_{CH_4} , ρ_{O_2} – плотность соответственно метана и кислорода при нормальных условиях, кг/м³.

Объемный расход воздуха для окисления 1 нм^3 метана

$$L_{\text{возд}} = \frac{L_{\text{O}_2}}{x'_{\text{O}_2}} = \frac{2}{21} 100 = 9,524 \text{ нм}^3/\text{нм}^3, \quad (3)$$

где x'_{O_2} – объемное содержание кислорода в воздухе, % (об.).

С учетом горения других компонентов природного газа помимо метана стехиометрические удельные расходы кислорода и воздуха

будут несколько меньше (1,9677 $\text{нм}^3/\text{нм}^3$ кислорода и 9,37 $\text{нм}^3/\text{нм}^3$ воздуха).

В расчете принята средняя температура воздуха, подаваемого на горение, $t_{\text{в}} = 600^\circ\text{C}$ и кислорода $t_{\text{O}_2} = 600^\circ\text{C}$ с учетом того, что газовая смесь, состоящая из воздуха и добавляемого кислорода, проходит через рекуператор, в котором частично утилизируется тепло отходящих дымовых газов.

Первоначально расчет выполнен для 1 м^3 природного газа, состав и характеристика которого приведены в табл. 1, параметры воздуха, используемого для горения, – в табл. 2. Параметры кислорода, используемого для горения, приняты в соответствии с ГОСТ 6331–78 (табл. 3). Необходимые для расчета технологические параметры одной из стекловаренных печи ОАО «Полоцк-Стекловолокно» приведены в табл. 4.

Выход дымовых газов (диоксида углерода, водяного пара, азота и остаточного кислорода) принят пропорциональным расходу топлива. При высокой температуре печи азот атмосферного воздуха частично окисляется с образованием оксидов. Образование диоксидов зависит от множества факторов, которые при выполнении работы не учитывались, но логически следует, что с уменьшением азота, вводимого в топку, выход его оксидов должен снижаться.

Приход тепла в печь определен по формуле

$$Q_{\text{пр}} = V_{\text{г}} (Q_{\text{н}}^{\text{п}} + Q_{\text{в}} + Q_{\text{г}} + Q_{\text{O}_2}), \quad (4)$$

где $V_{\text{г}}$ – расход природного газа, $\text{нм}^3/\text{с}$; $Q_{\text{н}}^{\text{п}}$ – низшая теплота сгорания природного газа, кДж/кг; $Q_{\text{в}}$ – физическое тепло, вносимое в топку воздухом, кДж/кг; $Q_{\text{г}}$ – физическое тепло, вносимое в топку природным газом, кДж/кг; Q_{O_2} – физическое тепло, вносимое в топку добавляемым техническим кислородом, кДж/кг.

Таблица 1

Состав и характеристика природного газа

Наименование показателя	Размерность	Величина
Метан (CH_4)	% (об.)	95,6
Этан (C_2H_6)	% (об.)	0,7
Пропан (C_3H_8)	% (об.)	0,4
Бутан (C_4H_{10})	% (об.)	0,2
Пентан (C_5H_{12})	% (об.)	0,2
Диоксид углерода (CO_2)	% (об.)	0,1
Азот (N_2)	% (об.)	2,8
Плотность природного газа, $\rho_{\text{г}}$	кг/нм ³	0,7312
Температура природного газа, $t_{\text{г}}$	°C	0
Удельная теплоемкость природного газа, $c_{\text{г}}$	кДж/(нм ³ ·град)	1,55
Теплота сгорания природного газа, $Q_{\text{н}}^{\text{п}}$	кДж/нм ³	33 948

Таблица 2

Параметры воздуха для горения

Наименование показателя	Размерность	Величина
Плотность воздуха, ρ_v	кг/м ³	1,293
Удельная теплоемкость воздуха, c_v	кДж/(м ³ ·град)	1,350
Температура воздуха, t_v	°С	600
Влагосодержание воздуха, x	кг/кг	0,01
Коэффициент избытка воздуха, α	–	1,1455
Содержание кислорода в воздухе, x_{O_2}	% (об.)	21
Содержание азота в воздухе, x_{N_2}	% (об.)	79

Таблица 3

Параметры кислорода, используемого для горения

Наименование показателя	Размерность	Величина
Содержание кислорода, x'_{O_2}	% (об.)	99,7
Содержание диоксида углерода, x'_{CO_2}	% (об.)	0,2
Плотность чистого кислорода, ρ_{O_2}	кг/м ³	1,4286
Удельная теплоемкость кислорода, c_{O_2}	кДж/(м ³ ·град)	1,300
Температура кислорода, t_{O_2}	°С	600

Таблица 4

Некоторые технологические параметры стекловаренной печи

Наименование параметра	Размерность	Величина
Низшая теплота сгорания топлива, Q_n^p	кДж/м ³	33 948
Расход природного газа, V_r	м ³ /ч	150
Расход воздуха, L'_α	м ³ /ч	1650
Температура воздуха, t_v	°С	500–700
Температура газового пространства, t_n	°С	1550

При расчете реальной температуры топки значение пирометрического коэффициента принято равным 0,8. Удельные теплоемкости компонентов дымовых газов приняты из справочников при рабочей температуре топки.

В результате расчета установлено, что при добавлении кислорода снижается расход воздуха и, соответственно, расход азота. Суммарный приход кислорода не изменяется, так как добавочный кислород полностью компенсирует снижение прихода кислорода вследствие уменьшения количества воздуха, подаваемого на горение. Следовательно, при добавлении кислорода снижаются затраты тепла на нагрев балластного азота от температуры 600°С после рекуператора до температуры газового пространства печи (1550°С), уменьшается количество тепла, вносимого воздухом в печь, но повышается тепло, вносимое добавляемым кислородом, нагретым до температуры 600°С в рекуператоре. Расчет некоторых параметров печи

выполнен исходя из одинакового количества тепла, которое должно быть внесено в печь с учетом потерь тепла.

Результаты расчета разработанной программой процесса горения 1 м³ природного газа приведены в табл. 5, в одной из стекловаренных печей – в табл. 6.

Анализ результатов показал, что каждые 5% добавляемого кислорода (0,0989 м³/м³), используемого взамен воздуха для горения природного газа, позволяют повысить рабочую температуру процесса горения на 41–58°С (меньшие цифры соответствуют меньшим добавкам кислорода), а также снижают расход воздуха на 0,55 м³/м³ газа. Количество тепла, вносимого в топку, определено без учета снижения потерь тепла на нагрев азота до температуры топки. Замещение воздуха на 20% кислородом приводит к снижению объемов дымовых газов на 18% и в первом приближении к пропорциональному уменьшению выбросов оксидов азота.

Таблица 5

Результаты расчета процесса сгорания 1 м³ природного газа

Наименование показателя	Размерность	Величина								
		0,0000	0,0989	0,1978	0,2966	0,3955	0,4944	0,5933	0,6922	1,9776
Расход технического кислорода, V_{O_2}	нм ³ /нм ³	0,0000	0,0989	0,1978	0,2966	0,3955	0,4944	0,5933	0,6922	1,9776
Удельный расход чистого кислорода от расхода воздуха, $\gamma = V_{O_2}' / L_{O_2}'_{теор}$	об. доли	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	1,00
Расход чистого кислорода, V_{O_2}	нм ³ /нм ³	0,0000	0,0984	0,1968	0,2952	0,3935	0,4919	0,5903	0,6887	1,9677
Снижение расхода влажного воздуха, $\Delta L_{возд}$	нм ³ /нм ³	0,0000	0,2436	0,4872	0,7309	0,9745	1,2181	1,4617	1,7053	4,8724
Теоретический расход сухого воздуха, L_0	нм ³ /нм ³	9,4510	8,9784	8,5059	8,0333	7,5608	7,0882	6,6157	6,1431	0,0000
Теоретический расход влажного воздуха, L_α	нм ³ /нм ³	9,6022	9,1221	8,6420	8,1619	7,6818	7,2016	6,7215	6,2414	0,0000
Действительный расход сухого воздуха, L_0'	нм ³ /нм ³	10,8261	10,2848	9,7435	9,2022	8,6609	8,1196	7,5783	7,0370	0,0000
Действительный расход влажного воздуха, L_α'	нм ³ /нм ³	10,9993	10,4493	9,8994	9,3494	8,7995	8,2495	7,6995	7,1496	0,0000
Расход избыточного количества сухого воздуха, $(\alpha - 1) L_0'$	нм ³ /нм ³	1,5752	1,4964	1,4177	1,3389	1,2602	1,1814	1,1026	1,0239	0,0000
Расход избыточного количества влажного воздуха, $(\alpha - 1) L_\alpha'$	нм ³ /нм ³	1,6004	1,5204	1,4404	1,3603	1,2803	1,2003	1,1203	1,0403	0,0000
Выход диоксида углерода, V_{CO_2}	нм ³ /нм ³	1,0010	1,0012	1,0014	1,0016	1,0018	1,0020	1,0022	1,0024	1,0049
Выход водяного пара, V_{H_2O}	нм ³ /нм ³	1,9727	1,9726	1,9726	1,9725	1,9724	1,9723	1,9722	1,9721	1,9710
Выход азота, V_{N_2}	нм ³ /нм ³	8,5806	8,1530	7,7254	7,2977	6,8701	6,4425	6,0148	5,5872	0,0280
Выход кислорода, V_{O_2}	нм ³ /нм ³	0,2888	0,2743	0,2599	0,2455	0,2310	0,2166	0,2021	0,1877	0,0000
Суммарный выход дымовых газов, $V_{дг}$	нм ³ /нм ³	11,8431	11,4012	10,9592	10,5172	10,0753	9,6333	9,1914	8,7494	3,0039
Влагосодержание дымовых газов, $x_{дг}$	кг/кг сух. газа	0,1208	0,1262	0,1320	0,1384	0,1454	0,1532	0,1619	0,1716	0,7838
Задаваемая удельная теплоемкость дымовых газов, $c_{дг}$	кДж/(нм ³ ·°C)	1,6123	1,6231	1,6348	1,6476	1,6614	1,6765	1,6931	1,7113	2,4283
Пирометрический коэффициент, η	–	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Приход тепла, Q_T	кДж/нм ³	34323	34032	33740	33449	33158	32866	32575	32283	28496
Рабочая температура печи, t_p	°C	1798	1839	1883	1930	1981	2035	2093	2156	3906
Удельная теплоемкость дымовых газов при t_p , $c_{дг}$	кДж/(нм ³ ·°C)	1,6123	1,6231	1,6348	1,6476	1,6614	1,6765	1,6931	1,7113	2,4283

Таблица 6

Результаты расчета некоторых параметров стекловаренной печи

Наименование показателя	Размерность	Величина								
		150,00	147,92	145,89	143,92	142,00	140,13	138,31	136,54	117,0
Расход газа, V_T	нм ³ /ч	150,00	147,92	145,89	143,92	142,00	140,13	138,31	136,54	117,0
Расход добавляемого кислорода, V_{O_2}	об. доли	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	1,00
Расход добавляемого кислорода, V_{O_2}	нм ³ /ч	0,000	14,626	28,851	42,691	56,163	69,280	82,056	94,507	231,4
Расход воздуха, V_B	нм ³ /ч	1650	1546	1444	1346	1250	1156	1065	976	0
Температура газового пространства, $t_{гп}$	°C	1550	1550	1550	1550	1550	1550	1550	1550	1550
Выход дымовых газов, $V_{дг}$	нм ³ /ч	1776	1686	1599	1514	1431	1350	1271	1195	352
Удельная теплоемкость дымовых газов при $t_{гп}$, $c_{дг}$	кДж/(нм ³ ·°C)	1,5827	1,5883	1,5944	1,6010	1,6082	1,6160	1,6246	1,6341	2,010
Приход тепла, $Q_{пр}$	кВт	1430,1	1398,3	1367,3	1337,2	1307,9	1279,3	1251,5	1224,4	926,3
Расход тепла на нагрев азота воздуха до температуры печи, Q_{N_2}	кВт	505,1	473,2	442,3	412,1	382,8	354,3	326,5	299,4	1,3
Экономия тепла на нагрев азота, ΔQ_{N_2}	кВт	0,0	31,8	62,8	92,9	122,3	150,8	178,6	205,7	503,8
Расход тепла на нагрев и плавление шихты, $Q_{ш}$	кВт	286	286	286	286	286	286	286	286	286
Расход тепла с дымовыми газами, $Q_{дг}$	кВт	1144	1112	1081	1051	1022	993	965	938	640
Снижение расхода газа, ΔV_T	нм ³ /ч	0,00	2,08	4,11	6,08	8,00	9,87	11,69	13,46	32,97
Снижение расхода газа, ΔV_T	%	0,00	1,39	2,74	4,05	5,33	6,58	7,79	8,97	21,98

Графическая иллюстрация зависимости температуры процесса горения от количества добавляемого кислорода приведена на рис. 1.

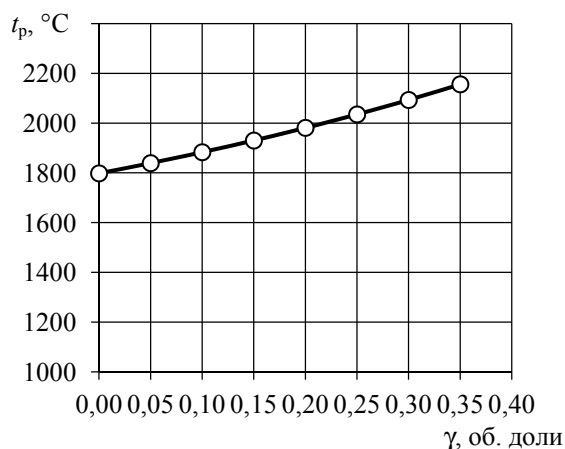


Рис. 1. Зависимость температуры процесса горения газа от расхода добавочного кислорода

Апробация программы при расчете процесса горения в одной из стекловаренных печей ОАО «Полоцк-Стекловолокно» (табл. 6) показала, что каждые 5% добавляемого кислорода ($12,45\text{--}14,62 \text{ нм}^3/\text{ч}$) снижают расход природного газа на $1,77\text{--}2,08 \text{ нм}^3/\text{ч}$ (рис. 2) и расход воздуха на $88,7\text{--}104,3 \text{ нм}^3/\text{ч}$ (рис. 3) (большие величины соответствуют меньшим добавкам кислорода). Экономия тепла на нагреве азота составляет $63 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$ на каждые 10% введенного кислорода. Выход дымовых газов снижается на $80\text{--}90 \text{ нм}^3/\text{ч}$ при добавлении каждых 5% кислорода.

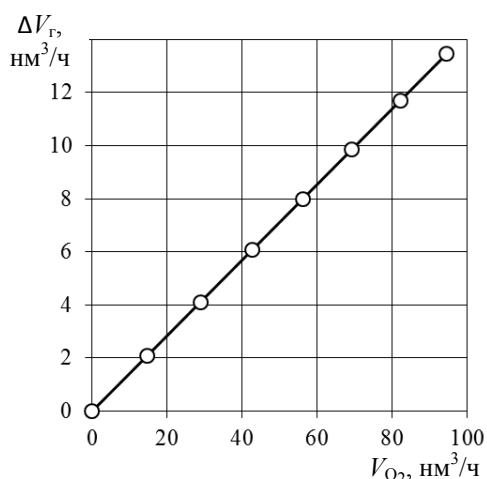


Рис. 2. Зависимость снижения расхода газа от расхода добавочного кислорода

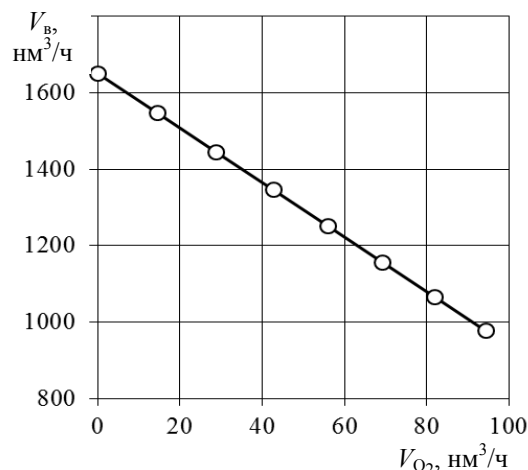


Рис. 3. Зависимость расхода воздуха от расхода добавочного кислорода

Разработанная программа проста в использовании и позволяет значительно снизить трудоемкость и продолжительность вычислений.

Заключение. Таким образом, разработанная программа при своей простоте использования позволяет определять основные параметры продуктов горения природного газа при различных долях введения технического кислорода и сравнивать полученные значения с горением только при использовании атмосферного воздуха.

Результаты апробации программы показали, что добавление каждых 5% кислорода ($0,0989 \text{ нм}^3/\text{нм}^3$) в топку для горения природного газа позволяет снизить расход воздуха на $0,55 \text{ нм}^3/\text{нм}^3$ газа и повысить рабочую температуру процесса горения на $41\text{--}58^\circ\text{C}$.

Добавление каждых 5% кислорода в одну из стекловаренных печей ОАО «Полоцк-Стекловолокно» позволяет снизить расход воздуха в среднем на $100 \text{ нм}^3/\text{ч}$ и природного газа на $2 \text{ нм}^3/\text{ч}$. Причем добавление 7 нм^3 кислорода приводит к экономии всего 1 нм^3 природного газа, что на первый взгляд представляется экономически нецелесообразным.

Но с учетом снижения выбросов оксидов азота и взвешенных твердых частиц в атмосферу, а также уменьшения затрат на транспортировку дымовых газов и рекуперацию тепла данное техническое решение может оказаться оправданным.

Литература

1. Лешина В. А., Пулина И. А. Эффективные способы сжигания топлива в производстве стекла // Труды Владимирского государственного университета. 2014. Вып. 10. С. 97–99.
2. Передовые технологии сжигания топлива. URL: <http://www.techgaz.ru/page/232.html> (дата обращения: 01.01.2018).
3. Левченко П. В. Расчеты печей и сушил силикатной промышленности. М.: Альянс, 2007. 366 с.

4. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий / под общ. ред. Г. М. Островского. СПб.: НПО «Профессионал», 2006. Ч. II. 916 с.
5. Исламов М. Ш. Печи химической промышленности. Л.: Химия, 1975. 432 с.

References

1. Leshina V. A., Pulina I. A. Effective methods of burning fuel in the production of glass. *Trudy Vladimirskogo gosudarstvennogo universiteta* [Proceedings of Vladimir State University], 2014, issue 10, pp. 97–99 (In Russian).
2. *Peredovyye tekhnologii szhiganiya topliva* [Advanced combustion technologies]. Available at: <http://www.techgaz.ru/page/232.html> (accessed 01.01.2018).
3. Levchenko P. V. *Raschety pechey i sushil silikatnoy promyshlennosti* [Calculations of furnaces and dried silicate industry]. Moscow, Al'yanS Publ., 2007. 366 p.
4. Ostrovskiy G. M. *Novyy spravochnik khimika i tekhnologa. Protsessy i apparaty khimicheskikh tekhnologiy* [A new directory of chemist and technologist. Processes and apparatus of chemical technologies. Part II]. St. Petersburg, NPO "Professional" Publ., 2006. 916 p.
5. Islamov M. Sh. *Pechi khimicheskoy promyshlennosti* [The furnaces of the chemical industry]. Leningrad, Khimiya Publ., 1975. 432 p.

Информация об авторах

Павлечко Владимир Никифорович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: pavlechko@tut.by

Францкевич Виталий Станиславович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: fvs2@tut.by

Information about the authors

Pavlechko Vladimir Nikiforovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, 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: pavlechko@tut.by

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

Поступила 18.04.2018

УДК 546.62:546.64:546.655.3:621.3.032

О. В. Давыдова, Н. Е. Дробышевская, Е. Н. Подденежный

Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого

**СИНТЕЗ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА,
АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ ЦЕРИЯ, ТЕРМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Разработан метод синтеза дегидроксилированных ультрадисперсных порошков граната, легированного ионами церия (желтого люминофора), низкотемпературной термохимической реакцией. Установлено, что размеры, структура, морфология частиц полученных порошков иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия (YAG:Ce), в значительной степени зависят от состава горючей смеси и режима последующей термической обработки. Средние размеры кристаллических частиц, рассчитанные по данным удельной поверхности порошков, находятся в области от 0,9 мкм до 1,6 мкм в зависимости от температуры обжига (от 650 до 1200°C), а диаметр первичных частиц YAG:Ce (средний размер области когерентного рассеяния) составляет 45 нм при температуре обжига 650°C. Порошки на основе YAG:Ce, синтезированные термохимическим методом с использованием смеси нитратов иттрия, алюминия, церия и смешанного горючего (карбамид и гексаметиленetetрамин), при возбуждении синим светом люминесцируют в широкой полосе в диапазоне 470–750 нм с центром у 550 нм (желтое излучение). Установлено, что при получении YAG:Ce термохимическим методом в карбамиде и гексаметиленetetрамине развивается температура, достаточная для образования соединения $Y_3Al_5O_{12}$ и вхождения ионов церия в структуру граната. Газовая восстановительная среда, образующаяся при термохимической реакции, способствует формированию ионов Ce^{3+} .

Ключевые слова: иттрий-алюминиевый гранат, ультрадисперсные порошки, активация, ионы церия, термохимический метод.

O. V. Davydova, N. Ye. Drobyshevskaya, Ye. N. Poddenezhnyy

Sukhoi State Technical University of Gomel

**SYNTHESIS OF YTTRIUM-ALUMINUM GARNET DOPED WITH CERIUM,
THERMOCHEMICAL METHOD**

The method of synthesis of dehydroxylated ultrafine powder of garnet doped with cerium ions (yellow phosphor) by low-temperature thermo chemical reaction is developed. It was found that the size, structure and morphology of the particles of yttrium-aluminum garnet powders, activated by cerium ions, largely depend on the composition of the fuel mixture and the regime of subsequent heat treatment. The average size of the crystalline particles calculated from the data on the specific surface of the powders are in the region from 0.9 μm to 1.6 μm depending on the firing temperature (from 650 to 1200°C), and the diameter of the primary particles YAG:Ce (average size of the coherent scattering) is 45 nm at a firing temperature of 650°C. Powders based on YAG:Ce, synthesized by thermochemical method using a mixture of yttrium nitrates, aluminum, cerium and mixed fuel (carbamide and hexamethylenetetramine), when excited with blue light, luminesce in a wide band in the range of 470–750 nm with a center at 550 nm (yellow light). It is established that upon the preparation of YAG:Ce by thermochemical method in urea and hexamethylenetetramine develops temperature, sufficient for the formation of compounds $Y_3Al_5O_{12}$ and entering of cerium ions in the garnet structure. The gas reducing medium formed during the thermochemical reaction contributes to the formation of Ce^{3+} ions.

Key words: yttrium-aluminum garnet, ultrafine powders, activation, cerium ions, thermochemical method.

Введение. Оксидные люминофоры в последнее десятилетие привлекают повышенное внимание ученых и разработчиков оптических и оптоэлектронных приборов различных классов и назначений. Они применяются в качестве элементов подсветки ЖК-дисплеев, в составе твердотельных источников освещения – светодиодных ламп и светильников, в конструкциях плоских автоэмиссионных экранов (Field Emission Display – FED), экранах цветного те-

левидения высокого разрешения, для маркировки и контроля товаров и продуктов [1]. Промышленностью выпускаются в основном люминесцентные порошки микрометрового размера частиц. Известно, что при переходе к ультрадисперсным (субмикронным и наноразмерным) порошкам происходит изменение их физических и физико-химических параметров [2]. Среди многочисленных применений оксидных люминофоров к настоящему времени вы-

делилась наиболее перспективная отрасль светотехники и оптоэлектроники – твердотельное освещение, которая решает глобальную задачу повсеместной замены содержащих ртуть люминесцентных ламп и экономии энергетических ресурсов.

Многолетние исследования, увенчавшиеся Нобелевской премией по физике 2014 г., привели к разработке нового класса осветительных приборов на основе полупроводниковой структуры InGaN, покрытой желтым люминофором, излучение которой для глаза воспринимается как белый свет. В качестве желтого люминофора чаще всего используются микрокристаллические порошки иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ (YAG:Ce), распределенные равномерно в полимерном компаунде [3, 4].

Такие светодиоды характеризуются повышенной цветовой температурой (холодный белый свет). Известные промышленные способы синтеза люминесцирующего порошка граната базируются на энергозатратных реакциях прямого синтеза из соответствующих оксидов, требующих высоких температур термической обработки (1500–1600°C) в условиях газовой восстановительной среды [5].

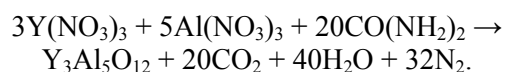
Необходимость разработки ультрадисперсных люминофоров вызвала большое количество вариантов их синтеза: золь-гель процесс, соосаждение гидроксидов и их пиролиз [6–9]. Все эти методы включают в себя смешивание исходных реагентов в жидкой фазе, формирование прекурсоров и последующий обжиг при температурах 1100–1200°C. Недавно начались разработки принципиально нового метода синтеза, основанного на термохимических реакциях взаимодействия азотокислых солей в различных органических соединениях (горючих). Апробированы в качестве восстановителей (горючих) этиленгликоль, карбамид, углеводы (фруктоза, сахароза) и др. [10, 11]. Необходимо отметить, что существующие варианты недостаточно изучены и требуют для получения люминесцирующих порошков стадии обжига прекурсоров при повышенных температурах (1100–1200°C). Это практически сводит на нет преимущества термохимического метода с точки зрения длительности процесса синтеза и экономии энергии.

С учетом вышеизложенного целью данной работы явилась разработка новых методов синтеза ультрадисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия, в основу которого положены термохимические реакции.

Основная часть. Методика процесса синтеза легированного YAG для получения люминесцирующего порошка химического состава

$Y_{2,95}Ce_{0,05}Al_5O_{12}$ включает в себя следующие этапы. Дозировка ингредиентов в следующем соотношении: 23,0 г $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ЧДА, ТУ 6–09–4676–83; 38,0 г $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, ЧДА, ГОСТ 3757–75; 1,0 г $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ЧДА, ТУ 6–09–4081–84; 21,6 г карбамида CH_4N_2O , ЧДА, ГОСТ 6691–77. Полученную смесь растворяли в 30,0 мл дистиллированной воды и после чего добавляли 2,4 г гексаметилентетрамина $(CH_2)_6N_4$ (ГМТА, ЧДА, содержание аминов 99,9 %, код CAS # 100–97–0). Размешивали до полного растворения сухой массы и помещали полученный раствор в термостойкой чашке в термошкаф с температурой 80–100°C. При помешивании раствор концентрировался до состояния вязкого геля (1,5–2 ч). Далее чашу, закрытую алюминиевой фольгой с отверстиями для выхода газов, ставили в муфельную печь, нагретую до 350°C. В печи под воздействием быстрого нагрева проходила бурная химическая реакция окисления-восстановления, инициируемая с помощью гексаметилентетрамина. Температура в зоне реакции повышается до 1200–1300°C. Затем продукт выдерживали в печи при температуре 650°C в течение 1 ч. За время выдержки удалялась остаточная вода и выгорали органические остатки. После остывания из печи извлекали выпарительную чашу, в которой формировался пенообразный губчатый продукт ярко-желтого цвета.

На первом этапе процесса синтеза образуются соединения между азотокислыми солями и карбамидом, которые вскоре разлагаются с образованием оксидов иттрия и алюминия и выделением большого количества газов и паров воды, далее происходит формирование соединения $Y_3Al_5O_{12}$. Суммарная реакция синтеза граната для безводных солей и карбамида в качестве горючего может быть представлена в следующем виде:



ИК-спектры диффузного отражения порошков в интервале 4000–400 cm^{-1} регистрировали с помощью спектрометра с фурье-преобразованием Thermo Nicolet Nexus FT-IR (соотношение образец : KBr = 1 : 9). Фазовый состав изучали на автоматическом рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 в излучении медного анода с никелевым фильтром. Термическую деструкцию образцов исследовали в условиях атмосферного воздуха с помощью дериватографа Q-1500D. Скорость нагрева составляла 10°C/мин. Величину удельной поверхности ($S_{уд}$) измеряли методом низкотемпературной десорбции аргона. Для изучения морфологии и распределения частиц по размерам использовали растровый электронный микроскоп

TESCAN. Спектры люминесценции полученных порошков регистрировали с помощью спектрофлуориметра СДЛ-2 при возбуждении люминесценции светом ртутной лампы с фильтрами.

Данные по удельной поверхности порошкообразных образцов после их размола и обжига в интервале 650–1200°C, а также условный диаметр частиц, рассчитанный из данных по удельной поверхности, приведены в таблице.

Удельная поверхность порошков иттрий-алюминиевого граната и размер частиц в зависимости от температуры обжига

$T, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{уд. YAG:Ce, синтез в карбамиде, м}^2/\text{г}}$	$d, \text{ мкм}$	$S_{\text{уд. YAG:Ce, синтез в карбамиде и ГМТА, м}^2/\text{г}}$	$d, \text{ мкм}$
650	0,2	3,9	0,6	1,3
900	0,3	2,6	0,8	0,9
1100	0,6	1,3	0,5	1,6
1200	0,3	2,6	0,7	1,1

Размеры частиц, формируемых при синтезе в смеси карбамида и ГМТА, находятся в микронной и субмикронной областях (от 0,9 мкм до 1,6 мкм в зависимости от температуры обжига). При термообработке с поверхности агрегатов удаляются адсорбированные газы и гидроксильные группы. Минимум размеров частиц находится в области температуры 1100°C для карбамида, используемого в качестве горючего, и 900°C – для смешанного горючего «карбамид – ГМТА». Отличия в размерах частиц связаны, скорее всего, с более высокой температурой, развиваемой при использовании смешанного горючего и более интенсивным удалением адсорбированных газов и гидроксидов с поверхности агрегатов.

Для уточнения физико-химических процессов, проходящих при термохимической реакции, был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА) навески исходной смеси азотнокислых солей с карбамидом и ГМТА в виде геля, полученного после проведения процесса упаривания в термошкафу. Исследования проводили в интервале температур 20–1000°C. На кривых ТГ при термохимической реакции азотнокислых солей в смеси карбамида и ГМТА (рис. 1) имеется четыре ступени потери массы, границы которых припадают на 120, 180, 300 и около 450°C. На первом участке (20–120°C) происходит удаление сорбированной воды (эндотермический процесс), на втором и третьем участках (180–280°C) – распад карбамид-оксидных соединений (эндотермический процесс). При 300°C начинается экзотермическая реакция и далее происходит выгорание карбамида (350–450°C). Масса образцов при

этом резко уменьшается, а после 450°C остается практически неизменной, что подтверждается отсутствием термических эффектов до температуры 1000°C. Потеря массы гелевой смеси составляет более 90%.

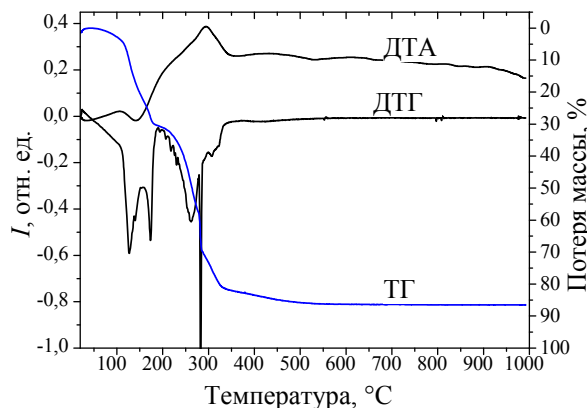


Рис. 1. Дериватограмма гелевой смеси азотнокислых солей, карбамида и ГМТА

В результате анализа ИК-спектров порошков, полученных термохимическим методом в муфельной печи (рис. 2), установлено, что в области 3200–3600 см^{-1} , соответствующей вибрационным колебаниям групп О–Н, полосы гидроксидов практически отсутствуют, имеются только незначительные полосы у 3770 см^{-1} , соответствующие остаточным группам ОН. Полоса поглощения у 2375 см^{-1} обусловлена, скорее всего, колебаниями связей С–О, принадлежащих соединениям углерода, формируемых при интенсивном выгорании органических компонентов и адсорбированных на пористых частицах граната. Причем эти полосы остаются и при дальнейшей термической обработке, что доказывает их прочную связь с поверхностью частиц. Колебания при 1320 и 1520 см^{-1} принадлежат, вероятно, карбонатам алюминия и иттрия и их интенсивность незначительно уменьшается при термообработке. Полосы у 783, 505 и 438 см^{-1} характеризуют колебания металлоксидордных связей Al – O, в то время как максимумы у 706 и 567 см^{-1} характеризуют колебания Y – O, что доказывает формирование кристаллической фазы YAG непосредственно при использовании смеси карбамида и ГМТА.

Для определения фазового состава исследуемых образцов и условного диаметра получаемых частиц применен рентгенофазовый анализ (РФА) с помощью дифрактометра ДРОН-7 с выводом дифрактограмм на компьютер и каталога стандартных карточек для анализа основных и загрязняющих кристаллических фаз экспериментальных образцов.

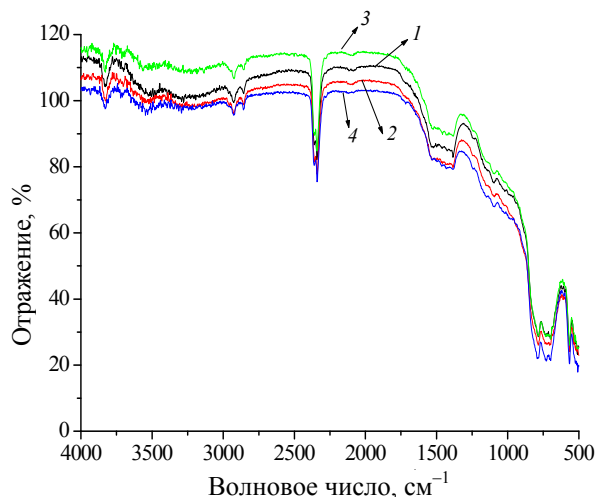


Рис. 2. ИК-спектры порошков, полученных термохимическим методом в муфельной печи (1) и обожженных в течение 1 ч при следующих температурах: 2 – 900°C; 3 – 1100°C; 4 – 1200°C

Средний размер области когерентного рассеяния частиц (условный диаметр D) определен по величине уширения рентгенографических максимумов (расчет по формуле Шеррера [12]):

$$D(\lambda) = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \Theta},$$

где D – диаметр наночастицы, нм; k – коэффициент формы частиц (для сферических частиц обычно $k \approx 0,9$); λ – длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$); β – ширина рентгеновского максимума на полувысоте (радиан). Подставляя полученные значения в формулу для $D(\lambda)$, получаем $D \approx 45,3 \text{ нм}$ – для порошка

YAG:Ce при термообработке в муфельной печи при $T = 650^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

Данные анализа РФА-спектров говорят о том, что в процессе термохимической реакции формируется основная кристаллическая фаза – иттрий-алюминиевый гранат $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ пространственной группы $Ia3d$ кубической сингонии (карточка PDF № 33–40 по каталогу JCPDS–1996). А пик на $34,2138^\circ$ принадлежит примесной фазе иттрий-алюминиевого перовскита YAlO_3 (карточка PDF № 16–219 по каталогу JCPDS–1996), которая формируется при неполном прохождении реакции синтеза $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при недостатке ионов кислорода либо недостаточном времени протекания процесса синтеза (рис. 3).

Причем при обжиге на воздухе в результате увеличения времени термообработки на максимальной температуре (650°C , 1 ч) происходит рост фазы основного материала в виде поликристаллов сложного стехиометрического состава с уменьшением средней дисперсии их размеров примерно на 24%.

Спектры люминесценции порошкообразных образцов регистрировались методом синхронного детектирования на экспериментальной установке на базе комплекса СДЛ-2 и системы фазочувствительного детектирования. В качестве источника возбуждения использовали ксеноновую лампу с набором стеклянных фильтров, излучающих в спектральном диапазоне 300–650 нм. На входе монохроматора, анализирующего излучение люминесценции, был установлен стеклянный фильтр, отсекающий возбуждающее излучение. Спектрально-люминесцентные исследования порошков проводились с фильтром ($\lambda_{\text{возб.}} - 450 \text{ нм}$) при комнатной температуре.

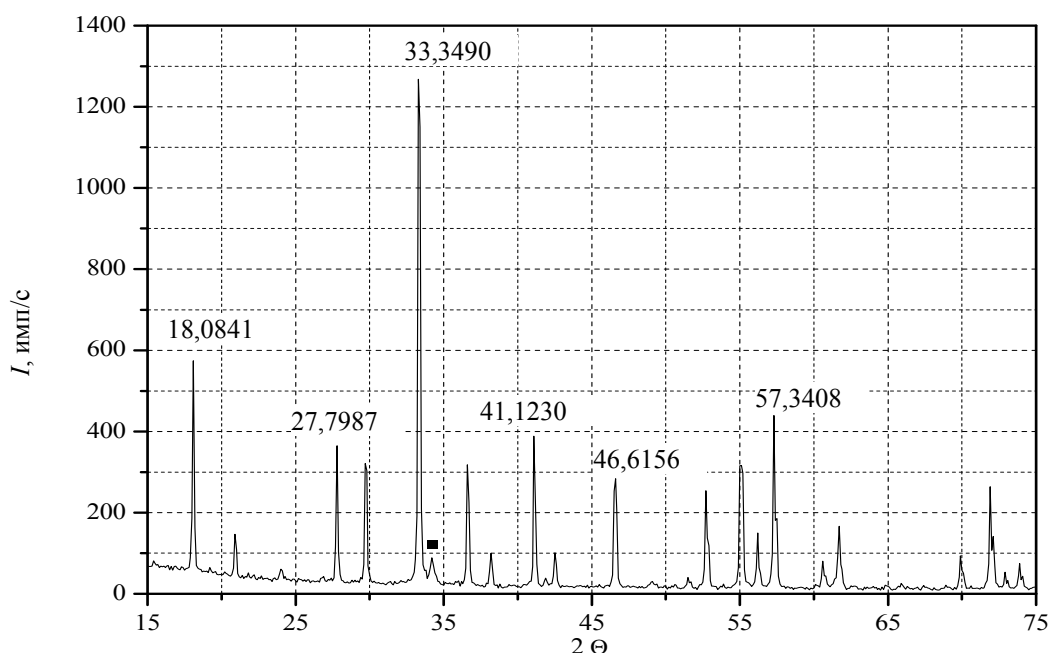


Рис. 3. Дифрактограмма порошка YAG:Ce, обожженного в течение одного часа при 650°C ; ■ – YAlO_3

Порошки YAG:Ce^{3+} , синтезированные термохимическим методом с использованием смеси нитратов иттрия, алюминия и церия, при возбуждении синим светом люминесцируют в диапазоне 470–720 нм с центром у 520 нм (желто-зеленое излучение). На рис. 4 приведены спектры люминесценции в зависимости от температуры обжига.

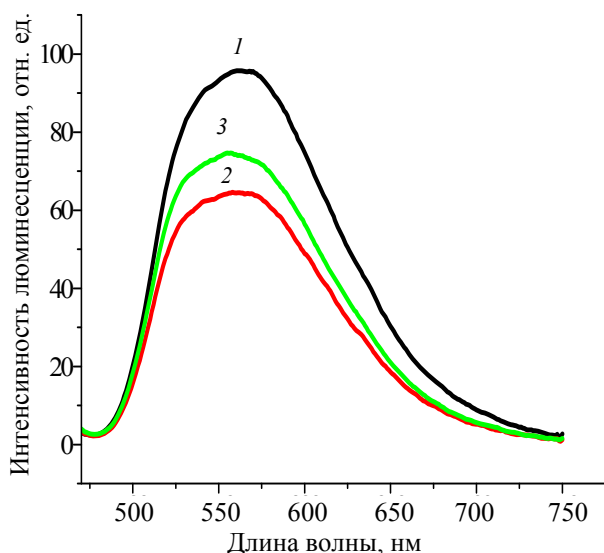


Рис. 4. Спектры люминесценции порошкообразных образцов YAG:Ce , полученных термохимическим методом при температуре обжига: 1 – 650°C; 2 – 900°C; 3 – 1000°C

По рис. 4 можно сказать, что увеличение температуры обжига порошка $\text{YAG:Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в интервале 650–1100°C в воздушной среде приводит к уменьшению интенсивности люминесценции, особенно это явно видно для температуры 900°C (примерно в 2 раза). Связано это, по-видимому, с ростом доли ионов Ce^{4+} в подрешетке оксида иттрия и, соответственно, с уменьшением доли ионов Ce^{3+} , который является ответственным за желто-зеленую люминесценцию в интервале длин волн 530–590 нм

(рис. 4, кривая 2). Однако при повышении температуры обжига до 1100°C происходит процесс упорядочивания кристаллической структуры, рост кристаллов, уменьшение их удельной поверхности, удаление летучих примесей, что и приводит к увеличению интенсивности люминесценции.

Заключение. Синтезированы ультрадисперсные порошки иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия путем термохимических реакций с использованием в качестве горючего смеси карбамида и гексаметилентетрамина. Определено влияние взаимодействия азотнокислых солей иттрия, алюминия, церия и европия в азотсодержащих горючих веществах-восстановителях (смеси карбамида и гексаметилентетрамина) на структуру и морфологию люминесцентных порошков. Установлено, что температура обжига (650°C) намного ниже, чем в прямом методе синтеза (1550–1600°C), а выход готового продукта по твердой фазе составляет около 95%. Показано, что полученные при обжиге при 650°C ультрадисперсные порошки граната при возбуждении синим светом люминесцируют в широкой полосе в диапазоне 470–750 нм с центром у 550 нм (желто-зеленое излучение). Увеличение температуры обработки до 1100°C в воздушной среде приводит к уменьшению интенсивности люминесценции примерно в 2,5 раза, что связано с ростом доли ионов четырехзарядного церия в подрешетке оксида иттрия и, соответственно, с уменьшением доли ионов Ce^{3+} , который является ответственным за желто-зеленую люминесценцию в интервале длин волн 530–590 нм.

Таким образом, при получении порошка YAG:Ce^{3+} термохимическим методом в смеси карбамида и ГМТА развивается температура, достаточная для синтеза соединения $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и вхождения ионов церия в структуру граната, а газовая восстановительная среда способствует формированию ионов трехвалентного церия.

Литература

1. Kitai A. Luminescent Materials and Applications. John Wiley & Sons, Ltd, 2008. 374 p.
2. Shionoya S., Yen W. M., Yamamoto H. Phosphor Handbook // CRC Press Laser and Optical Science and Technology. 2nd ed. 2006. 1018 p.
3. Серова В. Н. Нанокompозиты на основе прозрачных полимеров // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 9. С. 221–227.
4. Полупроводниковая лампа – источник освещения, альтернативный лампам накаливания и электролюминесцентным лампам / В. Н. Гридин [и др.] // Компьютерная оптика. 2008. Т. 32, № 4. С. 375–383.
5. Particle Size Effect on the Packaging Performance of YAG:Ce Phosphors in White LEDs / Huang S. C. [et al.] // International Journal of Applied Ceramic Technology. 2009. Vol. 6, no. 4. P. 465–469.
6. Synthesis and Characterization of YAG:Ce^{3+} LED Nanophosphors / D. Jia [et al.] // Journal of the Electrochemical Society. 2007. Vol. 154, no. 1. P. J1–J4.

7. Kang Y. C. Preparation of nonaggregation YAG:Ce phosphor particles by spray pyrolysis // Journal of Aerosol Science. 1998. Vol. 29, no. 2. P. S911–S912.
8. Pan Y., Wu M., Su Q. Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor // Materials Science and Engineering. 2004. Vol. 106, no. 3. P. 251–256.
9. Potdevin A. Sol-gel based YAG:Ce³⁺ powders for applications in LED devices // Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics. 2007. Vol. 4, no. 1. P. 65–69.
10. Mukasyan A. S., Epstein P., Dinka P. Solution combustion synthesis of nanomaterials // Proceedings of the Combustion Institute. 2007. Vol. 31, no. 2. P. 1789–1795.
11. Наноструктурированные люминофоры на основе иттрий-алюминиевого граната для дискретных фотолуминесцентных преобразователей светодиодных осветительных приборов / А. О. Добродей [и др.] // Перспективные материалы. 2013. № 1. С. 19–22.
12. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях / О. В. Альмяшева [и др.] // Наносистемы: физика, химия, математика. 2010. Т. 1, № 1. С. 26–36.

References

1. Kitai A. Luminescent Materials and Applications. John Wiley & Sons, Ltd, 2008. 374 p.
2. Shionoya S., Yen W. M., Yamamoto H. Phosphor Handbook. CRC Press Laser and Optical Science and Technology. 2006. 1018 p.
3. Serova V. N. Nanocomposites based on transparent polymers. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan technological University], 2010, no. 9, pp. 221–227 (In Russian).
4. Gridin V. N., Ryzhikov I. V., Vinogradov V. S., Shcherbakov V. N. Semiconductor lamp-lighting source, alternative to incandescent lamps and electroluminescent lamps. *Komp'yuternaya optika* [Computer optics], 2008, vol. 32, no. 4, pp. 375–383 (In Russian).
5. Huang S. C., Wu J. K., Hsu W. J. Particle Size Effect on the Packaging Performance of YAG:Ce Phosphors in White LEDs. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2009, vol. 6, no. 4, pp. 465–469.
6. Jia D., Wang Y., Guo X., Li K., Zou Y. K., Jia W. Y. Synthesis and Characterization of YAG:Ce³⁺ LED Nanophosphors. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, vol. 154, no. 1, pp. J1–J4.
7. Kang Y. C. Preparation of nonaggregation YAG:Ce phosphor particles by spray pyrolysis. *Journal of Aerosol Science*, 1998, vol. 29, no. 2, pp. S911–S912.
8. Pan Y., Wu M., Su Q. Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor. *Materials Science and Engineering*, 2004, vol. 106, no. 3, pp. 251–256.
9. Potdevin A. Sol-gel based YAG:Ce³⁺ powders for applications in LED devices. *Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics*, 2007, vol. 4, no. 1, pp. 65–69.
10. Mukasyan A. S., Epstein P., Dinka P. Solution combustion synthesis of nanomaterials. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, vol. 31, no. 2, pp. 1789–1795.
11. Dobrodey A. O., Sobolev Ye. V., Poddenezhnyy Ye. N., Boyko A. A. Nanostructured luminophores based on yttrium-aluminum garnet for discrete photoluminescent converters of led lighting devices. *Perspektivnyye materialy* [Perspective materials], 2013, no. 1, pp. 19–22 (In Russian).
12. Al'myasheva O. V., Fedorov B. A., Smirnov A. V., Gusarov V. V. Size, morphology and structure of particles of zirconium dioxide nanopowder obtained in hydrothermal conditions. *Nanosistemy: fizika, khimiya, matematika* [Nanosystems: physics, chemistry, mathematics], 2010, vol. 1, no. 1, pp. 26–36 (In Russian).

Информация об авторах

Давыдова Ольга Владиславовна – старший преподаватель кафедры материаловедения в машиностроении. Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого (246746, г. Гомель, пр-т Октября, 48, Республика Беларусь). E-mail: olga_davidova-uretskaya@mail.ru

Дробышевская Наталья Евгеньевна – старший научный сотрудник НИЛ технической керамики и наноматериалов. Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого (246746, г. Гомель, пр-т Октября, 48, Республика Беларусь). E-mail: podd-evgen@yandex.ru

Подденежный Евгений Николаевич – доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник НИЛ технической керамики и наноматериалов. Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого (246746, г. Гомель, пр-т Октября, 48, Республика Беларусь). E-mail: podd-evgen@yandex.ru

Information about the authors

Davydova Olga Vladislavovna – Senior Lecturer, the Department of Materials Science in Mechanical Engineering. Sukhoi State Technical University of Gomel (48 Octiabria Ave., 246746, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: olga_davidova-uretskaya@mail.ru

Drobyshevskaya Natal'ya Yevgen'evna – Senior Researcher, the Laboratory of Technical Ceramics and Nanomaterials. Sukhoi State Technical University of Gomel (48 Octiabria Ave., 246746, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: podd-evgen@yandex.ru

Poddenezhnyy Yevgeniy Nikolaevich – DSc (Chemistry), Associate Professor, Chief Researcher, the Laboratory of Technical Ceramics and Nanomaterials. Sukhoi State Technical University of Gomel (48 Octiabria Ave., 246746, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: podd-evgen@yandex.ru

Поступила 27.04.2018

УДК 546.723+546.742+531.212;691.316

Л. С. Ещенко, А. А. Мечай, Д. М. Новик, К. В. Бородина
Белорусский государственный технологический университет

ПОЛУЧЕНИЕ ПИГМЕНТНОГО МАТЕРИАЛА В СИСТЕМЕ $\text{FeSO}_4 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ ДЛЯ ОКРАШИВАНИЯ СИЛИКАТНОГО КИРПИЧА

Представлены результаты исследования способа получения железокальцевого пигментного материала, синтезированного термощелочной конверсией сульфата железа (II) в системе $\text{FeSO}_4 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$, включающей стадии активирования реакционной смеси, ее сушки и термообработки. Исследованы степень конверсии сульфата железа (II), состав и свойства пигментного материала, полученного при заданных соотношениях $\text{SO}_4^{2-} : \text{Ca}^{2+} : \text{H}_2\text{O} = 1,00 : 1,05 : 9,00$, температуре 600°C . Описаны условия получения опытных образцов силикатного кирпича и представлены результаты испытаний их прочности, морозостойкости и водопоглощения. Высказано предположение, что повышение прочности окрашенного силикатного кирпича обусловлено образованием железо- и сульфатсодержащих гидросиликатов кальция при взаимодействии компонентов силикатной смеси и пигментного материала.

Ключевые слова: железокальцевые пигменты, пигментный материал, гематит, силикатный кирпич, морозостойкость.

L. S. Eshchenko, A. A. Mechai, D. M. Novik, K. V. Borodina
Belarusian State Technological University

OBTAINING OF PIGMENT MATERIAL IN THE SYSTEM $\text{FeSO}_4 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ FOR COLORING OF SILICATE BRICKS

The results of a study of the method for the preparation of iron-calcium containing pigment material obtained by the thermal alkaline conversion of iron (II) sulphate in the $\text{FeSO}_4 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ system, which includes the steps of activating the reaction mixture, drying it and heat treatment are presented. The degree of conversion of iron (II) sulphate, the composition and properties of the pigment material obtained at specified $\text{SO}_4^{2-} : \text{Ca}^{2+} : \text{H}_2\text{O} = 1,00 : 1,05 : 9,00$, temperature 600°C ratios were studied. The conditions for obtaining samples of silicate bricks are described and the results of their tests of strength, frost resistance and water absorption are presented. It is suggested that an increase in the strength of colored silicate bricks is due to the formation of iron-containing hydrosilicates of calcium when the components of the silicate mixture and the pigment material interact.

Key words: iron-calcareous pigments, pigment filler, hematite, silica brick, calcium hydrosilicates.

Введение. Железооксидные пигменты находят широкое применение в производстве окрашенных строительных материалов и изделий – искусственного камня, тротуарной плитки, силикатного кирпича, черепицы, керамических глазурных покрытий. Качество таких пигментных материалов характеризуется стандартом EN 12 878 «Пигменты для строительных материалов на основе цемента и/или извести. Технические условия и методы испытания» [1]. Кроме того, одним из требований, предъявляемых к пигментам, используемым в строительной области, является их стоимость, что обуславливает разработку экономичных способов их получения.

Известно, что одним из основных сырьевых компонентов для получения железооксидных пигментных материалов является железный купорос. Согласно анализу известных данных, существует разный подход к переработке $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на железосодержащие пигменты. Описаны способы получения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ как крас-

ного пигмента путем термического разложения $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [2], химического осаждения в системе FeSO_4 – щелочной реагент – $\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ с получением FeOOH и его термической дегидратацией [3], кристаллизацией гематита в щелочной среде при температуре $95\text{--}98^\circ\text{C}$ в результате гидролиза FeOHSO_4 [4].

С целью упрощения процесса получения пигментных материалов для окрашивания строительных изделий и их удешевления рядом авторов предлагается использование пигментов-наполнителей. Так, автором [5] описан способ получения высокостойкого железокальцевого пигмента-наполнителя путем нейтрализации железосодержащих отработанных растворов, содержащих серную кислоту, кальцийсодержащим реагентом, в частности мелом, известью, мрамором. Процесс получения состоит из ряда стадий, таких как осаждение твердой фазы в виде гидратированного оксида железа и сульфата кальция, фильтрация, сушка, термообработка осадка.

Ранее [6, 7] нами исследован процесс получения железокальциевого пигмента термощелочной конверсией сульфата железа с использованием в качестве щелочного реагента известки (CaO), получаемой термическим разложением CaCO_3 . Показаны влияние ряда факторов на формирование $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при взаимодействии реагентов в системе $\text{FeSO}_4 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ и малярно-технические свойства образующегося железокальциевого пигментного материала.

Целью работы на данном этапе является получение пигмента-наполнителя для окрашивания силикатного кирпича на основе технического железного купороса, мела и H_2O .

Основная часть. Используемый железный купорос имел следующий состав, мас. %: $\text{FeSO}_4 - 47,8$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 1,2$; кристаллизационная $\text{H}_2\text{O} - 47,3$; свободная $\text{H}_2\text{O} - 3,7$. Содержание CaCO_3 в меле составляет 98,5 мас %, размер частиц не превышал 0,16 мкм. Исследовано влияние мольного соотношения $\text{SO}_4^{2-} : \text{Ca}^{2+}$, $\text{SO}_4^{2-} : \text{H}_2\text{O}$, температуры, стадии активации реакционной смеси путем ее механической обработки в процессе образования железо-, кальцийсодержащих фаз, в частности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CaSO_4 .

Полученный при выбранных условиях пигментный материал использовали для приготовления силикатного кирпича на основе известки и песка. Силикатная смесь состояла из одной части известково-песчаного вяжущего и 3,5 части кварцевого песка-заполнителя. Содержание пигментного материала составляло 1,0–3,0% от массы сухой силикатной смеси.

При исследовании процесса получения пигмента-наполнителя и окрашенного силикатного кирпича использовали комплекс химических и физико-химических методов анализа для определения химического, фазового состава, дисперсности, малярно-технических свойств пигментного материала, прочности на сжатие, морозостойкости, водопоглощаемости, плотности силикатного кирпича. Влияние массового соотношения между компонентами, температуры термообработки на фазообразование в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ оценивали по степени конверсии сульфата железа, методика определения которой описана ранее [6].

Согласно экспериментальным данным, схема процесса получения пигментного материала путем щелочной конверсии сульфата железа в системе железный купорос – CaCO_3 – H_2O включает ряд стадий, которые представлены на рис. 1.

При смешении реагентов образуется мало-сыпучий продукт, влажность которого определяется соотношением $\text{SO}_4^{2-} : \text{H}_2\text{O}$. На стадии механической обработки и активации реакционной смеси протекают процессы растворения и гидро-

лиза FeSO_4 , окисления Fe (II) до Fe (III), кристаллизации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образования метастабильной фазы, включающей продукты гидролиза Fe (II) и Fe (III). Сушка и термообработка реакционной смеси обусловлены удалением свободной H_2O в виде OH-групп и формированием таких фаз, как CaSO_4 , $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

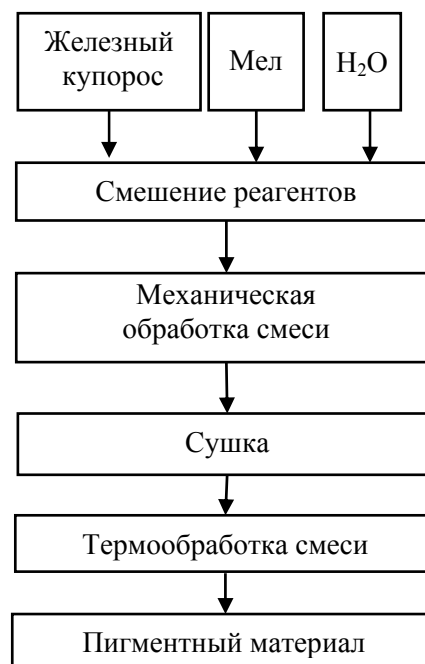


Рис. 1. Схема процесса получения железокальциевого пигментного материала

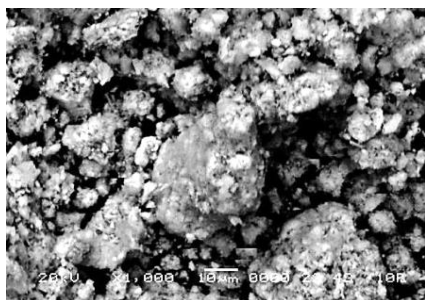
В табл. 1 представлены условия и результаты исследования пигментного материала, полученного согласно схеме (рис. 1) в системе железный купорос – мел – вода.

Как следует из представленных данных, в результате щелочной и термощелочной конверсии сульфата железа, происходящей на стадиях активации реакционной массы, сушки и термообработки, достигается высокая степень конверсии (98,59%) FeSO_4 и формируются кристаллические фазы, такие как гематит, преимущественно $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, и сульфат кальция (табл. 1). При этом преобладающий размер частиц твердой фазы находится в пределах от 15,9–19,3 мкм и составляет свыше 50%, что дает основания предположить образование агрегатов, состоящих из кристаллитов сульфата кальция, поверхность которых покрыта высокодисперсным оксидом железа, что подтверждается данными электронной микроскопии (рис. 2). Среди агрегатов, как видно из рис. 2, четко прослеживаются вытянутые призматические кристаллиты, характерные, по всей вероятности, для сульфата кальция.

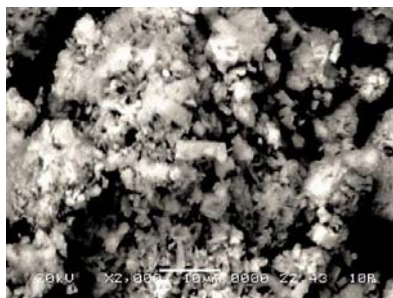
Таблица 1
Состав и свойства железокальциевого пигмента-наполнителя, полученного в системе $\text{FeSO}_4 - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Условия получения	Мольное соотношение $\text{SO}_4^{2-} : \text{Ca}^{2+} : \text{H}_2\text{O}$	1,00 : 1,05 : 9,00
	Продолжительность механической обработки, мин	4
	Температура сушки, °С	90
	Температура термообработки, °С	600
Результаты исследования	Степень конверсии, %	98,5
	Фазовый состав	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ CaSO_4
	Дисперсность, мкм	0,05–5,00 (23,56%)
		5,0–10,0 (17%)
		10,0–20,0 (59%)
20,0–50,0 (0,44%)		
Укрывистость, г/м ²	23	

Наличие частиц с размером 0,05–5,00 мкм относится, скорее всего, к железосодержащей фазе в виде оксидов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Кроющая способность исследуемого образца соответствует требуемой укрывистости для природных пигментных материалов и материалов, содержащих, кроме хромофора, наполнители.



а



б

Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки поверхности железокальциевого пигмента при увеличении:
а – $\times 1000$; б – $\times 2000$

Укрывистость таких пигментных материалов может достигать 40,0 г/м². Согласно полученным данным, на дисперсность образующихся продуктов и, следовательно, укрывистость влияет мольное соотношение компонентов, в частности $\text{SO}_4^{2-} : \text{H}_2\text{O}$. Установлено, что с повышением содержания воды в исследуемой системе от 38 до 44 мас. % происходит сдвиг размера частиц твердой фазы в сторону более низких значений, которые составляют 11,1–12,9 мкм.

Такое же влияние оказывает и повышение температуры термообработки реакционной смеси. Так, с ростом температуры от 400 до 600°C размер частиц снижается на 20–25 % и, следовательно, повышается укрывистость.

С использованием полученного железокальциевого пигмента были изготовлены опытные образцы силикатного кирпича, которые подвергались гидротермальной обработке в лабораторном автоклаве по следующему режиму: подъем давления пара – 1 ч, изотермическая выдержка при избыточном давлении 0,8 МПа – 6 ч, снижение давления до атмосферного – 1 ч.

Результаты определения прочности на сжатие опытных образцов силикатного кирпича приведены в табл. 2.

Таблица 2

Прочность на сжатие образцов силикатного кирпича

Содержание железокальциевого пигмента в образце, мас. %	Плотность, кг/м ³	Прочность, МПа		
		высушенного после гидротермальной обработки	после 8 циклов замораживания-оттаивания	после 15 циклов замораживания-оттаивания
0*	1990	17,4	12,0	7,6
1,0	2020	25,5	24,0	19,7
1,5	2090	26,3	27,0	21,2
3,0	2070	28,2	31,0	26,4

0* – контрольный образец.

Данные по морозостойкости были получены с помощью ускоренной методики. Замораживание образцов осуществляли в водонасыщенном состоянии до -60°C , а оттаивание в ванне с водой в течение 24 ч до $+20^\circ\text{C}$.

Согласно экспериментальным данным, наблюдается увеличение прочности на сжатие ок-

рашенного силикатного кирпича по сравнению с контрольным образцом (табл. 2) на 62%. Снижение прочности силикатного кирпича без пигмента после 8 циклов замораживания – оттаивания составляет 44%, в то время как у образца с максимальным содержанием пигмента наблюдается прирост прочности. После 15 циклов замораживания – оттаивания контрольный образец разрушился, а с максимальным содержанием пигмента снижение прочности на сжатие окрашенных образцов составляет 6,4%.

Повышение прочности на сжатие образцов силикатного кирпича, полученного введением в его состав железокальциевого пигментного материала, может быть обусловлено тем, что оксид железа участвует в образовании железосодержащих гидросиликатов кальция сложного состава. Так, рентгенограммы неокрашенного и окрашенного силикатного кирпича заметно отличаются интенсивностью пиков гидрата $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гидроксида кальция, кварца и других соединений. Примечательно появление на рентгенограмме окрашенного образца $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \times 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, низкоосновного гидросиликата кальция $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Полученные результаты дают основание полагать, что в системе протекает химическое взаимодействие между компонентами силикатной смеси и пигментного материала с образованием железо- и сульфатсодержащих гидросиликатов кальция, которые повышают прочность структуры.

Изучение водопоглощения исследуемыми образцами показало, что оно для контрольных и окрашенных образцов находится примерно на одном уровне (9,6–9,9 %).

Заключение. Разработан способ получения железокальциевого пигмента-наполнителя путем термощелочной конверсии железного купороса в системе $\text{FeSO}_4 - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и состав силикатного кирпича на основе данного материала. Анализ продуктов гидратации силикатного кирпича, окрашенного пигментным материалом, свидетельствует о том, что железокальциевые пигментные материалы не являются инертными, а участвуют в процессе гидросиликатного твердения с образованием железо- и сульфатсодержащих гидросиликатов кальция, которые обуславливают повышение прочности в 1,2–1,5 раза по сравнению с неокрашенным образцом.

Литература

1. Пигменты для строительных материалов на основе цемента и/или извести. Технические условия и методы испытания: СТБ EN 12878–2009. Введен 01.01.2010. Минск: Госстандарт, 2009. 56 с.
2. Buxbaum G. *Industrial Inorganic Pigments*. Germany: Wiley-VCH, 2005. 313 p.
3. Способ получения железооксидных пигментов: пат. Рос. Федерация. № 2471836С1; заявл. 23.06.11; опубл. 10.01.13. Бюл. № 1. С. 9.
4. Салоников В. А. Получение высокодисперсного оксида железа (III) низкотемпературным способом: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. Минск, 2001. 21 с.
5. Способ получения железокальциевого пигмента: пат. № 2451706С1; заявл. 21.10.10; опубл. 27.05.12. Бюл. № 5. С. 6.
6. Маевская А. С., Ещенко Л. С. Получение пигмента-наполнителя на основе железного купороса // Сб. науч. работ 64-й науч.-техн. конф. студентов и магистрантов. Минск: БГТУ, 2016. Ч. 2. С. 422–424.
7. Бородина К. В., Ещенко Л. С., Новик Д. М. Образование и формирование структуры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при термической конверсии сульфата железа (II) // Свиридовские чтения: сб. ст. Минск: БГУ, 2018. С. 57–59.

References

1. STB EN 12878–2009. Pigments for building materials based on cement and/or lime. Technical conditions and test methods. Minsk, Gosstandart Publ., 2009. 56 p. (In Russian).
2. Buxbaum G. *Industrial Inorganic Pigments*. G. Buxbaum, G. Pfaff. Germany, Wiley-VCH, 2005, 313 p.
3. Lukashevich O. D., Usova N. T., Gerb L.V. *Sposob polucheniya zhelezooksidnykh pigmentov* [Method for obtaining iron oxide pigments]. Patent RF, no. 2471836, 2013.
4. Salonikov V. A. *Polucheniye vysokodispersnogo oksida zheleza (III) nizkotemperaturnym sposobom. Avtoref. dis kand. tekhn. nauk* [Preparation of finely dispersed iron (III) oxide by a low-temperature method. Abstract of thesis cand of techn. sci]. Minsk, 2001, 21 p.
5. Mustafin A. G., Sabitova Z. Sh. *Sposob polucheniya zhelezokalcievogo pigmenta* [Method for obtaining iron-calcium pigment]. Patent RF, no. 2451706, 2012.
6. Maevskaya A. S., Eshchenko L. S. Preparation of pigment-filler based on ferrous. *Sbornik nauchnykh rabot 64-y nauchno-tekhnicheskoy konferentsii studentov i magistrantov. Chast' 2* [Collection

of scientific works of the 64th scientific and technical conference of students and undergraduates. Part 2]. Minsk, 2016, pp. 422–424 (In Russian).

7. Borodina K. V., Eshchenko L. S., Novik D. M. The formatin and forming of the structure of α -Fe₂O₃ during the thermal conversion of ferrous sulfate (II). *Sviridovskiye chteniya: sbornik statey* [Sviridov's readings: a collection of articles]. Minsk, BSU Publ., 2018, pp. 57–59.

Информация об авторах

Ещенко Людмила Семеновна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Мечай Александр Анатольевич – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: AA_M@tut.by

Новик Дмитрий Михайлович – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Бородина Ксения Владимировна – магистр кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Information about the authors

Eshchenko Lyudmila Semenovna – Dsc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Inorganic Materials and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Mechay Aleksandr Anatol'yevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: AA_M@tut.by

Novik Dmitriy Mikhailovich – PhD (Engineering), Associate Professor, of the Department of Inorganic Materials and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Borodina Kseniya Vladimirovna – master of Engineering, the Department of Inorganic Materials and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

УДК 621.577.6:536.24

В. И. Володин, А. Е. Костеневич

Белорусский государственный технологический университет

**ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛООВОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ ИСПАРИТЕЛЕЙ
АЭРОТЕРМАЛЬНЫХ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ**

Одним из наиболее оптимальных решений, направленных на снижение энергозатрат и учитывающих экологический аспект энергосбережения, является использование тепловых насосов, получивших широкое распространение в высокотехнологичных странах мира. Наибольшим спросом пользуются тепловые насосы, использующие атмосферный воздух в качестве источника низкопотенциальной теплоты. Такие устройства являются перспективными и для широкого внедрения в Беларуси.

Объектом исследования является испаритель аэротермального теплового насоса с биметаллическими ребристыми трубами, работа которого влияет на эффективность всей системы трансформации теплоты. Проведен анализ влияния режимных и конструктивных параметров со стороны хладагента на эффективность испарителя. Определяющим фактором, влияющим на эффективность проектируемого испарителя, является интенсивность теплоотдачи со стороны воздуха. Показано также влияние гидравлического сопротивления и выбора шага оребрения с учетом инееобразования на компактность испарителя. Для рассмотренного диапазона параметров испарителя хладагент R410A можно рекомендовать в качестве замены для старого хладагента R22. Оптимальные параметры испарителя зависят от эксплуатационных режимов, что требует их увязки с работой теплового насоса.

Ключевые слова: аэротермальный тепловой насос, испаритель, коэффициент теплоотдачи, потеря давления, хладагент, теплопроизводительность, коэффициент преобразования.

V. I. Volodin, A. Ye. Kostenevich

Belarusian State Technological University

**FEATURES OF THERMAL DESIGN OF THE EVAPORATORS
OF AEROTHERMAL HEAT PUMPS**

One of the most optimal solutions aimed at reducing energy costs and taking into account the ecological aspect of energy saving is the use of heat pumps that have become widespread in the high-technology countries of the world. The greatest demand is for heat pumps that use atmospheric air as a source of low-potential heat of unlimited volume. Such devices are promising for widespread implementation in Belarus.

The object of the research is the evaporator of an aerothermal heat pump, the operation of which affects on the efficiency of the entire heat transformation system. The influence of mode and design parameters from the refrigerant side on the efficiency of the evaporator is analyzed. The determining factor affecting on the thermal efficiency of the evaporator is the intensity of heat transfer from the air side. The influence of the hydraulic resistance and the choice of the fin pitch on the compactness of the evaporator, taking into account the formation of frost, is also shown. For the range of evaporator parameters under consideration, R410A refrigerant can be recommended as a replacement for obsolete R22 refrigerant. The optimal parameters of the evaporator depend on the operating conditions, which requires their coordination with the operation of the heat pump.

Key words: aerothermal heat pump, evaporator, heat transfer coefficient, pressure losses, refrigerant, heating capacity, coefficient of performance.

Введение. В настоящее время актуальными являются проблемы снижения воздействия на окружающую среду при осуществлении хозяйственной деятельности человеком и повышения эффективности использования энергии. Одним из путей достижения данной цели является замещение первичной энергии в виде ископаемого топлива для получения теплоты возобновляемыми источниками энергии. Для тепло-

снабжения потребителей перспективным является использование низкопотенциальной теплоты окружающей среды с помощью тепловых насосов.

В мире работает более 30 млн. тепловых насосов различной мощности – от нескольких киловатт до сотен мегаватт. В Японии ежегодно продается 3 млн. тепловых насосов, в США и странах Европейского Союза по 1 млн. [1, 2].

Так как тепловые насосы для своей работы потребляют электрическую энергию, перспективы их использования после ввода в эксплуатацию Белорусской АЭС повышаются. Использование населением и юридическими лицами электроэнергии для целей отопления и горячего водоснабжения будет способствовать значительному сокращению затрат как на интеграцию Белорусской АЭС в Объединенную энергосистему, так и дальнейшему снижению импорта природного газа [3].

В большинстве случаев в качестве источника теплоты низкой температуры в системах теплонасосного теплоснабжения выступает возобновляемая энергия окружающей среды: атмосферного воздуха, грунта, водных ресурсов. В производственных условиях может использоваться сбросная теплота технологических процессов.

Доминирующую долю продаваемых и эксплуатируемых тепловых насосов составляют воздушные (аэротермальные), использующие в качестве источника низкой температуры атмосферный воздух [4, 5]. Например, в 2016 г. из общего числа 988 000 реализованных в странах ЕС тепловых насосов аэротермальные составили 90,2%. Среди них тепловые насосы воздух-вода составили 394 212 единиц, а воздух-воздух – 502 892 единиц. На долю грунтовых приходится лишь 90 896 единиц. Эффективность современных аэротермальных тепловых насосов в регионах с холодным климатом подтверждают результаты исследований, проведенных в Норвегии [6].

Таким образом, наибольшее распространение получили современные аэротермальные (воздушные) парокompрессорные тепловые насосы для нужд отопления и горячего водоснабжения, в том числе и в регионах с холодным климатом. Данный вид тепловых насосов является перспективным для широкого внедрения в Беларуси.

К их ответственным элементам относятся теплообменные аппараты: испаритель и конденсатор. От их работы существенно зависят параметры теплового насоса. Наибольшее влияние оказывает испаритель, работа которого определяется переменными параметрами атмосферного воздуха. В течение года его температура может изменяться от минус 30 до плюс 30°C. В то же время параметры рабочего вещества и теплоносителя в конденсаторе изменяются в небольшом диапазоне температур, определяемом потребителем теплоты и составляющим несколько градусов.

Проектирование эффективных испарителей аэротермальных тепловых насосов требует достоверных данных о закономерностях теплообмена и гидравлического сопротивления как со

стороны воздуха, так и хладагента. Эти закономерности обычно представляют в обобщенном виде уравнениями подобия для широкого диапазона режимных и конструктивных параметров [7–21]. Обычно в испарителях со стороны воздуха используются ребристые поверхности теплообмена. Функциональные параметры испарителя будут определяться схемой течения теплоносителей, конструктивными параметрами поверхности теплообмена, физическими свойствами применяемого хладагента.

С учетом отмеченной важности испарителя в составе аэротермального теплового насоса в данном исследовании рассмотрен метод и результаты анализа влияния режимных и конструктивных параметров на эффективность его работы.

Основная часть. В испарителях из-за низких коэффициентов теплоотдачи со стороны воздуха применяются ребристые поверхности теплообмена, что позволяет существенно снизить габариты аппаратов. Перспективными являются поверхности теплообмена, выполненные из биметаллических ребристых труб с поперечными винтовыми ребрами.

Обоснованные рекомендации о целесообразности использования конкретных зависимостей для расчета теплоотдачи и сопротивления со стороны воздуха для таких поверхностей отсутствуют. Первоначально в данном исследовании сравнивались наиболее характерные альтернативные зависимости для расчета теплоотдачи и сопротивления в пучках ребристых труб со стороны воздуха, полученные на основе обобщения многочисленных экспериментальных данных. К ним относятся зависимости Центрального котлотурбинного института им. И. И. Ползунова (ЦКТИ) [9, 10], применяемые в энергетике; Северного (Арктического) федерального университета имени М. В. Ломоносова (САФУ) [11, 12], применяемые в химической технологии и газотранспортных системах; Национального технического университета Украины, Киевского политехнического института (КПИ) [13], применяемые в котлостроении.

Параметры биметаллических ребристых труб и шахматных пучков из этих труб даны в табл. 1. Скорость набегающего потока воздуха изменялась от 2 до 5 м/с. Физические свойства воздуха принимались при средней температуре 5°C, близкой по значению к среднесезонной.

Результаты сравнительного анализа потери давления, рассчитанной по зависимостям ЦКТИ и КПИ, даны на рис. 1. Из рисунка видно, что во всех случаях потери давления, рассчитанные по зависимостям ЦКТИ, выше, чем по зависимостям КПИ. Причем с ростом скорости воздуха расхождение увеличивается.

Таблица 1

Параметры поверхности теплообмена из биметаллических ребристых труб

Параметр	Размерность	Значение	
		пучок 1	пучок 2
Наружный диаметр труб	м	$14 \cdot 10^{-3}$	$28 \cdot 10^{-3}$
Высота ребра	м	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$10,5 \cdot 10^{-3}$
Толщина ребра	м	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$
Шаг оребрения	м	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$
Поперечный шаг труб	м	0,029	0,052
Продольный шаг труб	м	0,02515	0,045
Коэффициент оребрения	–	7,5	9,43
Число рядов труб по ходу воздуха	–	6	6
Теплопроводность алюминиевых ребер	Вт/(м·°С)	206	206

Оно также увеличивается с ростом коэффициента оребрения труб. Например, при скорости набегающего воздуха 2 м/с расхождение для пучка 1 с коэффициентом оребрения $\phi = 7,50$ составило 1,7%, а для пучка 2 с $\phi = 9,43$ – 2,1%. При скорости набегающего воздуха 5 м/с расхождение для пучка 1 составило 3,9%, а для пучка 2 – 7,6%. Совпадение данных потерь давления можно считать удовлетворительным.

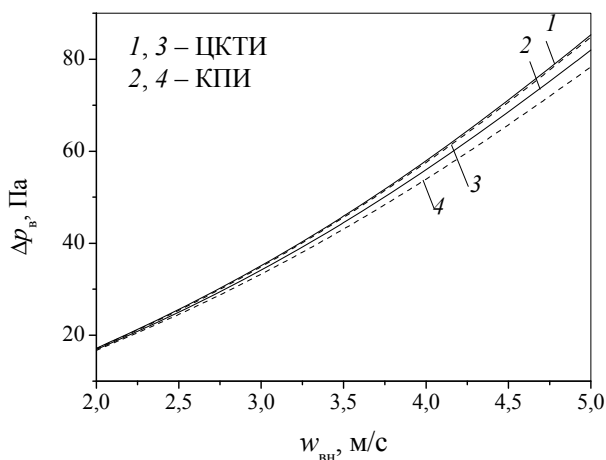


Рис. 1. Изменение потери давления в пучках биметаллических ребристых труб с $\phi = 7,50$ (сплошная линия) и $9,43$ (пунктирная линия) от скорости набегающего потока воздуха

Результаты сравнительного анализа коэффициентов теплоотдачи, рассчитанных по зависимостям ЦКТИ, САФУ и КПИ, даны на рис. 2. Из рисунков видно, что в зависимости от значения коэффициента оребрения труб распределение коэффициентов теплоотдачи отличается. Во всех случаях данные, полученные на основе зависимостей КПИ, имеют минимальные значения по сравнению с другими методиками. При $\phi = 7,50$ максимальное значение коэффи-

циентов теплоотдачи соответствует данным САФУ, а при $\phi = 9,43$ – данным ЦКТИ.

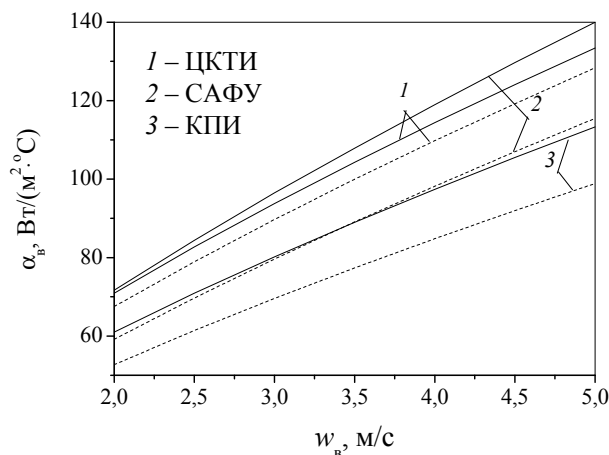


Рис. 2. Изменение коэффициента теплоотдачи в пучках биметаллических ребристых труб с $\phi = 7,50$ (сплошная линия) и $9,43$ (пунктирная линия) от скорости набегающего потока воздуха

В дальнейших исследованиях для расчета потери давления и теплоотдачи в испарителях используются зависимости ЦКТИ.

Для расчета теплоотдачи при кипении хладагентов в горизонтальных трубах имеются данные, полученные разными исследователями [14–20]. Как и в случае теплоотдачи со стороны воздуха, встает вопрос о выборе зависимостей для расчета коэффициентов теплоотдачи со стороны хладагента.

Ниже проведено сравнение коэффициентов теплоотдачи при кипении хладагента R22 в одиночной трубе с внутренним диаметром 12 мм и длиной 25 м. Тепловой поток во всех случаях составлял 1,5 кВт, а плотность теплового потока соответственно – 1591 Вт/м^2 . Режимы отличались массовым расходом хладагента G_R , степенью сухости потока пара на входе x_1 и температурой насыщения t_{SR} (табл. 2).

Таблица 2

Исходные данные для расчета коэффициентов теплоотдачи при кипении

Параметр, размерность	Номер варианта			
	1	2	3	4
Q , Вт	1500	1500	1500	1500
x_1	0,01	0,2	0,265	0,01
t_{sR} , °C	-30	-30	-30	0
G_R , кг/с	0,006758	0,008383	0,009133	0,007483

Результаты расчета коэффициентов теплоотдачи даны на рис. 3. Из рисунка видно, что приблизительно одинаковая тенденция изменения коэффициентов теплоотдачи наблюдается при их расчете по методикам Чена, Кандликера и ИТФ СО РАН, так как они построены на общем принципе путем введения поправок к уравнениям подобия для однофазных потоков, учитывающих особенности процесса кипения. Коэффициенты теплоотдачи, рассчитанные по зависимостям Богданова и Гоголина, отличаются в несколько раз, так как они были получены для узкого диапазона изменения диаметров труб и массовой скорости хладагента. Поэтому в дальнейшем их исключаем из рассмотрения.

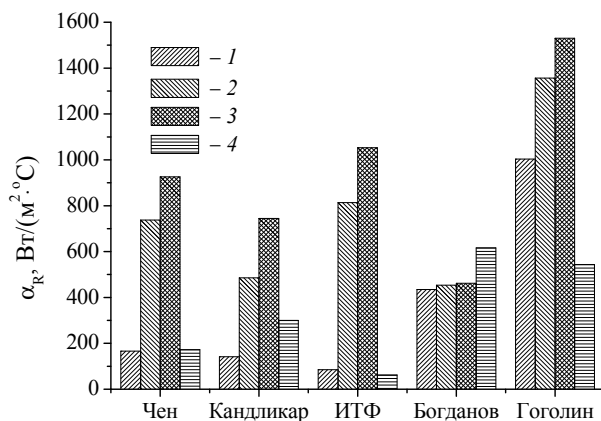


Рис. 3. Значения коэффициентов теплоотдачи при кипении

Метод ИТФ СО РАН корректно работает лишь при значениях параметра Локкарта – Мартинелли $X_{tt} < 3$. При больших значениях X_{tt} коэффициент теплоотдачи при кипении становится меньше, чем у однофазного потока. Поэтому данный метод также имеет ограничение и не представляет интереса. Различие в коэффициентах теплоотдачи, полученных методами Чена и Кандликера, во всем рассмотренном диапазоне составляет от 14,5 до 74%. Окончательный вывод о предпочтительном методе расчета коэффициентов теплоотдачи можно будет сделать при их сравнении в составе методики расчета испарителя для заданного теплового потока.

Поверхность теплообмена исследуемого испарителя состоит из биметаллических ребристых труб с поперечными круглыми винтовыми ребрами, изготовленных методом холодной прокатки, и включает внутреннюю стальную трубу 12×1 мм и наружную ребристую алюминиевую трубу $15 \times 1,5$ мм. Алюминиевые ребра имеют высоту 8,5 мм, толщину 1,3 мм и шаг ребер 10 мм. Коэффициент оребрения $\phi = 3,81$. Параметры оребрения выбраны с учетом возможного инееобразования в холодное время года, что требует повышенной механической прочности. Ребристые трубы в пучке расположены горизонтально в шахматном порядке с поперечным шагом $S_1 = 38$ мм и продольным шагом $S_2 = 27,5$ мм и объединены в змеевики гладкотрубными калачами. Вынужденный поток воздуха проходит через оребренные участки труб с набегающей скоростью 3 м/с. Теплоотдачей от калачей пренебрегаем. Испаритель состоит из 96 труб с числом рядов по ходу воздуха – 8, число труб в одном ряду – 12 (рис. 4).

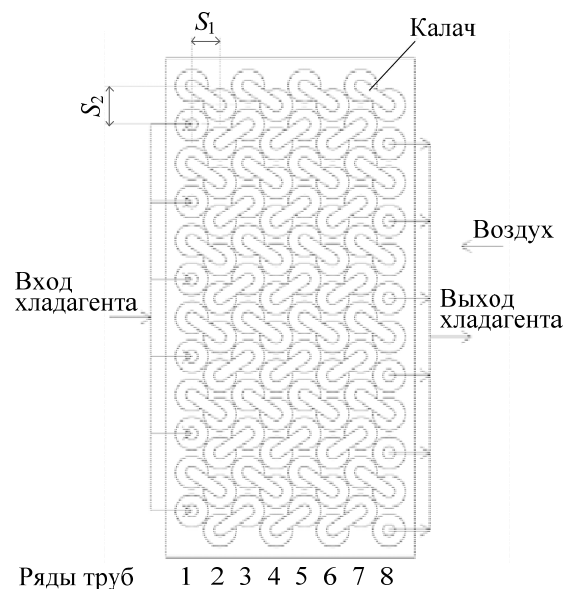


Рис. 4. Компоновка испарителя (вид сбоку)

Режимные параметры работы испарителя с тепловым потоком 10 кВт со стороны хладагента определялись предварительно на основе анализа цикла теплового насоса при заданной

температуре воздуха на входе в испаритель -10°C . В качестве основного теплоносителя используется хладагент R22. Массовый расход хладагента составил $0,068\text{ кг/с}$ при температуре его кипения -20°C . После дросселирования в испаритель поступает хладагент с паросодержанием $0,33$. В процессе численного анализа с учетом условий эксплуатации определяется длина ребристых труб в пучке на основе модифицированного метода расчета [21].

Выше было показано, что коэффициенты теплоотдачи при кипении хладагента, рассчитанные по различным методикам, существенно отличаются. Рассмотрим их влияние на параметры испарителя. Для сравнительной оценки рассматриваемых методик параметры воздушного потока и хладагента на входе в испаритель оставались постоянными.

На рис. 5 показано изменение коэффициентов теплоотдачи в испарителе со стороны хладагента α_R и воздуха $\alpha_{\text{в}}$, а также коэффициента теплопередачи k , отнесенного к внутренней гладкой поверхности.

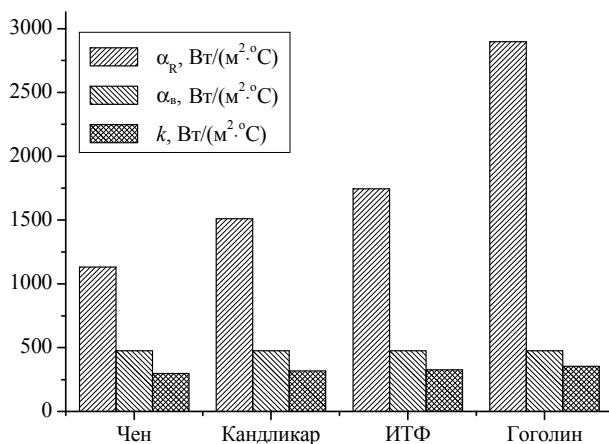


Рис. 5. Влияние теплоотдачи со стороны кипящего хладагента на эффективность теплопередачи в испарителе

Из рисунка видно, что при максимальном уменьшении α_R от 2899 до $1131\text{ Вт/(м}^2\cdot^{\circ}\text{C)}$, рассчитанном соответственно по зависимостям Гоголина и Чена, коэффициент теплопередачи изменяется с 354 до $297\text{ Вт/(м}^2\cdot^{\circ}\text{C)}$. Уменьшение коэффициента теплоотдачи при кипении в $2,56$ раза приводит к снижению коэффициента теплопередачи лишь в $1,19$ раза. Таким образом, определяющим является коэффициент теплоотдачи со стороны воздуха.

В дальнейшем со стороны хладагента для расчета теплоотдачи используется метод Чена [14], при определении сопротивления трения применяется гомогенная модель [14, 22], а для расчета местных сопротивлений – аппроксимация метода ЦКТИ [10].

Высокая эффективность и экономичность работы аппарата связаны с повышением интенсивности теплообмена за счет увеличения скорости потоков воздуха и хладагента и одновременно с соблюдением оптимальных гидравлических сопротивлений аппарата. С этой точки зрения существенное значение имеет конфигурация поверхности нагрева. Объединение горизонтальных труб в змеевики приводит к росту скорости потока хладагента и увеличению коэффициентов теплоотдачи, а соответственно, уменьшению поверхности теплообмена испарителей. При этом с ростом длины змеевика увеличивается потеря давления, что отрицательно сказывается на теплопроизводительности теплового насоса. Поэтому здесь необходим компромисс между ростом теплоотдачи и потерей давления.

Влияние числа змеевиков на параметры работы испарителя показано на рис. 6. Уменьшение количества змеевиков с 8 до 4 приводит к существенному увеличению потери давления Δp_R со стороны хладагента с $13,8$ до $69,7\text{ кПа}$. При этом температура хладагента t_{R2} на выходе испарителя заметно снижается с $-21,7$ до $-28,5^{\circ}\text{C}$, а соответственно, и температурный напор аппарата Δt , что будет приводить к уменьшению теплопроизводительности теплового насоса. Переход на меньшее число змеевиков сопровождается увеличением их общей длины с $17,4$ до 24 м .

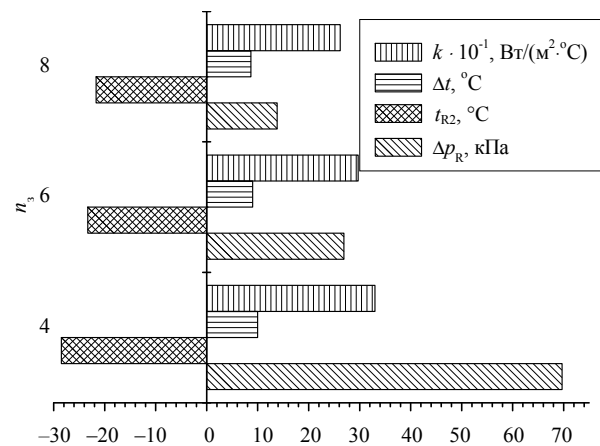


Рис. 6. Влияние числа змеевиков на режимные параметры испарителя

Установим предельное значение потери давления в испарителе со стороны хладагента 50 кПа , которое соответствует рекомендуемому порядку величины [19]. В связи с чем для последующего анализа выбирается аппарат с 6 змеевиками, в котором потеря давления составляла $26,9\text{ кПа}$ (рис. 6), а температура хладагента на выходе понижается на $3,3^{\circ}\text{C}$ по сравнению с входной температурой и составляет $-23,3^{\circ}\text{C}$. Коэффициент теплопередачи уменьшился на

10,1%, а площадь поверхности и объем увеличились на 19,6% по сравнению с испарителем, где число змеевиков наименьшее.

Следующим этапом исследования является рассмотрение для выбранной конфигурации испарителя влияния шага ребер на массогабаритные характеристики. Снабжение теплового насоса автоматизированной системой оттаивания ина позволяет уменьшить шаг оребрения поверхности испарителя.

Результаты численного анализа для ребристых труб с шагами ребер 10, 7 и 3 мм даны на рис. 7. Показано, что уменьшение шага оребрения t с 10 до 3 мм приводит к увеличению коэффициента оребрения ϕ с 3,81 до 10,4, приведенного коэффициента теплоотдачи $\alpha_{в,пр}$ с 317 до 968 Вт/(м²·°C), а коэффициента теплопередачи k с 297 до 513 Вт/(м²·°C). Габариты испарителя: объем V и площадь поверхности теплообмена F уменьшаются в 1,42 раза, что позволяет достичь более компактной конструкции.

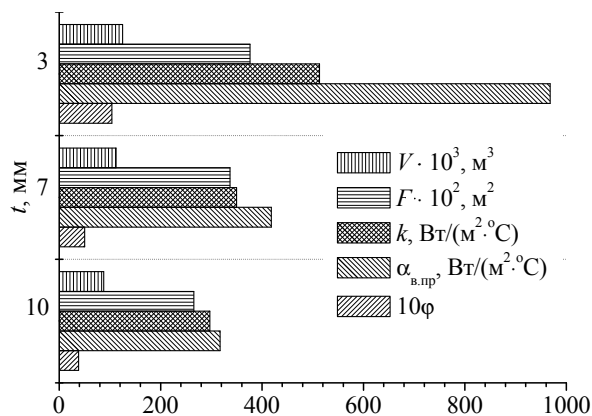


Рис. 7. Влияние шага ребер на параметры испарителя

Энергетические показатели тепловых насосов во многом зависят от термодинамических и теплофизических свойств их рабочих веществ, которые непосредственно влияют на эксплуатационные и конструктивные характеристики. Один из распространенных и эффективных старых хладагентов R22 должен быть выведен из использования к 2020 г. Встает задача его замены на хладагент с такой же эффективностью. Проведено сравнение испарителей с шестью змеевиками в составе теплового насоса с хладагентами R22, R134a и R410A при температуре конденсации $t_{Rk} = 40^\circ\text{C}$. На рис. 8 показаны значения потерь давления Δp_R и температуры хладагента t_{R2} на выходе испарителя. Показано, что большему значению потерь давления соответствует более

низкая температура хладагента на выходе и меньшее значение коэффициента преобразования ϕ_R теплового насоса. Худшие характеристики соответствуют хладагенту R134a с потерей давления 38,8 кПа и температурой хладагента на выходе $-28,8^\circ\text{C}$. Данные характеристик испарителя с хладагентом R410A соответственно равны 16,1 кПа и $-21,1^\circ\text{C}$ и не уступают испарителю с хладагентом R22 при прочих равных условиях. Хладагент R410A можно рекомендовать в качестве замены хладагента R22. Данный вопрос требует более детального исследования с рассмотрением работы испарителя в составе теплового насоса.

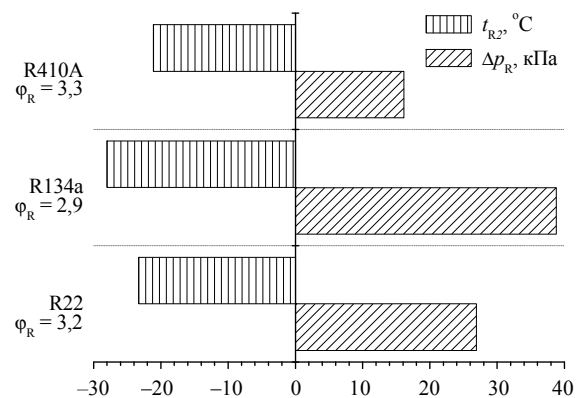


Рис. 8. Влияние хладагента на параметры испарителя

Заключение. Обоснован выбор замыкающих соотношений для расчета гидравлического сопротивления и теплоотдачи при тепловом проектировании испарителей азотермальных тепловых насосов. Рекомендованы к использованию для воздушной стороны данные ЦКТИ [10], а для хладагента – гомогенная модель для сопротивления и метод Чена для расчета коэффициентов теплоотдачи при кипении [14].

Проведен анализ влияния режимных и конструктивных параметров на эффективность испарителя, которые характеризуют особенности его теплового проектирования. Определяющим фактором, влияющим на тепловую эффективность испарителя, является интенсивность теплоотдачи со стороны воздуха. Конструктивные параметры испарителя зависят от режимов его эксплуатации в составе теплового насоса. В частности, этим должен быть обусловлен выбор шага оребрения в условиях инаобразования.

Для рассмотренного диапазона параметров испарителя новый хладагент R410A можно рекомендовать в качестве замены старого R22.

Литература

1. Тепловые насосы в современной промышленности и коммунальной инфраструктуре. Информационно-методическое издание. М.: Перо, 2016. 204 с.

2. 1 млн. тепловых насосов продан в 2016 году в странах ЕС. URL: <http://leacond.com.ua/news/world/full/0/3462> (дата обращения: 07.11.2017).
3. Закревский В. А. Возобновляемая энергетика «за» и «против» // Энергетическая стратегия. 2017. № 1. С. 11–13.
4. Nowak Th. Growing for good? The European Heat Pump Market – Status and outlook. URL: <http://www.ehpa.org>. (дата обращения: 06.12.2017).
5. Суслов А. В. О востребованности, работоспособности и окупаемости воздушных тепловых насосов в условиях России // Холодильная техника. 2009. № 12. С. 8–13.
6. Суслов А. В. Применение воздушных тепловых насосов в условиях холодного климата // Аква-Терм. Отопление. 2009. № 3 (49). С. 16–18.
7. Вампола И. Обобщение зависимостей, относящихся к теплоотдаче и к потере давления при поперечном обтекании газом пучка ребристых труб // Тепло- и массоперенос. 1965. Т. 1. С. 260–269.
8. Стасюлявичус Ю., Скринска А. Теплоотдача поперечно обтекаемых пучков ребристых труб. Вильнюс: Минтис, 1974. 243 с.
9. Юдин В. Ф. Теплообмен поперечнооребранных труб. Л.: Машиностроение, 1982. 189 с.
10. Тепловой и гидравлический расчет теплообменного оборудования АЭС. Методические указания: РД 24.035.05-89. Введен 01.07.1990. Л.: НПО ЦКТИ, 1991. 211 с.
11. Кунтыш В. Б., Кузнецов Н. М. Тепловой и аэродинамический расчет оребранных теплообменников воздушного охлаждения. СПб.: Энергоатомиздат, 1992. 280 с.
12. Основы расчета и проектирования теплообменников воздушного охлаждения: справочник / А. Н. Бессонный [и др.]. СПб.: Недра, 1996. 512 с.
13. Письменный Е. Н. Теплообмен и аэродинамика пакетов поперечно-оребранных труб. Киев: Альтерпресс, 2004. 243 с.
14. Теплопередача в двухфазном потоке / под ред. Д. Баттерворса и Г. Хьюитта. М.: Энергия, 1980. 328 с.
15. VDI Heat Atlas. Springer-Verlag. Berlin; Heidelberg, 2010. 1609 p.
16. Мезенцева Н. Н., Мухин В. А., Мезенцев И. В. Кипение однокомпонентных хладагентов и неазеотропных смесей внутри горизонтальных гладких труб // Современная наука. Исследования, идеи, результаты, технологии. 2013. № 1 (12). С. 251–254.
17. Kandlikar S. G. A general correlation for saturated two-phase flow boiling heat transfer inside horizontal and vertical tubes // Journal of Heat Transfer. 1990. Vol. 112. P. 219–228.
18. Ramesh K. Shah Compact Heat Exchangers – Recuperators and Regenerators // Handbook of energy efficiency and renewable energy. London; New York: CRC Press, 2007. P. 13.1–13.68.
19. Теплообменные аппараты холодильных установок / под общ. ред. Г. Н. Даниловой. Л.: Машиностроение, 1986. 303 с.
20. Интенсификация теплообмена в испарителях холодильных машин / А. А. Гоголин [и др.]. М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1982. 224 с.
21. Володин В. И. Комплексный подход к расчету параметров компрессионной холодильной машины // Холодильная техника. 1998. № 2. С. 8–10.
22. Ейдеюс А. И., Никишин М. Ю., Кошелев С. В. Потери давления на трение при кипении хладагента в трубах // Вестник МАХ. 2014. № 1. С. 64–67.

References

1. *Teplovye nasosy v sovremennoy promyshlennosti i kommunal'noy infrastrukture. Informatsionno-metodicheskoye izdaniye.* [Heat pumps in modern industry and communal infrastructure. Information-methodical edition]. Moscow, Pero Publ., 2016. 204 p.
2. *1 mln. teplovykh nasosov prodan v 2016 godu v stranakh ES* [1 million heat pumps sold in 2016 in the EU countries]. Available at: <http://leacond.com.ua/news/world/full/0/3462> (accessed 07.11.2017).
3. Zakrevskiy V. A. Renewable energy “for” and “against”. *Energeticheskaya strategiya* [Energy Strategy], 2017, no. 1, pp. 11–13 (In Russian).
4. Nowak Th. Growing for good? The European Heat Pump Market – Status and outlook. Available at: <http://www.ehpa.org>. (accessed 06.12.2017).
5. Suslov A. V. About the demand, efficiency and payback of air heat pumps in Russia. *Kholodil'naya tekhnika* [Refrigeration technique], 2009, no. 12, pp. 8–13 (In Russian).
6. Suslov A. V. Application of air heat pumps in cold climates. *Akva-Term. Otopleniye* [Akva-Term. Heating], 2009, no. 3 (49), pp. 16–18 (In Russian).

7. Vampola I. A generalization of the dependences related to heat transfer and to the loss of pressure in the case of a transverse flow past a bundle of finned tubes. *Teplo- i massoperenos* [Heat and mass transfer], 1965, vol. 1, pp. 260–269 (In Russian).
8. Stasyulyavichus Yu., Skrincka A. *Teplootdacha poperechno obtekaemykh puchkov rebristykh trub* [Heat transfer of transversely streamlined bundles of finned tubes]. Vilnius, Mintis Publ., 1974. 243 p.
9. Yudin V. F. *Teploobmen poperechnoorebrennykh trub* [Heat exchange of cross-finned tubes]. Leningrad, Mashinostroeniye Publ., 1982. 189 p.
10. RD 24.035.05-89. Thermal and hydraulic calculation of heat-exchange equipment of nuclear power plants. Methodical instructions. Leningrad, NPO TsKTI Publ., 1991. 211 p. (In Russian).
11. Kuntyshev V. B., Kuznetsov N. M. *Teplovoy i aerodinamicheskiy raschet orebrennykh teploobmennikov vozdušnogo okhlazhdeniya* [Thermal and aerodynamic calculation of finned heat exchangers for air cooling]. St. Petersburg, Energoatomizdat Publ., 1992. 280 p.
12. Bessonnyy A. N., Dreyser G. A., Kuntyshev V. B. *Osnovy rascheta i proektirovaniya teploobmennikov vozdušnogo okhlazhdeniya: spravochnik* [Basics of calculating and designing air-cooled heat exchangers: a reference book]. St. Petersburg, Nedra Publ., 1996. 512 p.
13. Pis'mennyy Ye. N. *Teploobmen i aerodinamika paketov poperechno-orebrennykh trub* [Heat exchange and aerodynamics of packages of cross-finned tubes]. Kiev, Al'terpress Publ., 2004. 243 p.
14. *Teploperedacha v dvukhfaznom potoke* [Heat transfer in a two-phase flow]. Ed. by D. Battervors, G. Kh'yuit. Moscow, Energiya Publ., 1980. 328 p.
15. VDI Heat Atlas. Springer-Verlag. Berlin; Heidelberg, 2010. 1609 p.
16. Mezentseva N. N., Mukhin V. A., Mezentsev I. V. Boiling of one-component refrigerants and non-azeotropic mixtures inside horizontal plain tubes. *Sovremennaya nauka. Issledovaniya, idei, rezul'taty, tekhnologii* [Modern science. Research, ideas, results, technologies], 2013, no. 1 (12), pp. 251–254 (In Russian).
17. Kandlikar S. G. A general correlation for saturated two-phase flow boiling heat transfer inside horizontal and vertical tubes. *Journal of Heat Transfer*, 1990, vol. 112, pp. 219–228.
18. Ramesh K. Shah Compact Heat Exchangers – Recuperators and Regenerators. *Handbook of energy efficiency and renewable energy*. London; New York, CRC Press, 2007, pp. 13.1–13.68.
19. *Teploobmennyye apparaty kholodil'nykh ustanovok* [Heat exchangers of refrigeration units]. Ed. by G. N. Danilova. Leningrad, Mashinostroeniye Publ., 1986. 303 p.
20. Gogolin A. A., Danilova G. N., Azerskov V. M., Mednikova N. M. *Intensifikatsiya teploobmena v isparitel'yakh kholodil'nykh mashin* [Intensification of heat transfer in evaporators of refrigerating machines]. Moscow, Legkaya i pishchevaya promyshlennost' Publ., 1982. 224 p.
21. Volodin V. I. Comprehensive approach to calculating the parameters of the compression chiller. *Kholodil'naya tekhnika* [Refrigeration technique], 1998, no 2, pp. 8–10 (In Russian).
22. Yeydeyus A. I., Nikishin M. Yu., Koshelev S. V. Loss of pressure on friction during boiling of refrigerant in tubes. *Vestnik MAKh* [Bulletin of MAC], 2014, no. 1, pp. 64–67 (In Russian).

Информация об авторах

Володин Виктор Иванович – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры энергосбережения, гидравлики и теплотехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: volvic@mail.ru

Костеневич Анна Евгеньевна – магистрант кафедры энергосбережения, гидравлики и теплотехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: annakostenevich@mail.ru

Information about the authors

Volodin Viktor Ivanovich – DSc (Engineering), Associate Professor, Professor, the Department of Energy Saving, Hydraulics and Heat Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: volvic@mail.ru

Kostenevich Anna Yevgen'evna – Master's degree student, the Department of Energy Saving, Hydraulics and Heat Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: annakostenevich@mail.ru

Поступила 26.04.2018

УДК 661.683.3+666.189.3

И. М. Терещенко, О. Б. Дормешкин, А. П. Кравчук, Б. П. Жих
Белорусский государственный технологический университет

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КРЕМНЕГЕЛЯ В МНОГОТОННАЖНЫХ ПРОИЗВОДСТВАХ

Разработаны эффективные одностадийные технологии переработки кремнегеля – отхода многотоннажного производства AlF_3 для производства жидкого стекла с модулем 1,5–3,0 и гранулированных вспененных материалов, что позволяет решить проблему утилизации кремнегеля, сократить количество и длительность производственных стадий, существенно снизить себестоимость получаемых продуктов.

Инновационная технология получения жидкого стекла на основе кремнегеля предусматривает прямое растворение кремнезема едким натром при атмосферном давлении и температуре около $95^\circ C$, что позволяет получить щелочесиликатные растворы с силикатным модулем 1,5–2,9. Отличительной особенностью разрабатываемой технологии является использование влажного кремнегеля (влажность 60–65%) без подсушивания. Установлено, что кремнезем следует предварительно активировать механическим способом. В результате резко возрастает реакционная способность кремнезема, снижаются технологические параметры синтеза силикатов (давление и температура), нейтрализуется вредное влияние примесных компонентов на качество продукта. Экономическая целесообразность использования предлагаемой технологии для получения жидкого стекла взамен традиционной автоклавной подтверждена расчетами.

На основе механически активированного кремнегеля также синтезированы силикаты щелочных металлов с модулем более 4 – граничного значения между растворимыми и нерастворимыми силикатами (полисиликатами). Определены оптимальные температурно-временные параметры вспенивания полисиликатов, обеспечивающие получение водостойких гранулированных материалов с плотностью 200 кг/м^3 .

Ключевые слова: кремнегель, жидкое стекло, гранулированные вспененные материалы, силикатный модуль, механоактивация, влажность, плотность насыпная.

I. M. Tereshchenko, O. B. Dormeshkin, A. P. Kravchuk, B. P. Zhikh
Belarusian State Technological University

PROBLEMS AND PERSPECTIVES OF SILICA GEL USING IN THE LARGE-TONNAGE PRODUCTIONS

The effective one-stage recycling technologies of silica gel – the waste large-tonnage production of AlF_3 are developed for production of liquid glass with the module 1.5–3.0 and granulated foamed materials, that allows solving the problems of the silica gel utilization, reducing a number and duration of the production stages, the cost of received products production.

The innovative technology of liquid glass production on the base of silica gel provides direct dissolution of silica by caustic soda at atmospheric pressure and temperature about $95^\circ C$, which makes it possible to obtain alkali-silicate solutions with silicate modulus 1.5–2.9. The distinctive feature of the developed technology is using of wet silica gel (humidity 60–65%) without drying. It has been established that silica has to be pre-activated mechanically. As a result, reactivity of silica sharply increases, the technological parameters of silicate synthesis (pressure and temperature) decrease, and harmful influence of impurity components on the quality of product is neutralized. The economic feasibility of proposed technology using for the liquid glass production instead of the traditional autoclave is confirmed by calculations.

Alkali metal silicates with the module more than 4 – boundary value between soluble and insoluble silicates (polysilicates) are also synthesized on the basis of mechanically activated silica gel. The optimal temperature and time parameters of polysilicates foaming, ensuring the production of water-resistant granular materials with density 200 kg/m^3 are determined.

Keywords: silica gel, liquid glass, granular foamed materials, silicate module, mechanoactivation, moisture, bulk density.

Введение. Кремнегель – порошкообразный отход производства минеральных удобрений и фтористых солей, широко используемых в промышленности. По данным регламентов дей-

ствующих производств ОАО «Гомельский химический завод» и АО «Апатит», получение 1 т основного продукта приводит к образованию от 1,2 до 1,8 т гидратированного аморфного крем-

незема с влажностью 60–65%. После отделения на вакуум-фильтрах и промывки водой кремнегель вывозится в отвалы. Только на российских заводах ежемесячно в отвалы направляется свыше 45,0 тыс. т отхода, аналогичные производства действуют в Республике Беларусь, Прибалтике и Украине.

Основным компонентом кремнегеля является аморфный кремнезем, который характеризуется высокой дисперсностью, что позволяет ему активно взаимодействовать со щелочами с образованием гидратированных силикатов. Эту способность целесообразно использовать, например, для производства гранулированного пеностекла по низкотемпературной технологии (вспенивание ниже 400°C) либо жидкого стекла по безавтоклавному одностадийному способу. Многоотонность указанных производств обеспечивает возможность полной переработки техногенного сырья, что позволит решить проблемы утилизации кремнеземсодержащего отхода, образующегося в значительных количествах, улучшить экологическую ситуацию в регионах и обеспечить сбережение сырьевых ресурсов.

Следует отметить, что попытки промышленного использования кремнегеля для получения на его основе различных продуктов предпринимались неоднократно, однако эффективной технологии его переработки до сих пор не создано.

Анализ данных литературы и промышленной практики позволяет выделить два основных фактора, обуславливающих громоздкость и неэкономичность предложенных технологических схем переработки кремнегеля.

Во-первых, высокая влажность исходного кремнегеля приводит к выделению огромного количества воды при его переработке и, соответственно, усложнению технологии, к тому же образуются фторсодержащие сточные воды. Предварительное же обезвоживание кремнегеля путем термической обработки, реализованное в условиях Гомельского химического завода, привело к потере интереса к получаемому продукту («азросилу») из-за его высокой стоимости.

Во-вторых, наличие в кремнегеле примесей в виде соединений алюминия и фтора, что, по многочисленным данным, осложняет процесс его переработки, препятствуя растворению кремнезема в щелочном растворе. Как правило, с целью нейтрализации влияния примесей прибегают к термической обработке кремнегеля кислотными либо щелочными реагентами. Так, авторами [1] и в результате исследований установлено, что предварительно очищенный кремнегель полностью растворяется в NaOH при

атмосферном давлении и температуре менее 100°C в течение 60 мин. При содержании примесей около 3 мас. % степень растворения кремнезема составляет 65% при температуре синтеза 140°C в автоклаве. Исходный кремнегель (до очистки) даже в автоклаве не растворяется в NaOH.

Таким образом, кремнегель может выступать в роли техногенного кремнеземсодержащего сырья, однако содержание примесных компонентов в нем должно быть строго ограничено, что достигается дополнительной отмывкой и (или) термохимической обработкой, а это приводит к усложнению технологических схем и тормозит решение проблемы утилизации кремнегеля.

Обращает на себя внимание тот факт, что схожие проблемы имеют место при использовании природного кремнеземистого сырья – диатомитов для получения гранулированного пеностекла по технологии прямого растворения породы в щелочи [2]. Реакция кремнезема и NaOH практически не протекает при использовании исходного диатомита с влажностью около 35–40%. После сушки породы в барабанных сушилках проблемы синтеза щелочных силикатов исчезают, несмотря на большее содержание примесных компонентов в природном сырье в сравнении с кремнегелем.

Основная часть. В связи с этим проведена экспериментальная проверка влияния сушки кремнегеля на синтез силикатов натрия. Использовался кремнегель ОАО «Гомельский химический завод» с содержанием 4,4 мас. % Al_2O_3 , высушенный до влажности 20%. В ходе эксперимента для низкомодульных композиций ($M = 1,5–3,0$) достигнуто полное растворение кремнегеля при нагреве до 90°C и атмосферном давлении за 35–40 мин. Таким образом, примесные компоненты кремнегеля конечно оказывают влияние на синтез щелочных силикатов, однако большее значение имеет химическая активность самого кремнезема в сырье.

Согласно литературным данным, водные дисперсии кремнезема характеризуются формированием молекулярно-сольватных оболочек вокруг твердых частиц. Строение мицеллы SiO_2 включает ядро из тетраэдров $[SiO_4]^-$, слой потенциалоопределяющих ионов $n \cdot HSiO^-$, адсорбированный слой Штерна, в котором находятся ионы H^+ и примесные ионы, наконец, диффузный слой Гуи. В концентрированных дисперсиях, к которым, безусловно, относится кремнегель, вся вода (60–65%) находится в связанном состоянии, что обусловлено формированием молекулярно-сольватных слоев с различной степенью связанности с поверхностью частиц SiO_2 .

Мицеллярная структура и значительная толщина водных оболочек экранируют поверхность кремнеземистых частиц от воздействия ионов OH^- щелочи, обуславливая пассивное состояние кремнезема. Кроме того, как показали экспериментальные исследования, следует учитывать высокую степень агрегации твердых частиц кремнегеля, что обусловлено технологическими причинами (история кремнегеля). Кремнезем как в исходном природном, так и в техногенном сырье находится в пассивном состоянии, его следует предварительно активировать. Однако осуществлять это следует не химической либо термической активацией, которая приводит к технологическим проблемам, описанным выше, а механической, поскольку стадия механоактивации без проблем вписывается в технологические схемы многотоннажных производств и не требует значительных затрат энергии.

В лабораторных условиях отработаны параметры процесса механоактивации кремнегеля производства ОАО «Гомельский химический завод». Ниже приведено описание изменений, происходящих в кремнегеле в ходе его механоактивации, а также связанных с ними технологических выгод.

Переход значительной части связанной воды в свободное состояние (46–48%) приводит к необратимому изменению агрегатного состояния кремнегеля – от порошкообразного к высокотекучей суспензии. При отстаивании суспензии имеет место седиментация твердых частиц, ее осветление, постепенное уплотнение осадка. При легком перемешивании суспензия стабильна в течение длительного времени.

В итоге появляется возможность регулирования влажности суспензии кремнегеля путем удаления значительной части воды без существенных материальных и энергетических затрат, например, декантацией суспензии.

Изменяются поверхностные свойства твердых частиц кремнегеля, что приводит к существенному изменению структуры мицелл, а также степени связности воды с твердой поверхностью. Это подтверждается кривыми дегидратации исходного и активированного кремнегеля, приведенными на рис. 1.

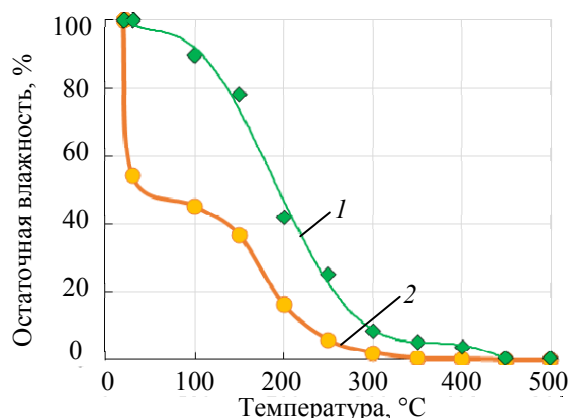


Рис. 1. Изменение влажности кремнегеля при термообработке:
1 – исходный кремнегель;
2 – кремнегель после механоактивации

Помимо выделения свободной воды, отмечается более высокая динамика его дегидратации в интервале 100–350°C, что указывает на ослабление степени связности водных оболочек с ядром частиц, несмотря на снижение их толщины. Предположительно, это может быть связано с уменьшением количества силанольных групп на поверхности (диссоциация), способных к образованию водородных связей с молекулами воды.

При механоактивации также происходит разрушение агломератов кремнеземистых частиц в кремнегеле. На рис. 2 и в таблице представлены результаты определения гранулометрического состава кремнегеля методом лазерного дисперсионного анализа на приборе «Analysette 22» при различной продолжительности механоактивации.

Как следует из приведенных данных, исходный кремнегель представлен агрегатами из мелких частиц размером 10–90 мкм, причем содержание частиц размером менее 10 мкм составляет около 30%. Характер диспергации частиц кремнегеля показывает, что сообщаемая в ходе механоактивации энергия расходуется в основном на разрушение агрегатов и частиц, отчасти – на формирование «активной» поверхности частиц за счет разрыва силоксановых связей, разрыхления поверхностных слоев частиц.

Содержание частиц в кремнегеле

Время механоактивации кремнегеля, ч	Содержание частиц, %				
	<2 мкм	2–5 мкм	5–10 мкм	10–50 мкм	>50 мкм
Исходный	5,71	16,51	10,51	51,66	15,61
1	10,89	22,74	25,6	35,6	5,17
2	18,9	40,99	30,78	9,33	–
5	24,92	46,73	28,06	0,29	–

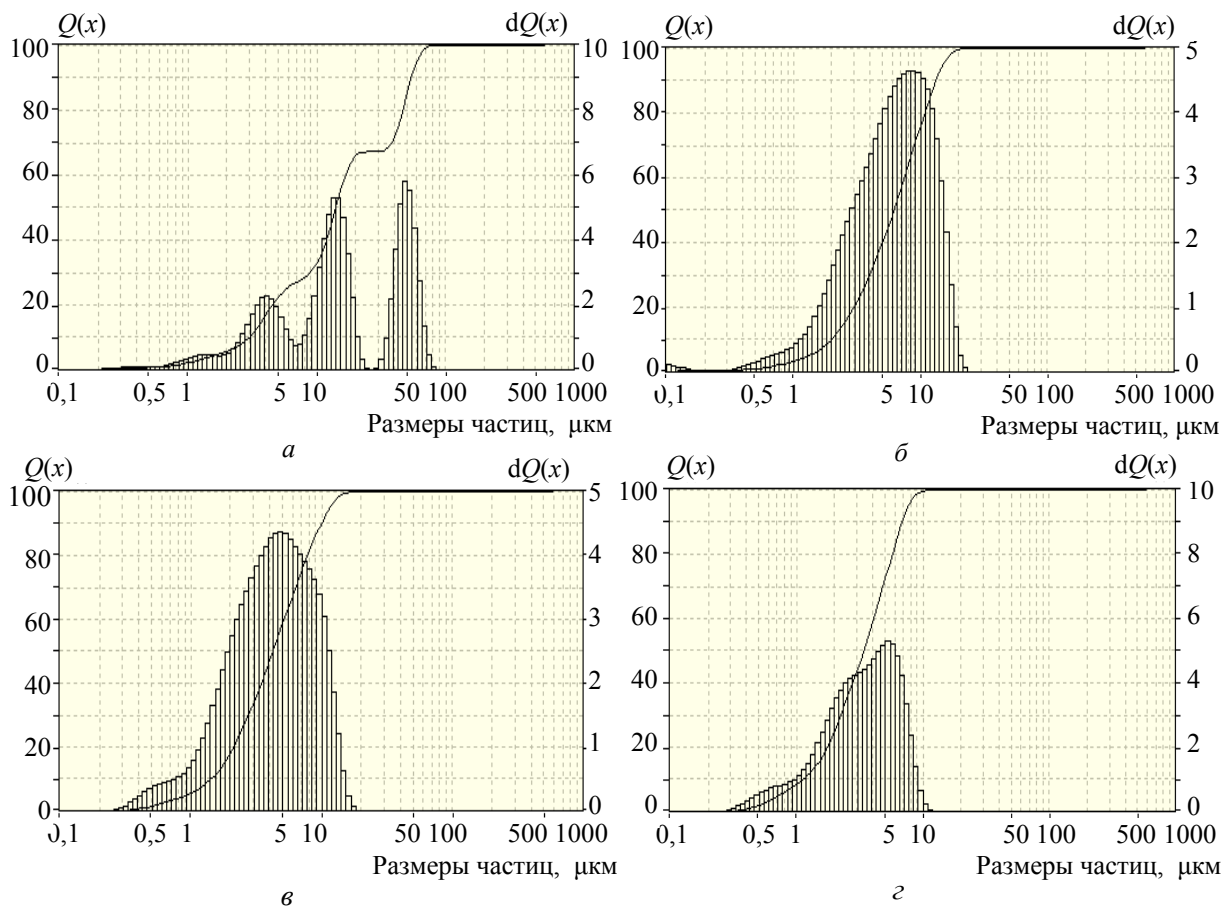
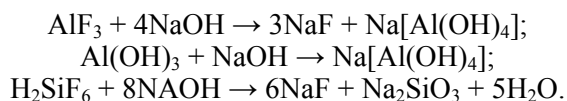


Рис. 2. Гранулометрический состав исходного кремнегеля (а) и при разном времени механоактивации, ч: б – 1; в – 2; г – 5

В итоге резко возрастает межфазная поверхность в системе кремнегель – вода, растет количество реакционных центров на поверхности частиц. Это приводит к переходу кремнеземистых частиц из пассивного состояния в химически активное.

Как видно из приведенных данных, при измельчении кремнегеля в течение 2 ч достигается содержание частиц размером менее 10 мкм около 90%, что обеспечивает его высокую реакционную способность.

Исчезает проблема торможения процесса растворения SiO_2 кремнегеля в щелочном растворе. Примесные компоненты, содержащиеся в исходном кремнегеле ($\text{Al}(\text{OH})_3$, AlF_3 и H_2SiF_6), активно реагируют с NaOH предположительно по следующим схемам:



Это подтверждается тем, что расчетные данные по расходу NaOH на формирование полисиликата с заданным модулем и на реакции с примесными компонентами согласуются с экс-

периментально определяемым расходом NaOH на реакции в системе кремнегель – NaOH – H_2O . Что же касается динамики химического взаимодействия механоактивированного кремнегеля с NaOH , то она лучше всего характеризуется следующим примером: полное растворение кремнезема в щелочи достигается за 25–30 мин при атмосферном давлении и температуре около 95°C (при заданном модуле смеси 2,5).

Перечисленные явления в ходе механоактивации кремнегеля в итоге приводят к существенному росту реакционной способности кремнезема, снижению уровня технологических параметров синтеза силикатов (давление и температура), нейтрализуют вредное влияние примесных компонентов. Это позволяет перейти к разработке промышленных вариантов эффективных технологий производства многотоннажных продуктов на его основе, а именно растворимых силикатов щелочных металлов с модулем 1,5–3,0, а также нерастворимых полисиликатов с модулем 4,5–6,5.

На рис. 3 приведена функциональная блок-схема получения жидкого стекла на основе кремнегеля одностадийным безавтоклавным способом.

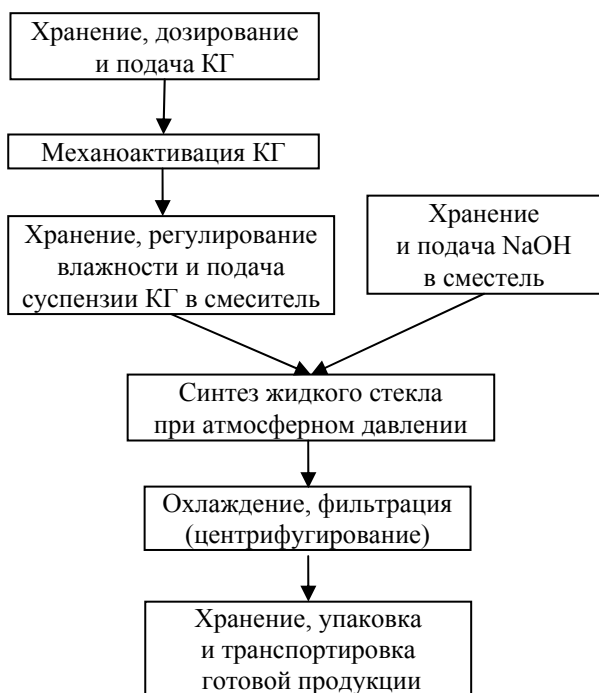


Рис. 3. Функциональная блок-схема получения жидкого стекла на основе активированного кремнегеля

Для получения щелочесиликатных растворов с силикатным модулем 1,5–2,9 предусматривается прямое растворение кремнезема едким натром при атмосферном давлении и температуре менее 100°C. Используется влажный кремнегель без подсушивания (влажность 60–65%). Отделяемая в ходе активации вода является средой, в которой осуществляется синтез – щелочной компонент вводится в реактор в сухом состоянии, что упрощает технологический процесс. Регулирование влажности реакционной смеси осуществляется декантацией воды из активированной суспензии либо введением небольшого количества в случае недостачи.

Предложенная технология выгодно отличается от традиционной двухстадийной, включающей следующие стадии: прием и подготовку

сырьевых материалов (кварцевого песка, соды кальцинированной), варка в стекловаренной печи, выработка, охлаждение и автоклавное растворение силикатной глыбы в воде, отстаивание, хранение и фасовка продукта. Основные недостатки двухстадийной технологии: высокая энергоемкость (250–350 кг усл. топлива), использование сложного технологического оборудования, наличие выбросов в атмосферу оксидов серы, углерода, оксидов азота и шламовых отходов.

Проведенные экономические расчеты показывают, что цеховая себестоимость жидкого стекла, получаемого по технологии, составляет 162,6 руб./т против 350 руб./т жидкого стекла, получаемого Домановским ПТК.

Кроме того, на основе активированного кремнегеля возможно получение силикатов щелочных металлов с модулем более 4 – граничного значения между растворимыми и нерастворимыми силикатами (полисиликатами). Получены натриевые силикаты с модулем до 7,3, которые вспениваются при температурах 300–400°C, что позволяет использовать для получения водостойких гранулированных материалов с плотностью 200 кг/м³.

Заключение. Таким образом, разработаны промышленные варианты технологий получения как растворимых (силикатный модуль $M = 1,5–2,8$), так и нерастворимых ($M = 4,2–7,3$) щелочных силикатов на основе активированного кремнегеля. Механическая активация кремнегеля позволяет регулировать водный баланс процессов синтеза щелочных силикатов, полностью устраняя основные проблемы, препятствующие его использованию в многотоннажных производствах, что создает предпосылки для получения на его основе важных в техническом отношении продуктов: жидкого стекла, вспененных гранулированных теплоизоляционных материалов и белой сажи по энергоэффективному, одностадийному, с замкнутым циклом, экологически чистым технологиям.

Литература

1. Мурашкевич А. Н., Жарский И. М. Кремнийсодержащие продукты комплексной переработки фосфатного сырья. Минск: БГТУ, 2002. 386 с.
2. Эйне И. А., Хвастухин Ю. И. Кремнезит – новый энерго- и ресурсосберегающий строительный материал // Экотехнологии и ресурсосбережение. 2000. № 5. С. 13–18.

References

1. Murashkevich A. N., Zharskiy I. M. *Kremniysoderzhashchiye produkty kompleksnoy pererabotki fosfatnogo syr'ya* [Silicon-containing products of phosphate raw materials complex processing]. Minsk, BSTU, Publ., 2002. 386 p.
2. Eyne I. A., Khvastukhin Yu. I. *Kremnesit – new energy- and resource-saving building material. Ekotekhnologii i resursosberezheniye* [Ecotechnology and resource-saving], 2000, no. 5, pp. 13–18 (In Russian).

Информация об авторах

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

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

Кравчук Александр Петрович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kravchuk@belstu.by

Жих Божена Петровна – аспирант кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: bozhena@belstu.by

Information about the authors

Tereshchenko Igor Mikhaylovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tereschenko@belstu.by

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

Kravchuk Aleksandr Petrovich – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kravchuk@belstu.by

Zhikh Bozhena Petrovna – PhD student, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bozhena@belstu.by

УДК 666.295

И. А. Левицкий, А. Н. Шиманская

Белорусский государственный технологический университет

МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫЕ ГЛАЗУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА, ОБЛАДАЮЩИЕ БИОЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Проведено комплексное изучение процессов структуро- и фазообразования полуфриттованных металлизированных глазурей, синтезированных в системах $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{R}_2\text{O} - \text{CuO}$ и $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{R}_2\text{O} - \text{CuO}$ (где $\text{RO} - \text{CaO}, \text{MgO}$; $\text{R}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$), с помощью методов рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Выявлена взаимосвязь между химико-минералогическим составом глазурной композиции, структурой и физико-химическими свойствами покрытий. Установлено, что для получения блестящих металлизированных покрытий оксид меди (II) необходимо вводить в количестве не более 15,0 мас. %, поскольку при более высоком его содержании происходит закономерное повышение количества тенорита и (или) куприта, кроме того, CuO способствует кристаллизации анортита, являясь катализатором кристаллизации, что и приводит к снижению блеска глазурей. Определено оптимальное количество оксида меди для синтеза матовых металлизированных глазурей, которое составляет 10,0–11,5 мас. %. Установлено, что блестящие глазурные покрытия, полученные в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{R}_2\text{O} - \text{CuO} - \text{B}_2\text{O}_3$, обладают высокой антибактериальной активностью в отношении штаммов *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*, равной 2,89 и 2,56 соответственно, что позволяет применять керамогранит, декорированный ими, в медицинских и детских учреждениях, химических лабораториях, объектах пищевой промышленности, бассейнах.

Ключевые слова: металлизированная глазурь, керамогранит, кристаллические фазы, структура, степень износостойкости.

I. A. Levitskiy, A. N. Shimanskaya

Belarusian State Technological University

BIOCIDAL METALLIC GLAZES FOR PORCELAIN FLOOR TILES

The features of structure and phase formation of semi-fritted metallic glazes in the $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{R}_2\text{O} - \text{CuO}$ and $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{R}_2\text{O} - \text{CuO}$ systems (where $\text{RO} - \text{CaO}, \text{MgO}$; $\text{R}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$) using X-ray diffraction methods, the microscanning electron microscopy, infrared spectroscopic analysis and differential scanning calorimetry were investigated.

The correlation between the chemical, mineralogical composition, the structure and physicochemical properties of the glaze was reveal. It was found that in order to obtain glossy metallic coatings, copper (II) oxide should be introduced in an amount of no more than 15.0 wt. %. Since, the amount of tenorite and / or cuprite increases where concentrations were higher, Moreover, CuO as a catalyst of crystallization promotes formation of anorthite, which leads to a decrease in gloss. The optimal amount of copper oxide for the synthesis of matte metallic glazes is determined, which is 10.0–11.5 wt. %.

The glossy glaze coatings obtained in the $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{R}_2\text{O} - \text{CuO}$ system have high antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* strains that equal to respectively by 2.89 and 2.56. This fact allows the use of glazed porcelain floor tile in medical and children's institutions, chemical laboratories, factories producing food, and swimming pools.

Key words: metallic glaze, porcelain floor tile, crystalline phases, structure, abrasion resistance.

Введение. Глазури с эффектом металлизации, несмотря на свои высокие декоративно-эстетические характеристики, начали использоваться при производстве керамических плиток сравнительно недавно, поскольку современные технологии производства керамогранита предусматривают термообработку изделий в окислительной атмосфере, что затрудняет использование традиционных методов получения металлизированных покрытий. Известны два основных метода синтеза глазурей с эффектом

металлизации [1]. Первый предусматривает нанесение растворов золота, платины или серебра на готовые изделия с последующей термообработкой. Однако ввиду высокой стоимости применяемых материалов этот метод не находит широкого применения для получения керамических плиток. Кроме того, необходимость повторного обжига существенно увеличивает топливно-энергетические затраты. Для осуществления второго метода используются печи с восстановительной атмосферой.

Несмотря на сложность получения стабильного эффекта металлизации в условиях обжига керамических плиток в окислительной атмосфере, некоторым исследователям [2–6] удалось разработать составы фриттованных глазурей для получения металлизированных покрытий керамических плиток. Так, авторы [2] с целью синтеза подобных глазурей в интервале температур 850–1000°C изучали систему $B_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - K_2O - CuO$, количество оксида меди (II) в которой варьировалось от 5 до 20%¹. Полученные полупрозрачные покрытия отличались зеленой цветовой гаммой. Коллектив авторов [3] разработал составы глазурей в системе $K_2O - CaO - Al_2O_3 - B_2O_3 - Fe_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$, эффект металлизации в них обеспечивается за счет кристаллизации фосфида железа (FeP_4) и гематита (Fe_2O_3). В работе [4] фриттованные металлизированные глазури для керамогранита синтезированы в системе $SiO_2 - Al_2O_3 - CuO - Na_2O - ZnO - CaO$, содержание CuO в которой составляет 12 мол. %. Декоративный эффект в данных покрытиях обусловлен образованием тенорита и сегрегации металлической меди на поверхности глазури. Для синтеза многофункциональных металлизированных глазурей для декорирования керамогранита, обладающих гидрофобной поверхностью, J. J. Reinoso и другие [5] вводили в готовую глазурь (Kerafrit S. A.) наночастицы меди в количестве 5–25%. M. J. Cabrega и другие [6] предложили составы стеклокристаллических глазурей, которые содержат следующие компоненты, %: $SiO_2 - 24-51$, $Al_2O_3 - 7-21$, $Fe_2O_3 - 10-30$ и $P_2O_5 - 7-27$. Эффект металлизации в данных покрытиях обеспечивается за счет кристаллизации фосфата железа с модифицированной структурой. C. Siligardi и другие [7] получили церийсодержащие металлизированные глазури для керамических плиток, декоративный эффект в которых обусловлен образованием на поверхности тонкого слоя кристаллов CeO_2 .

Принимая во внимание вышеизложенное, а также тот факт, что оксиды меди обладают выраженными антибактериальными свойствами [8, 9], в настоящем исследовании изучалась возможность синтеза медьсодержащих металлизированных полужфитованных покрытий, а также глазурей, содержащих оксиды меди и железа. В качестве основы для синтеза принята система $SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - RO - R_2O$ (где $RO - CaO, MgO$; $R_2O - Na_2O, K_2O$) [10], поскольку глазурные покрытия для керамогранита должны обеспечивать не только высокую

декоративность, но и требуемые эксплуатационные характеристики изделиям.

Основная часть. Сырьевая композиция для получения металлизированных глазурей наряду с полевым шпатом, оксидом меди (II), доломитовой мукой, кварцевым песком, глиноземом, каолином и огнеупорной глиной включала 13–30% фритты. В глазури серии 1, 3 вводилась фритта 2-154, которая используется для получения прозрачных глазурных покрытий для керамогранита и имеет следующий состав, %: $SiO_2 - 46,89$; $CaO + MgO - 39,87$; $B_2O_3 - 6,45$; $Al_2O_3 - 3,46$; $ZrO_2 - 2,10$; $Na_2O + K_2O - 1,23$. Покрытия серии 2 и 4 содержали фритту ОР [11], применяющуюся в составах глушенных износостойких покрытий, поскольку она в процессе термообработки обеспечивает равномерную объемную кристаллизацию анортита в глазурях. Также необходимо отметить, что Fe_2O_3 в глазурные композиции серии 3 и 4 вводился оксидом железа (III) квалификации химически чистый и базальтом соответственно. Химический состав синтезированных глазурей приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химические составы глазурей, %

Оксид	Содержание оксидов в глазурях серии			
	1	2	3	4
SiO_2	37–44	38–44	35–41	37–42
Al_2O_3	15–17	21–23	13–15	19–22
ΣRO^*	15–23	11–13	17–23	14–18
ΣR_2O^{**}	5–6	6–8	5–6	2–4
CuO	11–22	12–22	10–19	8–15
B_2O_3	1–2	1–2	1–2	1–2
Fe_2O_3	–	–	5–7	5–8

* $CaO + MgO$.** $Na_2O + K_2O$.

Глазурный шликер готовили совместным мокрым помолом компонентов глазурной шихты в шаровой мельнице (Speedy, Италия) до остатка на сите № 0056 в количестве 0,1–0,3% при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющем 1 : 1,5 : 0,5. Полученную суспензию влажностью 30–40% наносили на высушенный до влажности не более 0,5% и покрытый ангобом полуфабрикат керамогранита. Заглазурированные опытными составами образцы подвергали обжигу в газопламенной печи типа FMS-2500 (Sacmi, Италия) при температуре $(1200 \pm 5)^\circ C$ в течение (50 ± 2) мин в производственных условиях ОАО «Керамин» (г. Минск, Республика Беларусь). Скорость подъема температуры, продолжительность выдержки при максимальной температуре, а также общее время обжига отвечали производственным параметрам.

¹ Здесь и далее по тексту, если не указано особо, приведено массовое содержание.

Следует отметить, что используемая керамическая основа характеризуется следующими физико-химическими свойствами (СТБ ЕН ИСО 10545–2007): водопоглощение – 0,14%; морозостойкость – 100 циклов, прочность при изгибе – 42,1 МПа.

После синтеза образцов глазурных покрытий проводили оценку соответствия их физико-химических свойств требованиям нормативно-технической документации.

Исследование включало определение цветовых характеристик покрытий по 1000-цветному атласу ВНИИ им. Д. И. Менделеева, блеска на фотоэлектронном блескомере ФБ-2 (Россия) с использованием в качестве эталона увиолевого стекла. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных глазурей измеряли на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–400°C, микротвердость – на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия). Рентгенофазовый анализ проводили на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия), ИК-спектроскопический анализ – на ИК-Фурье спектрометре NEXUS E.S.P. Thermo Scientific (США), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) – на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия). Микроструктуру глазурных покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония).

Исследование антимикробных свойств глазурных покрытий проводили в лаборатории микробиологии РУП «Научно-практический центр гигиены» (г. Минск, Республика Беларусь), аккредитованной в области определения антибактериальной активности строительных

материалов, в том числе плитки керамической, в соответствии с ИСО 22196:2011 «Измерение антибактериальной активности на поверхности пластмасс и других непористых материалов».

Визуальная оценка полученных образцов показала, что в исследуемых системах сырьевых материалов формируются качественные покрытия темно-серой и черной цветовой гаммы с эффектом металлизации.

Значения физико-химических свойств глазурных покрытий определяли согласно методикам ГОСТ 27180–2001 (табл. 2). Кроме того, синтезированные глазури являются химически стойкими. Поверхность абсолютно всех покрытий не имела каких-либо признаков повреждения, сохранила блеск и целостность после воздействия раствора № 3 в течение 6 ч (ГОСТ 27180–2001).

Таким образом, при изучении физико-химических свойств установлено, что покрытия серий 1–4 отвечают требованиям нормативно-технической документации по физико-химическим свойствам, а также обладают высокой декоративностью.

В результате проведенных исследований установлено, что при увеличении содержания оксида меди (II) в глазурной композиции наблюдается повышение значений микротвердости покрытий, снижение их блеска и температурного коэффициента линейного расширения.

Для выявления природы возникновения металлического блеска, а также объяснения характера полученных закономерностей проведено изучение особенностей структуро- и фазообразования синтезированных глазурных покрытий.

Рентгенофазовый анализ показал, что в глазури серии 1 диагностируются тенорит (CuO) и анортит (CaO · Al₂O₃ · 2SiO₂).

Таблица 2

Сравнительная характеристика физико-химических свойств и декоративно-эстетических характеристик синтезированных глазурей

Показатели	Значения показателей для глазурей серии			
	1	2	3	4
Цвет покрытий	Черный	Темно-серый	Серовато-черный	Серовато-черный
Фактура поверхности	Полуматовая, блестящая	Матовая	Матовая, полуматовая, блестящая	Матовая, полуматовая
Блеск, %	45–100	16–31	5–100	34–43
Твердость по шкале Мооса	4–6	5–6	4–6	5–7
Микротвердость, МПа	3900–6100	5100–6800	5800–7800	5400–7100
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-7}, K^{-1}$	84,9–89,5	67,9–74,6	58,7–72,1	59,0–73,1
Термостойкость, °C	100–200	150–200	125–150	125–150
Степень износостойкости	1	2	1–2	2

Однако наличие аморфного гало на рентгенограммах покрытий серии 1, а также характер дифракционных максимумов – широкие и низкие – свидетельствует о том, что они преимущественно состоят из стекловидной фазы (рис. 1).

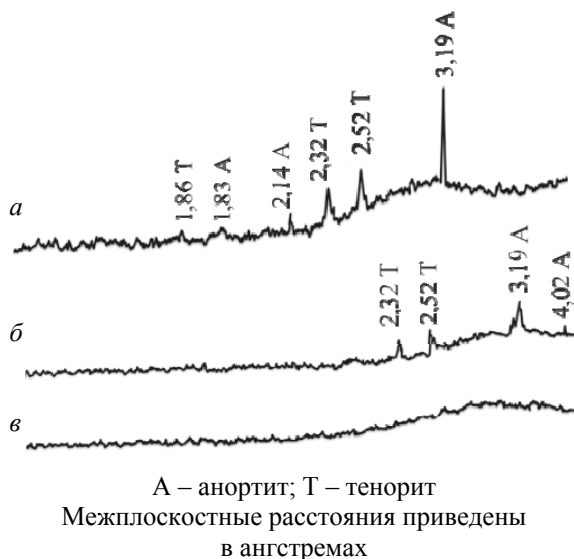


Рис. 1. Фазовый состав глазурей серии 1, содержащих следующее количество CuO и фритты, %:

a – 17,5 и 20,0; b – 15,0 и 22,5; v – 12,5 и 25,0 соответственно

В глазурных покрытиях серии 3 преобладающей фазой также является стекловидная, а кристаллическая представлена теноритом и маггемитом ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (рис. 2).

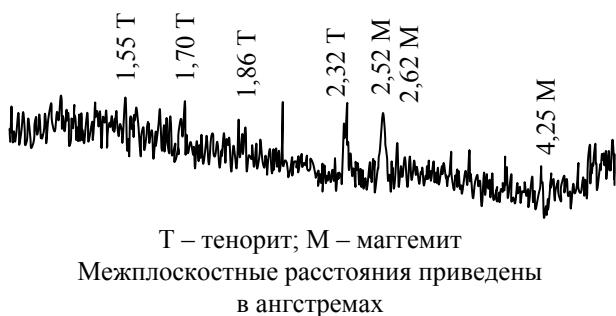


Рис. 2. Фазовый состав глазури оптимального состава серии 3, содержащей 10,0% CuO и 27,5% фритты

В глазурных покрытиях серии 2 идентифицируются следующие кристаллические фазы: тенорит, анортит и куприт (Cu_2O) (рис. 3). Фазовый состав покрытий серии 4 представлен анортитом, купритом и теноритом. В отличие от покрытий серий 1 и 3, на рентгенограммах глазурей серий 2 и 4 гало практически отсутствует.

Исследования структуры глазурей серий 1–4 методом электронной сканирующей микро-

скопии (рис. 4) подтвердили результаты рентгенофазового анализа и позволили установить, что темно-серая и черная цветовая гамма покрытий, а также эффект металлизации поверхности обеспечивается за счет наличия кристаллов тенорита.

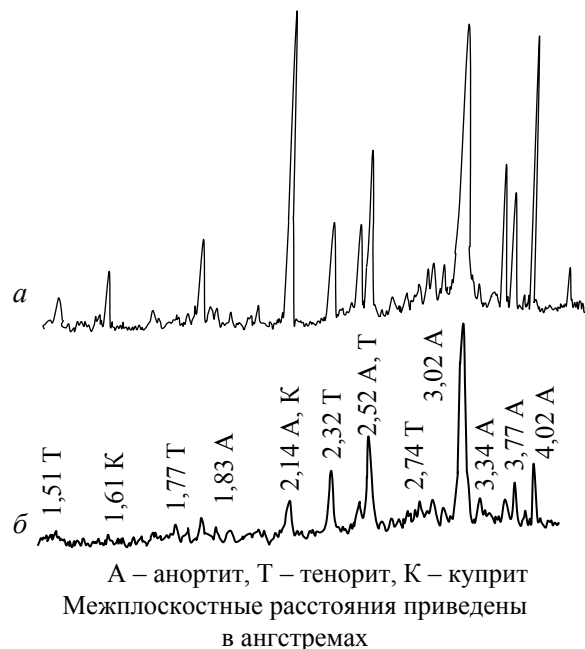


Рис. 3. Фазовый состав глазурей серии 2, содержащих следующее количество CuO и фритты, %: a – 17,5 и 17,0; b – 11,5 и 23,0 соответственно

Электронно-зондовым анализом определен химический состав в локальных участках покрытий серий 1 и 2 (рис. 4, точки I, II), который представлен в табл. 3.

Таблица 3

Химический состав локальных участков по результатам микроанализа

Содержание оксидов, %	Локальный участок	
	точка I	точка II
SiO_2	40,01	31,55
Al_2O_3	22,91	16,76
Na_2O	0,01	–
K_2O	0,15	–
MgO	0,97	2,33
CaO	12,54	4,38
CuO	23,41	44,97

В табл. 3 показано, что состав покрытий в точках I и II близок к стехиометрическому составу тенорита. Наличие остальных оксидов в точках локального анализа связано с захватом элементов из близлежащего окружения (стеклофазы), изоморфным замещением элементов в кристаллических фазах, дефектностью структуры и присутствием примесей.

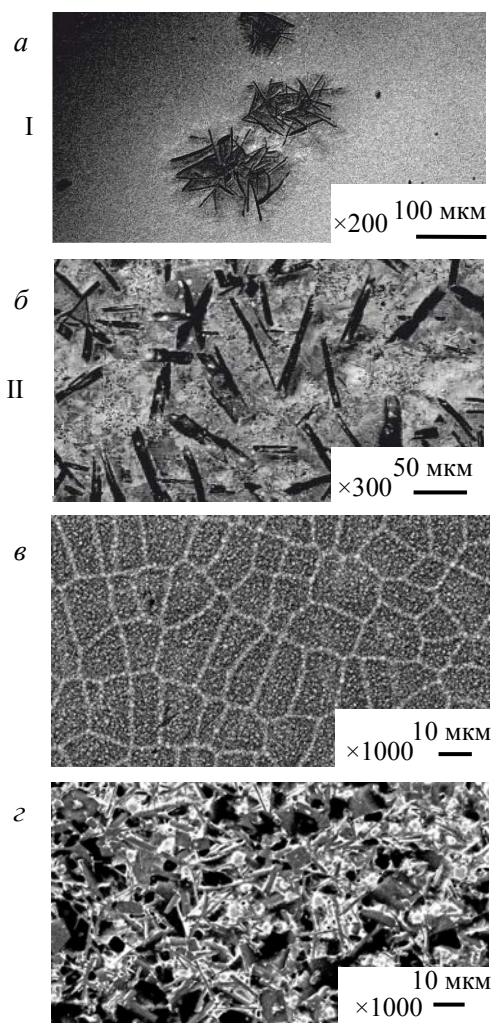


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки покрытий серии 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (г), содержащих 10,0% CuO

Таким образом, при изучении особенностей структуры и фазового состава синтезированных покрытий серий 1–4 можно сделать следующие выводы:

- благодаря высокой степени закристаллизованности глазурных покрытий серий 2 и 4 для них характерна матовая фактура поверхности и более высокая степень износостойкости (табл. 2);
- при повышении содержания оксида меди в сырьевых композициях наблюдается не только закономерное увеличение количества медьсодержащих кристаллических фаз в глазурях, но и анортита (рис. 1, 3), то есть CuO является катализатором кристаллизации анортита.

Таким образом, ввиду увеличения количества анортита, характеризующегося твердостью по шкале Мооса 6 [1], показатели микротвердости покрытий повышаются, а блеск снижается. Вследствие высокой степени закристаллизованности покрытий серии 2 обеспечивается матовая фактура поверхности и более высокая степень износостойкости.

На рис. 5 приведены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) глазурных шихт четырех серий, снятые в интервале температур 20–1200°C. ДСК показала наличие эндотермических эффектов с минимумами при 547,3 и 572,1–573,0°C, связанных с удалением кристаллизационной воды из глинистых компонентов и модификационным переходом β -кварца в α -кварц соответственно. Эндотермические эффекты при 739,8–764,8°C и 901,9–996,4°C характеризуют процесс диссоциации карбонатов магния и кальция соответственно, входящих в состав глазурной композиции. Экзотермический тепловой эффект при температурах 824,2–850,5°C, наблюдаемый между двумя рассматриваемыми эндотермическими минимумами, вероятно, свидетельствует о формировании анортита по аналогии с глазурными покрытиями [10]. В данном температурном интервале также возможно наложение эффектов, сопровождающих полиморфные превращения компонентов шихты и реакции их взаимодействия. Следует отметить, что при использовании фритты ОР кристаллизационные процессы в глазурях начинаются при температурах на 20–25°C ниже по сравнению с фриттой 2-154.

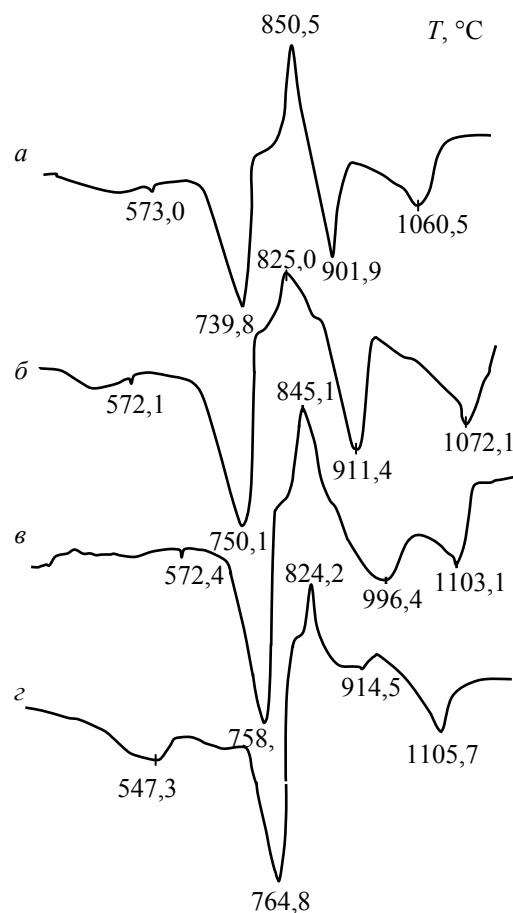


Рис. 5. Кривые ДСК исследуемых глазурных шихт, содержащих 10,0% CuO : а – серии 1; б – серии 2; в – серии 3; г – серии 4

Эндоэффекты при температурах выше 1060°C обусловлены плавлением составляющих глазурной композиции.

Для получения сведений о структурной роли оксидов, входящих в состав опытных глазурей, о координационном состоянии ионов, а также об изменении степени полимеризации анионного каркаса по мере изменения глазурной композиции использовался метод ИК-спектроскопии (рис. 6).

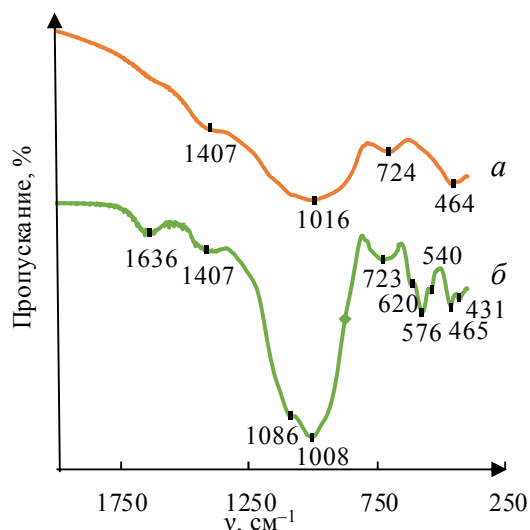


Рис. 6. ИК-спектры глазурей, содержащих 10,0% CuO: а – серии 1; б – серии 2

Спектры всех составов весьма сложны в связи с присутствием нескольких ионов в различном координационном состоянии и отражают наличие в стеклах групп с упорядоченной структурой. Наличие полосы поглощения в области 1000–1100 см⁻¹ в глазурях серии 1 и 2 указывает на присутствие кремнекислородных группировок с различной степенью полимеризации кремнекислородных тетраэдров. Так, максимум полосы поглощения при 1003–1019 см⁻¹ соответствует формированию группировок Si – O – Si в слоистой структуре (группы дисиликатного типа), при 1086 см⁻¹ – Si – O – Si в каркасной структуре [10], что свидетельствует об упрочнении структурной сетки стекла. Полоса поглощения с максимумами при 464–465 см⁻¹ относится к антисимметричным деформационным колебаниям связей Si – O – Si в тетраэдрах [SiO₄] [10]. Широкая полоса поглощения в высокочастотной области спектра при 1250–1550 см⁻¹ с максимумами при 1407 см⁻¹ характерна для изолированных групп [BO₃], которые способны повышению плавкости глазурей и их растекаемости [10]. Идентификация четырехкоординированного бора в стеклах, в которых присутствуют и взаимно накладываются близкие по частоте колебания атомов в связях Si – O – Si, затруднительна.

Полосы поглощения в области 700–900 см⁻¹ с максимумом при 723–724 см⁻¹ могут быть связаны с валентными колебаниями тетраэдров [AlO₄]. Следовательно, атомы алюминия входят в анионный каркас стекла и наряду с атомами кремния участвуют в образовании сетки стекла из тетраэдров [SiO₄] и [AlO₄], этому процессу значительно способствуют катионы Na⁺ и Ca²⁺ [10]. Группа [AlO₄] вносит в единицу структуры добавочный отрицательный заряд по сравнению с группой [SiO₄]. Компенсация заряда тетраэдров [AlO₄] осуществляется ионами щелочных и щелочноземельных металлов, в результате чего образуются совместимые с кварцоподобной трехмерной сеткой комплексы [AlO₄]Na⁺ и [AlO₄]Ca_{0,5}²⁺. К деформационным колебаниям тетраэдров [AlO₄] можно отнести полосы поглощения, наблюдаемые в области 400–500 см⁻¹. Наличие полосы поглощения в области 650–500 см⁻¹ с максимумом при 620 см⁻¹ в глазурных покрытиях серии 2 также может свидетельствовать о присутствии шестикоординированного алюминия в их структуре.

Для Cu (II) – O характерно наличие полосы поглощения в области 480–700 см⁻¹ [12, 13]. На ИК-спектрах максимумы, характерные для тенорита, отсутствуют, по нашему мнению, это объясняется низким содержанием CuO в глазурных покрытиях.

Кроме того, проведены исследования биоцидных свойств глазурных покрытий серий 1 и 2 в отношении штаммов бактерий *Escherichia coli* ATCC 8739 и *Staphylococcus aureus* ATCC 6538. Результаты микробиологических исследований глазурей оптимальных составов серий 1 и 2 приведены в табл. 4.

Таблица 4

Оценка антибактериальной активности образцов глазурованного керамогранита в соответствии с ИСО 22196:2011

Тест-штамм	Контрольный образец		Опытный образец	Антибактериальная активность
	0	24 ч	24 ч	
Глазурное покрытие серии 1				
<i>Staphylococcus aureus</i>	4,36*	3,70	0,81	2,89
<i>Escherichia coli</i>	4,31	3,64	1,09	2,56
Глазурное покрытие серии 2				
<i>Staphylococcus aureus</i>	4,19	2,74	2,10	0,64

* Количество микроорганизмов представлено как среднее арифметическое по результатам трех повторностей в lg КОЕ/мл.

Как показано в табл. 4, глазурное покрытие серии 1 обладает высокой антибактериальной активностью в отношении штаммов *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*, равной 2,89 и 2,56 соответственно.

Более высокие значения антибактериального эффекта блестящих покрытий объясняются, по-видимому, особенностями их структуры. Как было рассмотрено выше, в глазурях серии 1 основной фазой является стекловидная, которая содержит единичные кристаллы тенорита и анортита. Следовательно, диффузионная подвижность ионов Cu^{2+} в них выше, чем в глазурях серии 2, обладающих прочной ситаллоподобной структурой.

В настоящее время проводится изучение антибактериального эффекта глазурей серий 3 и 4.

Таким образом, благодаря антибактериальным свойствам керамогранит, декорированный разработанными металлизированными покрытиями, рекомендуется использовать в медицинских и детских учреждениях, химических лабораториях, объектах пищевой промышленности, бассейнах и т. д.

Заключение. В результате проведенных исследований разработаны составы матовых и блестящих металлизированных глазурных покрытий плиток для полов в системах $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{R}_2\text{O} - \text{CuO} - \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{R}_2\text{O} - \text{CuO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, не содержащих драгоценных металлов, таких как серебро, золото и платина, и позволяющих получать качественную продукцию в условиях однократного обжига керамических

плиток в окислительной атмосфере при относительно невысоком содержании оксида меди (II), составляющем 10–15% для блестящих и 10–11,5% для матовых покрытий. Преимуществом данных глазурей является также использование полуфриттованных глазурных композиций, которые, в отличие от фриттованных, содержат лишь 13–30% фритты, что позволяет снизить топливно-энергетические затраты.

Комплексное исследование физико-химических свойств, структуры и фазового состава синтезированных покрытий позволило выявить, что для получения блестящих металлизированных покрытий оксид меди (II) необходимо вводить в количестве не более 15,0%. При более высоком содержании CuO происходит увеличение степени закристаллизованности покрытий за счет закономерного повышения количества тенорита и (или) куприта, кроме того, оксид меди (II), являясь катализатором кристаллизации, способствует кристаллизации анортита, что и приводит к снижению блеска глазурей.

Определено, что темно-серая и черная цветовая гамма покрытий, а также эффект металлизации поверхности обеспечивается за счет присутствия кристаллов тенорита.

Кроме того, синтезированные глазури обладают антибактериальным эффектом, поэтому применение керамогранита, декорированного разработанными составами глазурных композиций, обеспечит надежную антибактериальную защиту в отношении штаммов *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 и *Escherichia coli* ATCC 8739.

Литература

1. Casasola R., Rincon J. M., Romero M. Glass-ceramics glazes for ceramic tiles – a review // Journal of Material Science. 2012. Vol. 47. P. 553–582.
2. Bobkova N. M., Artem'eva S. A., Trusova E. E. Behavior of copper oxide in silicoborate glazed glasses // Glass and Ceramics. 2007. Vol. 64, issue 7. P. 264–266.
3. Pekkan K., Taşçı E., Uz V. Production of Metallic Glazes and Their Industrial Applications // Journal of The Australian Ceramic Society. 2015. Vol. 51, issue 1. P. 110–115.
4. Pradell T., Molera J., Bayés C., Roura P. Luster decoration of ceramics: mechanisms of metallic luster formation // Applied Physics A. 2006. Vol. 83, issue 2. P. 203–208.
5. Reinoso J. J., Romero J. J., Jaquotot P., Bengochea M. A., Fernández J. F. Copper based hydrophobic ceramic nanocoating // Journal of the European Ceramic Society. 2012. Vol. 32, issue 2. P. 277–282.
6. Cabrera M. J., Montins V., Foó A., Balfagón P. Obtención de esmaltes de aspecto metálico en baldosas fabricadas por monococción // Ceram Inf. 2007. Vol. 332. P. 63–70.
7. Siligardi C., Montecchi M., Montorsi M., Pasqualiz L. Ceria-containing frit for luster in modern ceramic glaze // Journal of the American Ceramic Society. 2010. Vol. 93, issue 9. P. 2545–2550.
8. Page K., Wilson M., Parkin I. P. Antimicrobial surfaces and their potential in reducing the role of the inanimate environment in the incidence of hospital-acquired infections // Journal of materials chemistry. 2009. Vol. 19. P. 3819–3831.
9. Grass G., Rensing Ch., Solioz M. Metallic Copper as an Antimicrobial Surface // Applied and Environmental Microbiology. 2011. Vol. 77, issue 5. P. 1541–1547.
10. Shimanskaya A. N., Levitskii I. A. Formation Particularities of Titanium-Containing Glaze Coatings for Floor Tiles // Glass and Ceramics. 2016. Vol. 73. P. 3–4.
11. Фриттованная составляющая глушеной глазури: пат. 15539 Респ. Беларусь. № а 20101442; заявл. 07.10.2010; опубл. 28.02.2012. Бюл. № 1. С. 95–96.

12. Bakhtiar F., Darezereshki E. One-step synthesis of tenorite (CuO) nano-particles from $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ by direct thermal-decomposition method // *Materials Letters*. 2011. Vol. 65. P. 171–174.
13. Ethiraj A. S., Kang D. J. Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method // *Nanoscale Research Letters*. 2012. Vol. 7. P. 70.

References

1. Casasola R., Rincon J. M., Romero M. Glass-ceramics glazes for ceramic tiles – a review. *Journal of Material Science*, 2012, vol. 47, pp. 553–582. DOI: 10.1007/s10853-011-5981-y.
2. Bobkova N. M., Artem'eva S. A., Trusova E. E. Behavior of copper oxide in silicoborate glazed glasses. *Glass and Ceramics*, 2007, vol. 64, issue 7, pp. 264–266. DOI: 10.1007/s10717-007-0065-9.
3. Pekkan K., Taşçı E., Uz V. Production of Metallic Glazes and Their Industrial Applications. *Journal of The Australian Ceramic Society*, 2015, vol. 51, issue 1, pp. 110–115.
4. Pradell T., Molera J., Bayés C., Roura P. Luster decoration of ceramics: mechanisms of metallic luster formation. *Applied Physics A*, 2006, vol. 83, issue 2, pp. 203–208. DOI: 10.1007/s00339-006-3508-1.
5. Reinosa J. J., Romero J. J., Jaquotot P., Bengochea M.A., Fernández J.F. Copper based hydrophobic ceramic nanocoating. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, vol. 32, issue 2, pp. 277–282. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.013
6. Cabrera M. J., Montins V., Foó A., Balfagón P. Obtención de esmaltes de aspecto metálico en baldosas fabricadas por monococción. *Ceram Inf*, 2007, vol. 332, pp. 63–70.
7. Siligardi C., Montecchi M., Montorsi M., Pasqualiz L. Ceria-containing frit for luster in modern ceramic glaze. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, vol. 93, issue 9, pp. 2545–2550. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03880.x.
8. Page K., Wilson M., Parkin I. P. Antimicrobial surfaces and their potential in reducing the role of the inanimate environment in the incidence of hospital-acquired infections. *Journal of materials chemistry*, 2009, vol. 19, pp. 3819–3831. DOI: 10.1039/B818698G.
9. Grass G., Rensing Ch., Solioz M. Metallic Copper as an Antimicrobial Surface. *Applied and Environmental Microbiology*, 2011, vol. 77, issue 5, pp. 1541–1547. DOI: 10.1128/AEM.02766-10.
10. Shimanskaya A. N., Levitskii I. A. Formation Particularities of Titanium-Containing Glaze Coatings for Floor Tiles. *Glass and Ceramics*, 2016, vol. 73, pp. 3–4. DOI: 10.1007/s10717-016-9833-8.
11. Levitskiy I. A., Barantseva S. E., Poznyak A. I., Shul'govich N. V. *Frittovannaya sostavlyayushchaya glushenoy glazuri* [Fritted component of opaque glaze]. Patent BY, no. 15539, 2012.
12. Bakhtiar F., Darezereshki E. One-step synthesis of tenorite (CuO) nanoparticles from $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ by direct thermal-decomposition method. *Materials Letters*, 2011, vol. 65, pp. 171–174. DOI: 10.1016/j.matlet.2010.09.071.
13. Ethiraj A. S., Kang D. J. Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method. *Nanoscale Research Letters*, 2012, vol. 7, p. 70. DOI: 10.1186/1556-276X-7-70.

Информация об авторах

Левицкий Иван Адамович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: levitskii@belstu.by

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

Information about the authors

Levitskiy Ivan Adamovich – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: levitskii@belstu.by

Shimanskaya Anna Nikolaevna – PhD (Engineering), researcher, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shimanskaya@belstu.by

Поступила 18.05.2018

УДК 666.7:622.7:017

И. А. Левицкий, О. Н. Хоружик

Белорусский государственный технологический университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ ПОЛИКОМПОНЕНТНОЙ
СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

Приведены результаты исследований процессов спекания сырьевой композиции на основе местного минерального сырья, включающего глину тугоплавкую, глину легкоплавкую, суглинок и гранитоидные отсеvy.

Установлена зависимость свойств изделий от изменения массового содержания компонентов и оксидного состава исходного сырья, определены оптимальные температурные режимы обжига с целью формирования кристаллических фаз, обеспечивающих требуемые показатели физико-механических свойств образцов. Полученные образцы при температуре обжига 1120°C обладают следующими свойствами: водопоглощение – 3,6–6,0%; морозостойкость – 150–175 циклов и механическая прочность при изгибе – 6,4–14,5 МПа, при сжатии – 72,0–115,8 МПа. Помимо требуемых свойств все образцы характеризуются равномерной окраской от коричнево-оранжевого до шоколадно-коричневого цвета. Эти показатели предопределяют получение в исследованной системе сырьевых материалов плотносспекшихся изделий – клинкерного кирпича и фасонных изделий.

Ключевые слова: клинкерный кирпич, суглинки, гранитоидные отсеvy, механическая прочность, водопоглощение, спекание.

I. A. Levitskiy, O. N. Khoruzhik

Belarusian State Technological University

**STUDY OF CLINKERING OF POLYCOMPONENT RAW MIXTURE USING
THE MINERALS AVAILABLE IN THE REPUBLIC OF BELARUS**

This study gives the results of a research into clinkering of raw mixture using local minerals including high-melting clay, low-melting clay, loam and granitoidal screenings.

Furthermore, this study determines the dependence of product properties on variation of weight content of components and oxide composition of the feed materials, and the optimum temperature conditions of burning to form crystalline phase ensuring the required physical and mechanical properties of samples. The samples obtained at the burning temperature of 1120°C have the following properties: water adsorption is 3.6–6.0%; resistance to frost is 150–175 cycles, and mechanical strength under bending is 6.4–14.5 MPa, under compression –72.0–115.8 MPa. Besides these required properties, the samples show uniform dyeing from brown-orange to chocolate-brown color. These characteristics predetermine the production of vitrified ware based on the studied minerals – clinker and shaped products.

Key words: clinker, loam, granitoidal screenings, mechanical strength, water adsorption, clinkering.

Введение. В настоящее время на белорусском рынке строительных материалов доминирует клинкерная керамика (кирпич и фасонные изделия), импортируемая из Польши и Германии. За последние годы объем ввезенного в Беларусь клинкера вырос более чем в 3 раза.

Клинкерный кирпич – керамический материал, обожженный до полного спекания черепка без признаков пережога и деформации, отличающийся высокой механической прочностью, плотностью и морозостойкостью.

Республика Беларусь имеет высокую потребность в собственном производстве данного вида изделий в связи с высокими темпами роста строительства объектов гражданского и промышленного назначения, реконструкцией

исторических и культурных памятников архитектуры.

В зависимости от области применения клинкерный кирпич подразделяют на два класса: А – для укладки фундаментов, стен, для кладки и облицовки стен в гидротехнических сооружениях, для тротуаров и отмосток; Б – для кладки и облицовки стен зданий и сооружений.

Класс кирпича устанавливается по показателям водопоглощения, морозостойкости, плотности черепка и марке по механической прочности (марку устанавливают по значениям пределов прочности при сжатии и изгибе).

В этой связи в республике интенсивно проводится поиск источников сырьевых материалов для производства этого вида изделий [1].

Осуществляется детальный анализ месторождений местного минерального сырья Республики Беларусь с целью максимального импортозамещения и ресурсосбережения.

Целью исследований является синтез керамических плотнеспекшихся масс на основе поликомпонентной сырьевой смеси, включающей глинистую составляющую, представленную сырьем различного химико-минерального состава, и гранитоидных отсевов – отходов камнедробления.

Основная часть. Как известно, минеральный и гранулометрический состав глин, а также их количественное соотношение оказывает непосредственное влияние на физико-химические свойства образцов изделий. В связи с этим исследования проводились в многокомпонентной системе сырьевых материалов, состоящей из смеси полиминеральных глин и суглинки. При обжиге использованы мелкозернистые (фракция менее 1,0 мм) гранитоидные отсевы, которые на первоначальном этапе процесса обжига выполняют роль отошителя, а при максимальной температуре – роль плавня, обеспечивая в сочетании с глинистыми компонентами формирование значительного количества жидкой фазы.

В качестве сырьевых материалов применялось в основном сырье Республики Беларусь. Так, в качестве глинистой составляющей использовали тугоплавкую глину месторождения «Городное» Брестской области и суглинки месторождения «Фаниполь» Минской области, а также добавку импортируемой из России глины месторождения «Большая Карповка» (Липецкая область, Россия) марки БК-0.

В составе масс, как уже отмечалось выше, использовались также гранитоидные отсевы – отходы камнедробления гранитов Микашевичского месторождения Брестской области, образующиеся на РУП «Гранит». Усредненный химический состав исходных компонентов, применяемых при синтезе керамических масс, приведен в табл. 1.

Исследованная система компонентов включала, %*: глину месторождения «Городное» в количестве 5–20; суглинок месторождения «Фаниполь» – 40–55; гранитоидные отсевы указанной выше фракции – 20–40. Шаг варьи-

рования компонентов составил 5%. Глина марки БК-0 вводилась во все составы в количестве 10% для улучшения сушильных свойств образцов и повышения их степени спекания.

Интервал содержания компонентов сравнительно широкой области позволяет проследить закономерность процессов спекания в зависимости от количественного содержания его составляющих с целью выбора области составов для получения керамических плотнеспекшихся масс. Исследуемая область составов представлена на рис. 1.



Рис. 1. Область исследуемых составов в системе глина месторождения «Городное» – суглинок месторождения «Фаниполь» – гранитоидные отсевы – глина БК-0

Глина месторождения «Городное» относится к тугоплавкому глинистому сырью. Основными минералами, входящими в ее состав, являются каолинит, монтмориллонит, иллит, а также смешанослойные образования. Содержание частиц фракции менее 0,001 мм составляет 49,1–56,7%. Огнеупорность глины – 1410°C, интервал спекания – 150–200°C. Число пластичности сырья составляет 21,5–23,2. Глина является среднепластичной, среднетемпературного спекания, полукислотной.

Таблица 1

Усредненный химический состав исходных компонентов, используемых при синтезе

Наименование сырья	Оксиды и их содержание, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	п.п.п
Глина месторождения «Городное»	64,78	17,97	5,65	0,17	1,07	0,92	1,28	0,96	7,20
Глина марки БК-0 месторождения «Большая Карповка»	69,84	17,40	3,89	0,09	0,43	0,09	0,14	1,53	6,59
Суглинки месторождения «Фаниполь»	79,58	9,32	2,45	0,74	1,56	1,30	1,32	0,61	3,12
Гранитоидные отсевы	61,64	14,86	8,94	3,41	2,52	3,32	4,38	0,93	–

* Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание (мас. %).

Суглинки месторождения «Фаниполь» представляют собой рыхлую, комковатую породу. Сырье относится к группе со средним содержанием включений, по размеру включений – к группе с включением железистых и кварцевых минералов, по содержанию тонкой фракции – к группе грубодисперсного глинистого сырья, по огнеупорности – к группе тугоплавкого сырья. Число пластичности сырья составляет 5–9, огнеупорность – 1400–1460°C. Глинистое вещество имеет полиминеральный состав и является неоднородной смесью гидрослюда и каолинита. Присутствует значительное количество включений кварца – суглинки характеризуются запесоченностью.

Отсевы камнедробления, используемые в работе, характеризуются следующим гранулометрическим составом (остатки на ситах в процентах): № 09 – 3,2; № 063 – 7,2; № 0,25 – 2,8; № 0,1 – 26,2; прошедшие через сито № 0,1 – 40,6. Главными порообразующими минералами гранитоидов данного месторождения являются плагиоклаз (олигоклаз-андезит), щелочной полевой шпат, кварц, небольшие включения биотита и каолинита, единичные зерна эпидота и амфибола.

Глина месторождения «Большая Карповка» марки БК-0 относится к легкоплавкой, светлорыжевато-коричневого цвета. Минералогический состав глины характеризуется наличием каолинита (48–53%), кварца (35–38%), сидерита (1–3%), анатаза (2–3%). Содержание фракции менее 0,01 мм составляет 45–51%.

Отличительной особенностью и критерием при выборе глины марки БК-0 являлись низкие значения усадки при сушке. Для всех составов исследуемой системы данное сырье использовалось в одинаковом количестве как постоянная составляющая.

С целью изучения поведения исследуемых глинистых компонентов при выбранных температурах обжига определено водопоглощение образцов, полученных из глинистых пород, в соответствии с ГОСТ 2121.4–81.

Зависимость водопоглощения образцов от температуры обжига приведена на рис. 2.

Анализ данных, приведенных на рис. 2, показывает, что для образцов из тугоплавкой глины месторождения «Городное» характерно наибольшее снижение водопоглощения в интервале температур 1000–1100°C, минимальное значение водопоглощения характерно именно в данном интервале и составляет 5,6–9,7%. В то же время при увеличении температуры обжига до 1150–1200°C водопоглощение глины увеличивается, что обусловлено процессами частичного вспучивания.

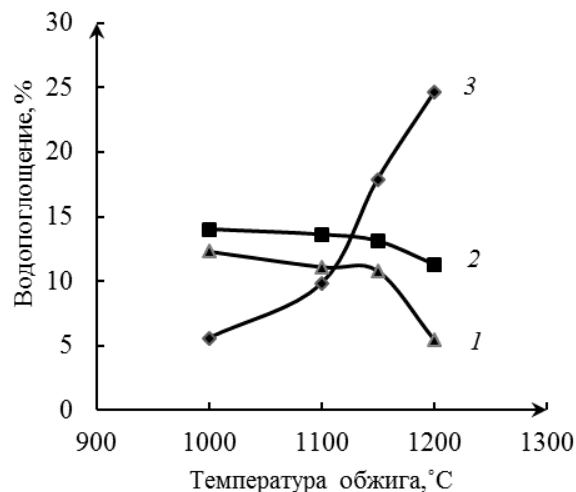


Рис. 2. Зависимость водопоглощения образцов, полученных из суглинка месторождения «Фаниполь» (1), глины месторождения «Большая Карповка» БК-0 (2) и глины месторождения «Городное» (3), от температуры обжига

Для образцов, полученных из суглинков «Фаниполь» и глины марки БК-0, характерен близкий по характеру процесс спекания: с повышением температуры обжига наблюдается плавное уменьшение значения водопоглощения. По сравнению с глиной месторождения «Городное» суглинки «Фаниполь» и глина БК-0 характеризуются большей степенью спекания при максимальной температуре обжига, о чем свидетельствуют полученные значения водопоглощения.

Следует отметить, что незначительное снижение показателей водопоглощения для глины «Большая Карповка» марки БК-0 (14,0–11,3) и суглинков «Фаниполь» (12,3–5,5) в температурном интервале 1000–1150°C может быть связано с запесоченностью, величина которой составляет 16,2–18,5% и 9,3–11,2% соответственно.

Таким образом, проведенные исследования позволили сделать вывод, что использование данных видов сырья в совокупности может быть эффективным в температурном диапазоне 1050–1150°C, поскольку в этом интервале отмечается наиболее активное спекание исходных сырьевых материалов. Необходимо учитывать, что использование глины месторождения «Городное» при относительно низких температурах вызывает ее вспучивание, что позволяет судить о ее использовании в ограниченном диапазоне температур.

В результате выбора компонентов изучаемой системы и области исследования произведен синтез керамических образцов. Все сырьевые составляющие предварительно высушивали до влажности не более 1% и измельчали до

прохождения через сито № 1 (51 отв./см²). Увлажненную до 17–19% формовочную массу подвергали вылеживанию в течение 7 сут, а затем, после тщательного промина, формовали образцы для проведения исследований. Сушку образцов вели в сушильном шкафу при температуре 105–110°C в течение 6 ч. Обжиг производили в интервале температур 1050–1120°C с выдержкой при максимальной температуре 1050, 1070 и 1120°C в течение 1 ч 45 мин. Продолжительность обжига составила 24 ч.

Обожженные образцы имели равномерную окраску от коричнево-оранжевого до шоколадно-коричневого цвета, которая обусловлена присутствием в массах оксидов железа. Признаки деформации и других дефектов образцов отсутствовали.

Исследование физико-химических свойств образцов проводили в соответствии с требованиями СТБ 1787–2007 «Кирпич керамический клинкерный. Технические условия». Термический анализ исследованных шихт выполняли на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы NETZSCH (Германия) в интервале температур 25–1200°C в нейтральной среде с погрешностью ±1°C.

Фазовый состав образцов проводили на установке D8 ADVANCE Bruker (Германия).

Структура керамических образцов исследовали с помощью сканирующего микроскопа JSM-5610 (Япония).

Результаты исследования физико-химических свойств керамических образцов приведены в табл. 2. При температуре обжига 1050°C значения водопоглощения и механической прочности образцов не соответствовали требованиям, предъявляемым к клинкерному кирпичу, и эти показатели не анализируются.

Как следует из табл. 2, значения общей усадки образцов при температуре обжига 1070 и 1120°C составляют 4,4–7,5% и они законо-

мерно повышаются с увеличением температуры термообработки.

Значения водопоглощения образцов, обожженных при 1070 и 1120°C, составляют 3,6–8,7% и закономерно снижаются при увеличении температуры обжига (рис. 3).

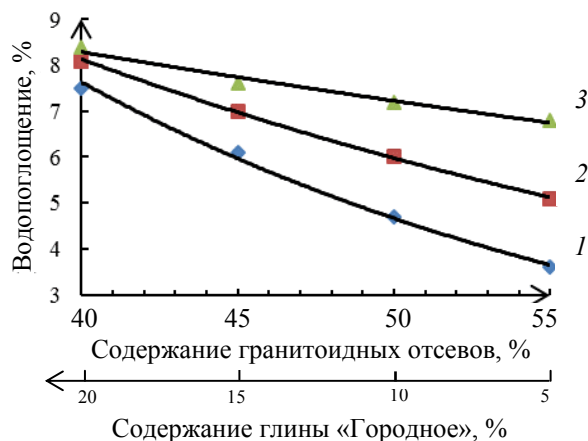


Рис. 3. Зависимость водопоглощения образцов от содержания гранитоидных отсеков, введенных взамен глины месторождения «Городное», при температуре обжига 1120°C и постоянном содержании суглинков месторождения «Фаниполь» 1 – 45%; 2 – 50%; 3 – 55%

Плотность образцов находится в интервале $(2,12–2,48) \cdot 10^3$ кг/м³ и также закономерно повышается с увеличением температуры обжига.

Столь высокие показатели основных физико-химических свойств образцов достигаются в результате процессов жидкофазного спекания, обеспечивающих формирование плотной структуры.

Следует отметить, что повышение температуры обжига значительно влияет на пористость изделий, снижение которой прямо пропорционально уменьшению значения водопоглощения и уплотнению черепка изделий.

Таблица 2

Показатели физико-химических свойств обожженных керамических образцов

Наименование показателей	Значения физико-химических свойств образцов, обожженных при температуре обжига, °C			
	1050	1070	1120	
Усадка общая, %	3,6–5,5	4,4–6,0	6,0–7,5	
Водопоглощение, %	4,4–10,7	3,8–8,7	3,6–7,4	
Механическая прочность, МПа	при сжатии	40,0–48,1	72–115,8	49,7–90,5
	при изгибе	5,2–6,4	9,0–14,5	6,4–12,0
Морозостойкость, циклы	75–100	150–175	150–175	
Плотность, кг/м ³	$(2,06–2,10) \cdot 10^3$	$(2,15–2,48) \cdot 10^3$	$(2,12–2,2) \cdot 10^3$	
Открытая пористость, %	–	10,6–18,3	4,8–16,5	
Истираемость, г/см ²	–	0,4–0,7	0,2–0,5	
Удельная эффективная активность естественных радионуклидов, Бк/кг	–	170–175	170–203	

С увеличением температуры обжига от 1070 до 1120°C показатели физико-химических свойств повышаются вследствие более полного спекания черепка и сближения частиц под действием сил поверхностного натяжения образующегося расплава. В процессе обжига, по мере повышения температуры, происходит постепенное нарастание количества расплава, уплотнение материала и увеличение усадки.

Расчеты химического состава показали, что область оптимальных составов масс отвечает следующему содержанию составляющих оксидов, %: SiO_2 – 63,1–67,8; Al_2O_3 – 15,2–17,8; сумма оксидов щелочных и щелочноземельных металлов ($\text{RO} + \text{R}_2\text{O}$) – 5,5–6,5 и сумма $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ – 5,2–7,1.

Указанное соотношение оксидов обеспечивает формирование плотносспекшейся структуры клинкерного кирпича. Данная область отвечает требуемым значениям физико-химических свойств образцов, а интервалы содержания компонентов близки к полученным в работе [2].

Отмечено, что в значительной степени окраска образцов обусловлена количеством суглинков, которые вызывают наиболее существенное ее усиление.

Показатели механической прочности образцов при сжатии и изгибе коррелируют со степенью спекания, и их значения составляют соответственно 6,4–14,5 МПа и 49,7–115,0 при температурах обжига 1070 и 1120°C.

Установлено, что соотношение оксидов ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) / $\text{RO}(\text{CaO} + \text{MgO}) + \text{R}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ для оптимальной области составов равно 6,0–6,1. Графическая зависимость водопоглощения образцов от указанного выше соотношения оксидов приведена на рис. 4.

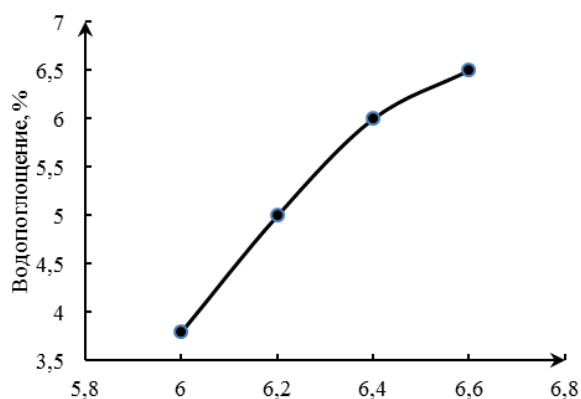


Рис. 4. Зависимость водопоглощения образцов от соотношения составляющих оксидов

При повышении содержания оксидов железа и титана наблюдается образование легкоплавких эвтектик с составляющими компонентами

массы, что приводит к повышению количества формируемой жидкой фазы, образцы при этом проявляют способность к вспучиванию и остекловыванию.

Увеличение количества SiO_2 и Al_2O_3 свыше оптимального значения не отвечает требованиям к водопоглощению образцов, что может быть причиной объемного полиморфизма свободного кварца, присутствующего в глинистом сырье в виде крупнозернистых включений.

Рентгенофазовым анализом установлено наличие кристаллических фаз муллита, анортита и α -кварца. Наличие развитого гало на рентгенограммах образцов указывает на образование значительного количества стекловидной фазы.

Повышение температуры обжига до 1120°C стимулирует образование муллита, количество которого прямо пропорционально увеличению прочностных характеристик образцов. Вместе с тем соединения кремнезема, щелочных и щелочноземельных металлов образуют стекловидную фазу, которая оказывает цементирующее действие между частицами и позволяет формировать прочный каркас.

Проведенный термический анализ сырьевых композиций исследуемых керамических масс позволил установить, что при нагревании наблюдается идентичность их поведения.

Глубокий эндотермический эффект в области температур 395–544°C связан с дегидратацией каолинита, присутствующего в глинистых минералах. Кроме того, четко фиксируется эндотермический эффект с минимумом при 573°C, отвечающий модификационным превращениям α -кварца в β -модификацию. Экзотермические эффекты в интервале температур 1095–1115°C связаны с кристаллизационными процессами и зависят от количества введенных гранитоидных отсеков. Рост их содержания обуславливает понижение температуры формирования кристаллических образований, очевидно, за счет их формирования из расплава.

Структура образцов керамического черепка характеризуется наличием пор небольшого размера, составляющего от 20 до 80 мкм, образованных вследствие выгорания органических примесей и разложения карбонатсодержащих составляющих, а также перехода в расплав зерен полевых шпатов. Микроструктура образцов представлена различными кристаллическими образованиями с четко различающимися зернами кварца разной дисперсности, а также оплавленными зернами полевых шпатов и кварца.

Границы зерен полевых шпатов и кварца трещиноваты, что свидетельствует об их изменении под действием образующегося расплава.

Заключение. Таким образом, в результате исследования процессов спекания поликомпо-

нентной сырьевой смеси, включающей глину тугоплавкую месторождения «Городное», суглинок месторождения «Фаниполь», легкоплавкую глину марки БК-0 месторождения «Большая Карповка» и гранитоидные отсеивы фракции менее 1,0 мм, получены лабораторные образцы, обладающие предъявляемыми к клинкерному

кирпичу свойствами. Температура обжига образцов составляла $(1120 \pm 10)^\circ\text{C}$ с выдержкой при максимальной температуре 2 ч.

Определяющим фактором является соотношение оксидов $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{RO}(\text{CaO} + \text{MgO}) + \text{R}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, которое для оптимальной области составов равно 6,0–6,1.

Литература

1. Получение клинкерного кирпича на основе минерального сырья Республики Беларусь / И. В. Пищ [и др.] // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. 2017. № 4. С. 90–98.

2. Технологические особенности производства клинкерного кирпича / В. В. Коледа [и др.] // Стекло и керамика. 2009. № 4. С. 17–20.

References

1. Pishch I. V., Biryuk V. A., Klimosh Yu. A., Popov R. Yu., Mikulich T. N. Production of clinker brick on the basis of mineral raw materials of the Republic of Belarus. *Izvestiya Natsional'noy akademii nauk Belarusi. Seriya khimicheskikh nauk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series], 2017, no. 4, pp. 90–98 (In Russian).

2. Koleda V. V., Mikhailyuta E. S., Alekseev E. V., Tsybul'ko E. S. Process features of clinker production. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2009, no. 4, pp. 17–20 (In Russian).

Информация об авторах

Левицкий Иван Адамович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220026, г. Минск,

ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: levitskii@belstu.by

Хоружик Ольга Николаевна – аспирант кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220026, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). Инженер 1-й категории группы главных инженеров проекта ОАО «Белгорхимпром» (220029, г. Минск, пр-т Машерова 17, Республика Беларусь). E-mail: ohoruzhik@bmci.by

Information about the authors

Levitskiy Ivan Adamovich – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220026, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: levitskii@belstu.by

Khoruzhik Olga Nikolaevna – PhD student, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220026, Minsk, Republic of Belarus). Engineer of the 1st category of the Project Chief Engineer Group in Joint-Stock Company «Belgorkhimprom». (17, Masherova Ave., 220029, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ohoruzhik@bmci.by

Поступила 18.05.2018

УДК 691.42

А. С. Ковчур, А. В. Гречаников, С. Г. Ковчур, И. А. Тимонов, В. Н. Потоцкий
Витебский государственный технологический университет

КЕРАМИЧЕСКИЙ КИРПИЧ С ДОБАВЛЕНИЕМ ОСАДКОВ ХИМИЧЕСКОЙ ВОДОПОДГОТОВКИ ТЕПЛОЭЛЕКТРОЦЕНТРАЛЕЙ

В работе предлагается использовать в качестве сырья для изготовления керамического кирпича осадки, образующиеся при химической водоподготовке на теплоэлектроцентралях (ТЭЦ). Определен химический состав осадков, содержание тяжелых металлов в них. Проведены испытания керамического кирпича, содержащего от 5 до 25 мас. % осадков химводоподготовки, введенных вместо глины. Установлено, что кирпич, содержащий отходы ТЭЦ, соответствует требованиям СТБ 1160–99 «Кирпич и камни керамические. Технические условия». Исследовано влияние содержания в исходном сырье осадков химводоподготовки ТЭЦ на процессы структурообразования, происходящие в керамическом кирпиче. Изучено влияние гранулометрического состава отходов на процесс формования изделий. На ОАО «Обольский керамический завод» изготовлена опытная партия керамического кирпича с добавками осадков химической водоподготовки теплоэлектроцентралей.

Ключевые слова: осадки химической водоподготовки, химическая водоподготовка, теплоэлектроцентрали, кирпич керамический, физико-механические свойства.

A. S. Kauchur, A. V. Hrachanikau, S. R. Kauchur, I. A. Tsimanav, V. M. Patotski
Vitebsk State Technological University

CERAMIC BRICK WITH ADDITION OF RAINFALL OF CHEMICAL WATER TREATMENT OF COMBINED HEAT AND POWER PLANTS

In work it is offered to use as raw materials for manufacture of a ceramic brick of settling, formed at chemical water treatment on combined heat and power plants (combined heat and power plant). Chemical composition of rainfall, content of heavy metals in them is defined. Tests of the ceramic brick containing from 5 to 25% are carried out (an IAU.) rainfall of chemical water treatment entered instead of clay. It is established that the brick containing a wastage of combined heat and power plant conforms to requirements of STB 1160–99 "A brick and stones ceramic. Technical specifications". Influence of contents in a feed stock of rainfall of chemical water treatment of combined heat and power plant on the structurization processes happening in a ceramic brick is investigated. Influence of distribution of sizes of a wastage on process of formation of products is studied. On JSC "Obolsky keramichesky zavod" the experimental batch of a ceramic brick is produced by additives of rainfall of chemical water treatment of combined heat and power plants.

Key words: settlings of chemical water treatment, chemical water treatment, combined heat and power plants, brick ceramic, physicommechanical properties.

Введение. Рациональное использование природных ресурсов в настоящее время приобретает особое значение. Решение этой народнохозяйственной проблемы предлагает разработку эффективных технологий за счет комплексного использования сырья, что одновременно приводит к ликвидации огромного экологического ущерба, оказываемого хранилищами отходов. Одним из направлений переработки промышленных отходов является их использование в качестве техногенного сырья при получении продукции строительного назначения, что позволяет удовлетворить потребности в сырье до 40%. Использование отходов в строительных материалах направлено на решение социальных и экологических проблем [1].

Основная часть. Ежегодно на теплоэлектроцентралях и станциях обезжелезивания образуются тонны отходов, которые состоят в основном из нерастворимых оксидов, гидро-

ксидов, карбонатов железа, кальция, магния и являются ценным химическим сырьем (табл. 1).

Вопрос переработки отходов, образующихся после водоподготовки на теплоэлектроцентралях, в Республике Беларусь до сих пор не решен.

Согласно литературным данным, значительным потенциалом для производства керамических стеновых материалов обладают шламы различных производств (гальванические, химико-металлургические, химической водоподготовки и пр.) [2, 3, 4]. В работе [4] показано, что кирпич на основе композиции глина – шлам (5%) характеризуется улучшенными физико-механическими свойствами. С учетом высокого содержания в шламах тяжелых металлов (Cr, Zn, Ni и др.) авторами были выполнены тесты выщелачивания полученных материалов, которые продемонстрировали, что поллютанты при обжиге переходят в устойчивые соединения в составе керамики.

Таблица 1

Обобщенные данные о наличии шламовых отходов в 2015 году (тонн)

Наименование отходов	Код	Класс опасности	Наличие отходов по областям		Итого по республике		
			Гомельская область	г. Минск	Минская область	г. Минск	Итого
Осадки химводоподготовки	8410500	3	Витебская область 114 139	Гомельская область 330	Минская область 3 763	г. Минск 7 172	Итого 125 403
Осадок после промывки фильтров обезжелезивания (гидроксиды железа и марганца)	8420300	3	Гомельская область 14	Минская область 158	172		
Обезвоженный осадок станций обезжелезивания (гидроксиды железа и марганца)	8420500	3	Гомельская область 0,7		0,7		

В работах В. З. Абдрахимова с соавторами обоснована возможность использования для производства керамического материала шлака от сжигания бурого угля Канско-Ачинского бассейна на Красноярской ТЭЦ-2 [5, 6]. Установлено, что шлак, имея повышенное содержание оксидов железа, кальция и щелочных металлов, способствует спеканию керамических материалов при относительно невысоких температурах обжига. Получены легковесные (теплоизоляционные) и высокомарочные кирпичи без применения природных традиционных материалов с высокими физико-механическими показателями.

Целью представленной работы является исследование составов осадков химической водоподготовки теплоэлектроцентралей, выявление возможности использования отходов в производстве керамического кирпича.

Цель исследования – использование осадков химической водоподготовки ТЭЦ «Южная» ОАО «Витязь» при производстве кирпича керамического

рядового полнотелого одинарного КРО–125/15-25 на ОАО «Обольский керамический завод».

Для установления химического состава осадков использовали методы количественного анализа, а также рентгенофазовый анализ.

Для определения ионов трехвалентного железа выбран гравиметрический метод его осаждения в виде гидроксида. Фильтрат после осаждения гидроксида железа использовался для определения содержания алюминия, кальция и магния.

В результате проведения рентгенофазового анализа (рис. 1) установлено, что состав осадков химводоподготовки ТЭЦ «Южная» представлен основными фазами: кварц SiO_2 (PDF-2 № 46-1045 гексагональная сингония, пространственная группа симметрии SG P3221) и кальцит CaCO_3 (PDF-2 № 05-0586 ромбоэдрическая сингония, SG R-3c) в количественном соотношении 16 мас. % и 84 мас. % соответственно. Возможно присутствие незначительного количества фаз доломита $(\text{Ca, Mg})\text{CO}_3$ (№ 43-0697 SG R-3c).

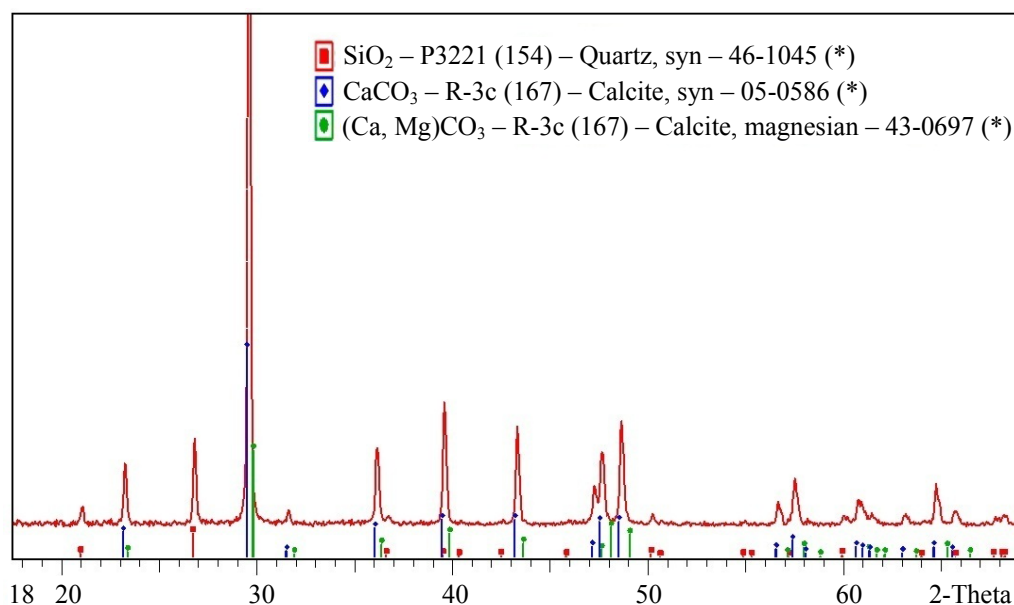


Рис. 1. Дифрактограмма исходного образца отходов водоподготовки ТЭЦ «Южная»

Содержание тяжелых металлов в отходах определялось на спектрографе PGS-2. Перед исследованием образцы массой от 0,2 до 0,6 г высушивались до постоянной массы при температуре 105–110°C. Результаты анализа приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Содержание тяжелых металлов
в неорганических железосодержащих отходах**

Элемент	Чувствительность метода, мг/кг	Содержание, мг/кг
Ti	10	10
Cu	4	8
Pb	8	24
Mo	1	–
Zn	200	–
Ba	50	50
Mn	10	30
V	10	–
Ni	5	–
Co	4	–
Be	1	–
Bi	10	–
As	200	–
Sr	100	–
Cd	10	–
Cr	6	–

В результате выполненных исследований установлено, что содержание тяжелых металлов (микроэлементов) не превышает допустимых санитарных норм. На основе анализа полученных данных по составу осадков химводоподготовки ТЭЦ и содержанию в них тяжелых металлов был сделан вывод о том, что эти отходы могут быть использованы для изготовления керамических стеновых материалов [7, 8, 9]. Для производства керамического кирпича методом пластического формования на ОАО «Обольский керамический завод» применяется глинистое сырье месторождения «Заполье». Глина данного месторождения легкоплавкая (огнеупорность 1280°C), умеренно-пластичная (число пластичности 12,4–14,8), полукислая (содержание Al_2O_3 составляет 13,7–16,8 мас. %), с высоким содержанием оксида железа и свободного кварца (5,51 и 32,1 мас. % соответственно), низкодисперсная [10]. Глинистая порода светло-коричневого цвета. Структура – крупнодисперсная, легко поддается дроблению, хорошо размокает в воде, бурно вскипает, обработанная 10%-ным раствором HCl. Содержание в глинистой породе тонкодисперсной фракции менее 1 мкм должно быть не менее 15%, фракции менее 10 мкм – более 30% по массе, содержание фракции менее 0,5 мкм – остальное. При производстве керамического кирпича в качестве отощающих добавок в составе глинистого сырья ис-

пользуют шамот (молотый кирпич – фракции от 0,5 до 5 мм) и керамзиты в количестве от 12 до 18 мас. %. Глинистая порода должна иметь число пластичности не менее 7. Применяемая техническая вода должна соответствовать требованиям технических нормативных правовых актов. В табл. 3 приведен оксидный состав глины.

Таблица 3

**Оксидный состав глинистого сырья
для изготовления керамического кирпича**

Компонент	Доля, мас. %
SiO_2	55,7
Al_2O_3	14,0
Fe_2O_3	6,1
TiO_2	0,7
CaO	7,2
MgO	2,4
SO_3	0,2
Na_2O	1,5
K_2O	2,8
Примеси	9,4

Проведенные предварительные исследования по замене части сырья и традиционных отощающих добавок осадками химической водоподготовки ТЭЦ показали, что при использовании этих отходов качество продукции не ухудшается. Для производства экспериментальной партии кирпича и проведения дальнейших исследований были подготовлены два состава керамической массы: стандартный и с добавками осадков химводоподготовки в количестве 15 мас. %. Состав сырья для изготовления кирпича керамического методом пластического формования с использованием отходов ТЭЦ разработан в соответствии с технологическим регламентом ТР 1–2016 для изготовления кирпича КРО-125/15-25 [11, 12]. Керамическую массу готовили пластическим способом при влажности 18–20%, из которой формовали кирпич, высушивали кирпич-сырец до влажности 8%, затем обжигали при температуре 980–1000°C [11].

На сканирующем электронном микроскопе JSM-5610LV с системой химического анализа EDX JED-2201 (SEOL, Япония) проведен рентгено-флуоресцентный анализ образцов, изучен их химический состав и микроструктура (табл. 4, 5). Влияние этих элементов на структурные процессы при производстве керамического кирпича показано на рис. 2, 3.

По данным оптической микроскопии, структура образцов (стандартного состава и с добавлением отходов химводоподготовки) показывает наличие относительно крупных включений (рис. 2, 3), находящихся в мелкозернистой спеченной основной массе (матрице) кирпича. Добавление отходов в состав способствует формированию

более равномерной гранулированной структуры (рис. 2). Данный факт может свидетельствовать о снижении температуры плавления и появлении расплава, что привело к процессам кристаллизации минералов из расплава. Увеличение содержания кальцита приводит к увеличению количества жидкой фазы и, возможно, содержания стеклофазы $R_2O \cdot R_2O_3 \cdot nSiO_2$ ($R_2O - Na_2O, K_2O; R_2O_3 - Al_2O_3, Fe_2O_3$).

Таблица 4

Оксидный состав образца кирпича стандартного состава, %

Элемент	Мас. %	Оксид	Мас. %
O	45,91		0,00
Na	0,96	Na ₂ O	1,30
Mg	1,71	MgO	2,84
Al	9,02	Al ₂ O ₃	17,04
Si	27,75	SiO ₂	59,37
K	3,09	K ₂ O	3,72
Ca	5,06	CaO	7,08
Ti	0,77	TiO ₂	1,29
Fe	5,73	FeO	7,37
Всего	100,00		100,00

Таблица 5

Оксидный состав образца кирпича, изготовленного с добавками осадков химводоподготовки в количестве 15 мас. %

Элемент	Мас. %	Оксид	Мас. %
O	44,03		0,00
Na	1,16	Na ₂ O	1,57
Mg	1,92	MgO	3,19
Al	8,65	Al ₂ O ₃	16,35
Si	24,58	SiO ₂	52,57
K	2,88	K ₂ O	3,46
Ca	8,73	CaO	12,21
Ti	0,73	TiO ₂	1,22
Fe	7,32	FeO	9,42
Всего	100,00		100,00

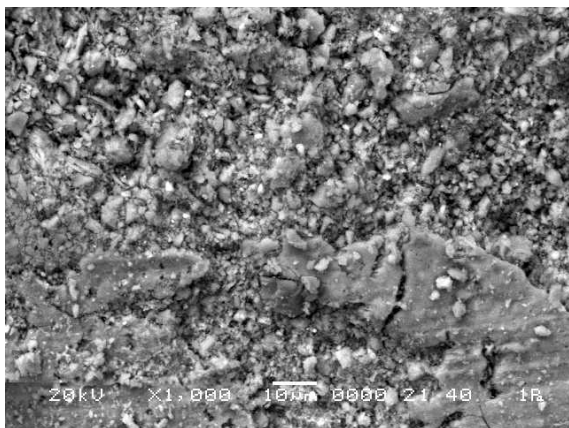


Рис. 2. Микроструктура образца кирпича, изготовленного из керамической массы стандартного состава (увеличение в 1000 раз)

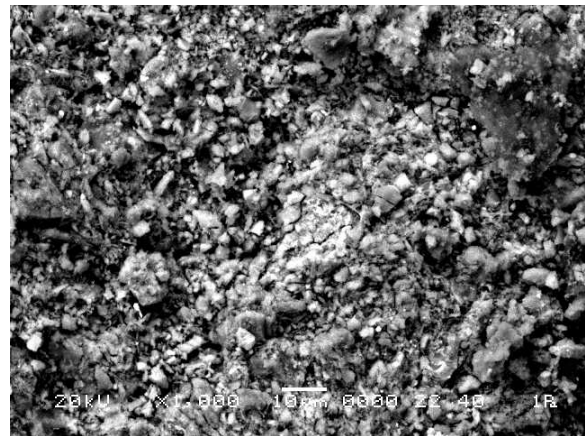


Рис. 3. Микроструктура образца кирпича, изготовленного из керамической массы состава с добавкой осадков химводоподготовки (15 мас. %) (увеличение в 1000 раз)

С увеличением процента содержания отходов снижается содержание SiO₂ (47,7 и 39,3 мас. % соответственно по составу 1 и 2) и увеличивается содержание FeO (12,5 и 15,2 мас. % соответственно). Снижение содержания SiO₂ связано с фазовыми превращениями в процессе спекания. Основными фазовыми превращениями в оксидах SiO₂ являются полиморфные переходы α-β-кварц при температуре 575°C. Полиморфные и фазовые превращения в силикатах начинаются при температурах 500–550°C, при этом каолинит теряет кристаллизационную воду (энергоёмкий процесс), превращается в метакаолинит (промежуточную стадию при переходе от каолинита к высокотемпературным кристаллическим решеткам). Al₂O₃ в исследованном диапазоне температур вступает в твердофазную реакцию с образованием анортита. Особенность процессов фазообразования в глине связана с переходом железистых соединений при температурах 900–950°C в гематит Fe₂O₃ с экзотермическим эффектом, способствующим локальному разогреву керамической массы и активации процессов спекания. Предположительно, оксиды железа и железистых соединений растворяются в стеклофазе [13].

Кальцит при температуре около 900°C разлагается с образованием оксида кальция CaO и CO₂. Этот эндотермический процесс совпадает по температуре с дегидратацией каолинита и, согласно диаграмме фазовых состояний системы CaO – SiO₂ [14], в температурном диапазоне 800–930°C образуются метасиликат кальция (CaSiO₃), трехкальциевый силикат (Ca₃Si₂O₇) и ортосиликат кальция (Ca₂SiO₄). Согласно исследованиям, проведенным авторами работы [15], кристаллизация анортита в глине с высоким содержанием

ем кальцита начинается со значительным экзотермическим эффектом при температуре около 840°C. Выделяемая при этом энергия способствует дегидратации каолинита и диссоциации CaCO₃.

Добавление осадков химводоподготовки в состав исходного сырья позволяет снизить температурный режим обжига с 1050–1080°C стандартного состава до 980–1000°C разработанного (по данным ОАО «Обольский керамический завод»). При использовании этих отходов только в качестве отощающих добавок в составе глинистого сырья осадки химической химводоподготовки наиболее эффективны при максимальном размере зерен [16].

Исследования опытной партии керамического кирпича по физико-механическим показателям выполнялись на ОАО «Обольский керамический завод». Методика испытаний соответствовала требованиям ТНПА. Результаты проведенных испытаний представлены в табл. 6.

Результаты проведенных исследований показывают, что добавки осадков химической водоподготовки ТЭЦ в состав керамического кирпича не снижают его физико-механических показателей. В то же время увеличение процента вложения отходов сначала дает рост основных физико-механических показателей, а затем снижение их. Обработка полученных результатов показала, что оптимальное содержание осадков химводоподготовки составляет 15 мас. % [16, 17].

Образцы кирпича керамического рядового полнотелого одинарного пластического формования с добавлением железосодержащих отходов соответствуют требованиям СТБ 1160–99 «Кирпич и камни керамические. Технические условия».

Получаемый материал по морозостойкости превосходит обычный керамический кирпич, имеет меньшие значения водопоглощения. Кирпич получается с минимальной влажностью

глиномассы, что уменьшает продолжительность сушки сырца. Кирпич, изготовленный с добавками осадков, обладает стабильной прочностью и высокой морозостойкостью.

Разработанные составы и полученные образцы кирпича также были испытаны по показателям радиационной безопасности в лаборатории Витебского центра стандартизации, метрологии и сертификации. Испытывались следующие образцы: 1 – бой кирпича керамического рядового полнотелого одинарного; 2 – глина, карьер «Заполье»; 3 – пресс-порошок (глина порошкообразная); 4 – неорганические осадки химводоподготовки.

Испытания проводились при температуре окружающего воздуха 18,9–21,2°C, относительной влажности воздуха 63,0–65,2%, мощности эквивалентной дозы излучения 0,110–0,124 мкЗв/ч, атмосферном давлении 100,8 кПа.

Результаты проведенных исследований показали, что удельная активность естественных радионуклидов в образцах составила от (175,4 ± 14,4) Бк/кг до (186,0 ± 14,1) Бк/кг при норме 370 Бк/кг.

В итоге установлено, что все образцы по всем требуемым показателям соответствуют ГОСТ 30108–94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов» [18]. Результаты выполненной работы имеют практическое значение. На ОАО «Обольский керамический завод» на базе цеха № 2 осуществлена реализация проекта «Изготовление инновационной продукции методом пластического формования» за счет средств инновационного фонда Витебского облисполкома и частично за счет собственных средств предприятия.

Получен патент № 18790 от 20.08.2014 на изобретение «Керамическая масса для производства строительного кирпича» [12], разработан технологический регламент изготовления керамического кирпича методом пластического формования.

Таблица 6

Результаты испытаний образцов кирпича по физико-механическим показателям

Наименование показателя. Единицы измерения	Номер пункта ТНПА, устанавливающего требования к продукции	Нормированное значение	Среднее значение показателей для пяти образцов			
			Содержание отходов, мас. %			
			0	10	15	20
1. Морозостойкость, циклы	СТБ 1160–99, п. 4.5, 5.5	не менее 15	17	19	20	20
2. Предел прочности при сжатии, МПа	СТБ 1160–99, п. 4.4, 5.3, табл. 4	15,0–17,5	15,5	16,5	19,9	15,8
3. Предел прочности при изгибе, МПа		1,5–3,1	2,2	2	2,9	3,2
4. Водопоглощение, %	СТБ 1160–99, п. 5.4	не менее 8	18	18	16,5	16,8

Поскольку неорганические железосодержащие отходы станций обезжелезивания и водоподготовки относятся к 3-му классу опасности, то для производства опытной партии кирпича керамического (3000 шт.) методом пластического формования (кирпич керамический рядовой полнотелый одинарный с добавкой отходов химводоподготовки (код – 8410500)) было получено специальное разрешение (лицензия) на право осуществления деятельности, связанной с воздействием на окружающую среду на основании решения Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь.

Заключение. Ежегодно на станциях обезжелезивания и ТЭЦ Республики Беларусь образуются тысячи тонн шламов, которые состоят в основном из оксидов, гидроксидов, карбонатов железа, кальция, магния, алюминия и являются ценным химическим сырьем. Их химический, фазовый, дисперсный состав может изменяться в широких пределах в зависимости от состава вод и способов очистки. Образующиеся шламы вывозятся для складирования на специально отведенные полигоны или площадки и практически не используются. В результате проведенных исследований определен состав осадков,

образующихся при химической водоподготовке на теплоэлектроцентралях. В результате исследований установлена возможность производства на основе глинистого сырья с добавкой осадков химической водоподготовки ТЭЦ кирпича методом пластического формования. Разработан состав керамических масс для изготовления кирпича с различными процентами содержания отходов. Проведены исследования кирпича, позволившие установить, что образцы кирпича керамического рядового полнотелого одинарного пластического формования с добавлением осадков химводоподготовки соответствуют требованиям СТБ 1160–99 «Кирпич и камни керамические. Технические условия». Оптимальное содержание отходов в составе кирпича составляет 10–15 мас. %. Разработанные составы для изготовления керамического кирпича с добавками осадков химической водоподготовки ТЭЦ отвечают задачам получения высококачественных строительных материалов и позволяют улучшить экологическую ситуацию на территории ТЭЦ. Результаты работы в дальнейшем будут использованы при исследовании возможности изготовления керамической плитки для внешней отделки (улицы, фасады) с добавками неорганических отходов.

Литература

1. Перспективы использования промышленных отходов для получения керамических строительных материалов / Д. В. Макаров // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2016. № 5. С. 254–281.
2. Mymrine V., Ponte M. J. J. S., Ponte H. A., Kaminari N. M. S., Pawlowsky U., Solyon G. J. P. Oily diatomite and galvanic wastes as raw materials for red ceramics fabrication // Construction and Building Materials. 2013. Vol. 41. P. 360–364.
3. Mymrin V. A., Alekseev K. P., Zelinskaya E. V., Tolmacheva N. A., Catai R. E. Industrial sewage slurry utilization for red ceramics production // Construction and Building Materials. 2014. Vol. 66. P. 368–374.
4. Pérez-Villarejo L., Martínez-Martínez S., Carrasco-Hurtado B., Eliche-Quesada D., Ureña-Nieto C., Sánchez-Soto P. J. Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks // Applied Clay Science. 2015. Vol. 105–106. P. 89–99.
5. Использование углеродсодержащих отходов топливно-энергетического комплекса в производстве керамических материалов различного назначения / В. З. Абдрахимов // Экология и промышленность России. 2013. № 9. С. 30–33.
6. Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С. Использование шлака от сжигания угля Канско-Ачинского бассейна в производстве керамических материалов на основе межсланцевой глины // Экология и промышленность России. 2014. № 3. С. 36–39.
7. Гречаников А. В., Платонов А. П., Ковчур С. Г. Керамические строительные материалы с использованием неорганических отходов станций обезжелезивания и ТЭЦ // Инновации. Инвестиции. Перспективы: материалы международного форума. Витебск, 2015. С. 61–62.
8. Гречаников А. В., Трутнев А. А. Изготовление строительных материалов с использованием промышленных отходов // Стройиндустрия. Инновации в строительстве – 2013: материалы науч.-практ. конф. Витебск, 2013. С. 48–49.
9. Ковчур С. Г., Гречаников А. В., Трутнев А. А. Использование неорганических промышленных отходов при производстве тротуарной плитки // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы докл. Междунар. науч.-техн. конф. Минск: БГТУ, 2016. С. 143–145.
10. Левицкий И. А., Хоружик О. Н. Исследование процессов спекания полиминеральных глин с целью получения клинкерного кирпича // Наука и технологии строительных материалов: состояние и перспективы развития: материалы Междунар. науч.-техн. конф. Минск: БГТУ, 2017. С. 93–96.

11. Технологический регламент изготовления кирпича и камня керамического пластического формирования ТР 1–2016 // ОАО «Обольский керамический завод». Оболь, 2016. 50 с.
12. Керамическая масса для производства строительного кирпича: пат. 18790 Респ. Беларусь / А. П. Платонов, А. А. Трутнев, С. Г. Ковчур, А. С. Ковчур, П. И. Манак; заявитель Витеб. гос. техн. ун-т. № а 20130766; заявл. 17.06.2013; опубл. 30.12.2014 // Афіцыйны бюлэтэнь. 2014. № 11 (182). С. 76.
13. Левицкий И. А., Климош Ю. А. Структурообразование плотносспекшейся керамики бытового назначения // Стекло и керамика. 2005. № 6. С. 32–36.
14. Павлов В. Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. М.: Стройиздат, 1977. 240 с.
15. Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах / О. Н. Каныгина [и др.] // Вестник ОГУ. 2010. № 6 (112). С. 113–118.
16. Изготовления керамического кирпича с использованием промышленных отходов / А. П. Платонов [и др.] // Вестник Витебского государственного технологического университета. 2015. № 28. С. 128–134.
17. Кирпич и камни керамические. Технические условия: СТБ 1160-99. Взамен ГОСТ 530–95, ГОСТ 7484–78; введ. 02.06.1999. Минск: М-во архитектуры и стр-ва Респ. Беларусь, 1999. 47 с.
18. Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов: ГОСТ 30108–94. Введ. 01.01.1995. М.: Стандартиформ, 2007. 11 с.

References

1. Makarov D. V., Melkonyan R. G., Suvorova O. V., Kumarova V. A. The prospects of use of the industrial wastes for receiving ceramic structural materials. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'* [Mountain informational and analytical bulletin], 2016, no. 5, pp. 254–281 (In Russian).
2. Mymrine V., Ponte M. J. J. S., Ponte H. A., Kaminari N. M. S., Pawlowsky U., Solyon G. J. P. Oily diatomite and galvanic wastes as raw materials for red ceramics fabrication. *Construction and Building Materials*, 2013, vol. 41, pp. 360–364.
3. Mymrin V. A., Alekseev K. P., Zelinskaya E. V., Tolmacheva N. A., Catai R. E. Industrial sewage slurry utilization for red ceramics production. *Construction and Building Materials*, 2014, vol. 66, pp. 368–374.
4. Pérez-Villarejo L., Martínez-Martínez S., Carrasco-Hurtado B., Eliche-Quesada D., Ureña-Nieto C., Sánchez-Soto P. J. Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks. *Applied Clay Science*, 2015, vol. 105–106, pp. 89–99.
5. Abdrakhimov V. Z., Khasaev G. R., Abdrakhimova E. S., Kolpakov A. V. Use of a carboniferous wastage of fuel and energy complex in production of ceramic materials of different function. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and industry of Russia], 2013, no 9, pp. 30–33 (In Russian).
6. Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimova Ye. S. Use of slag from combustion of coal of the Kansk and Achinsk basin in production of ceramic materials on the basis of intershale. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and industry of Russia], 2014, no 3, pp. 36–39 (In Russian).
7. Hrachanikau A. V., Platonov A. P., Kauchur S. G. [Ceramic structural materials with use of an inorganic wastage of stations of deferrization and combined heat and power plant]. *Materialy mezhdunarodnogo foruma (Innovatsii. Investitsii. Perspektivy)* [Materials of the International forum (Innovations. Investments. Prospects)]. Vitebsk, 2015, pp. 61–62 (In Russian).
8. Hrachanikau A. V., Trutniou A. A. [Manufacture of structural materials with use of the industrial wastes]. *Materialy nauchno-prakticheskoy konferentsii (Stroyindustriya. Innovatsii v stroitel'stve – 2013)* [Materials of the scientific and practical conference (Building industry. Innovations in construction – 2013)]. Vitebsk, 2013, pp. 48–49 (In Russian).
9. Kauchur S. G., Hrachanikau A. V., Trutniou A. A. [Use of the inorganic industrial wastes by production of paving slabs]. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii (Novyye tekhnologii retsiklinga otkhodov proizvodstva i potrebleniya)* [Materials of reports of the International scientific and technical conference (New technologies of a recycling of industrial and consumption waste)]. Minsk, 2016, pp. 143–145 (In Russian).
10. Levitskiy I. A., Khoruzhik O. N. [Research of sintering processes the polimeneralnykh of clays for the purpose of receiving a brick brick]. *Materialy mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii (Nauka i tekhnologii stroitel'nykh materialov: sostoyaniye i perspektivy razvitiya)* [Materials of the International scientific and technical conference (Science and technologies of structural materials: state and prospects of development)]. Minsk, 2017, pp. 93–96 (In Russian).

11. Technological regulations manufacturing of brick and stone of ceramic plastic molding TR 1–2016. *OAO “Obol’skiy keramicheskiy zavod”* [JSC “Obolsky ceramic plant”]. Obol, 2016. 50 p. (In Russian).
12. Platonov A. P., Trutniov A. A., Kauchur S. G., Kauchur A. S., Manak P. I. *Keramicheskaya massa dlya proizvodstva stroitel’nogo kirpicha* [Ceramic weight for production of a structural brick]. Patent RB, no. 18790, 2014.
13. Levitskiy I. A., Klimosh Yu. A. Structurization is dense caked ceramics of household purpose. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2005, no. 6, pp. 32–36 (In Russian).
14. Pavlov V. F. *Fiziko-khimicheskiye osnovy obzhiga izdeliy stroitel’noy keramiki* [Physical and chemical bases of roasting of products of structural ceramics], Moscow, Stroyizdat Publ., 1977, 240 p.
15. Kanygina O. N., Chetverikova A. G., Lazarev D. A., Sal’nikova E. V. High-temperature phase changes in ferriferous clays. *Vestnik OGU* [Bulletin OGU], 2010, no. 6, pp.113–118 (In Russian).
16. Platonov A. P., Hrachanikau A. V., Kauchur A. S., Kauchur S. G., Manak P. I. Manufactures of a ceramic brick with use of the industrial wastes. *Vestnik Vitebskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta* [Vestnik of Vitebsk state technological university], 2015, no. 28, pp. 128–134 (In Russian).
17. STB 1160–99. Brick and stones ceramic. Technical specifications. Minsk, Ministerstvo arkhitektury i stroitel’sva Respubliki Belarus’ Publ., 1999. 47 p. (In Russian).
18. GOST 30108–94. Materials and products structural. Determination of specific efficient activity of natural radionuclides. Moscow, Standartinform Publ., 2007. 11 p. (In Russian).

Информация об авторах

Ковчур Андрей Сергеевич – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии и оборудования машиностроительного производства. Витебский государственный технологический университет (210035, г. Витебск, пр. Московский, 72, Республика Беларусь). E-mail: askovch@tut.by

Гречаников Александр Викторович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры экологии и химических технологий. Витебский государственный технологический университет (210035, г. Витебск, пр. Московский, 72, Республика Беларусь). E-mail: grec_alex@rambler.ru

Ковчур Сергей Григорьевич – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры экологии и химических технологий. Витебский государственный технологический университет. (210035, г. Витебск, пр. Московский, 72, Республика Беларусь). E-mail: askovch@tut.by

Тимонов Иван Афанасьевич – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры экологии и химических технологий. Витебский государственный технологический университет (210035, г. Витебск, пр. Московский, 72, Республика Беларусь). E-mail: timonov1@mail.ru

Потоцкий Василий Николаевич, – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры экологии и химических технологий. Витебский государственный технологический университет (210035, г. Витебск, пр. Московский, 72, Республика Беларусь).

Information about authors

Kauchur Andrey Syarheevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Technology and Inventory of Machine-building Production. Vitebsk State Technological University (72, Moskovsky Ave., 210035, Vitebsk, Republic of Belarus). E-mail: askovch@tut.by

Hrachanikau Alyaksandr Viktaravich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Ecology and Engineering Chemistries. Vitebsk State Technological University. (72, Moskovsky Ave., 210035, Vitebsk, Republic of Belarus). E-mail: grec_alex@rambler.ru

Kauchur Syarhey Ryhoravich – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Ecology and Engineering Chemistries. Vitebsk State Technological University (72, Moskovsky Ave., 210035, Vitebsk, Republic of Belarus). E-mail: askovch@tut.by

Tsimanov Ivan Afanas’yevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Ecology and Engineering Chemistries. Vitebsk State Technological University (72, Moskovsky Ave., 210035, Vitebsk, Republic of Belarus). E-mail: timonov1@mail.ru

Patotski Vasil’ Mikalaevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Ecology and Engineering Chemistries. Vitebsk State Technological University (72, Moskovsky Ave., 210035, Vitebsk, Republic of Belarus).

Поступила 23.03.2018

БИОТЕХНОЛОГИИ

УДК 628.356+574.64

А. В. Игнатенко

Белорусский государственный технологический университет

БИОТЕСТИРОВАНИЕ ТОКСИЧНОСТИ ВОДНЫХ СРЕД МЕТОДОМ РЕДУКТАЗНОЙ ПРОБЫ

В работе рассмотрена возможность использования редуктазной пробы (РП) для биотестирования токсичности водных сред. В качестве тест-объектов служила естественная микрофлора сточных вод, микроорганизмы активного ила (АИ), а также тест-культуры бактерий *E. coli* и *B. subtilis*.

Редуктазную активность клеток оценивали путем визуального контроля времени обесцвечивания красителя метиленового синего (МС), а также определяя скорость обесцвечивания красителя на длине волны 660 нм в оптическом варианте РП (ОРП).

Сравнение результатов РП для разных тест-объектов показало, что использование тест-культур бактерий дает более воспроизводимые показания и высокую чувствительность к токсичным веществам, чем естественная микрофлора сточных вод.

Отмечена связь между временем обесцвечивания МС в РП и скоростью данного процесса, позволяющая устранить недостатки визуальной РП и сократить длительность анализа токсичности среды до 10 мин в ОРП.

Показано, что зависимость индекса токсичности водной среды от концентрации антибиотика тилозина и ионов Cd^{2+} описывается уравнением Хилла. Результаты оценки токсичности ионов Cd^{2+} для клеток *B. subtilis* по данным ОРП хорошо коррелируют с методом биокалориметрии.

Ключевые слова: антибиотик тилозин, ионы кадмия, токсичность, биотестирование, тест-культуры бактерий, редуктазная проба, метиленовый синий, время и скорость обесцвечивания, индекс токсичности, сточные воды.

A. V. Ignatenko

Belarusian State Technological University

BIOTESTING OF WATER MEDIA TOXICITY BY METHOD OF REDUCTASE PROBE

It was described the opportunity to use a reductase probe (RP) for biotesting toxicity of water media. As test-objects it was served natural microorganisms of waste water, microorganisms of active sludge and bacterial test-cultures *E. coli* and *B. subtilis*.

Reductase activity of cells estimated by visual testing of time discolouring of methylene blue dye (MB), and velocity of dye discolouring at length wave 660 nm in optic variant of RP (ORP).

Comparison of different test-objects in RP showed that usage of bacterial test-cultures gives more reliable results and more sensitive to toxic substances.

It was established a connection between velocity and time of MB discolouring that let it possible to eliminate disadvantages of RP and decrease a time of analyses of toxicity till 10 min in ORP.

It was shown that dependence of toxicity index of water media from concentration of antibiotic tylosin and Cd^{2+} ions is described by Hill equation. Results of Cd^{2+} toxicity testing received on ORP data for cells of *B. subtilis* well correlate with biocalorimetric method.

Key words: tylosin antibiotic, cadmium ions, toxicity, biotesting, bacterial test-cultures, reductase probe, methylene blue, time and velocity of discolouring, toxicity index, motility, waste waters.

Введение. Быстрое и эффективное обнаружение ингибирующих и токсичных веществ в водных и биологических средах, сельскохозяйственном сырье и пищевых продуктах является одной из актуальных задач для медицины, пищевых и

перерабатывающих предприятий, работы очистных сооружений и охраны окружающей среды.

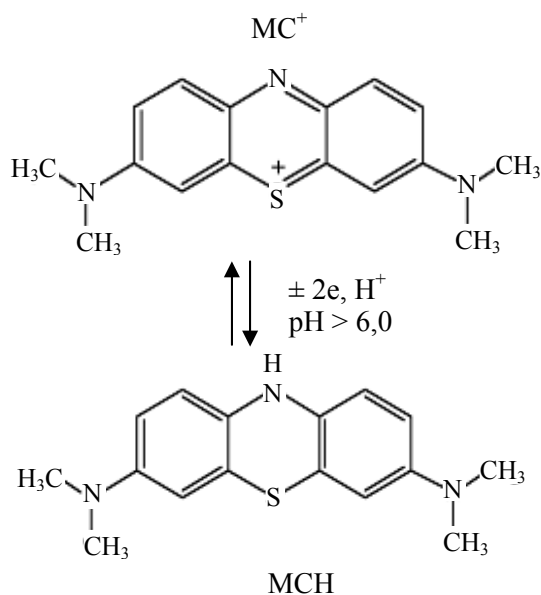
Биотестирование рассматривается как простой и эффективный способ обнаружения опасных веществ в водных средах. Одной из разно-

видностей метода биотестирования является редуцтазная проба (РП). Она основана на способности дегидрогеназ живых клеток быстро восстанавливать окисленную форму редокс-красителя, а также на визуальном наблюдении за его обесцвечиванием или изменением цвета. Дегидрогеназы высокочувствительны к действию ингибирующих и токсичных веществ, и их повреждение приводит к нарушению окислительно-восстановительных процессов и гибели клеток.

Благодаря простоте, а также отсутствию необходимости в средствах измерений РП нашла широкое применение в биологии и медицине для анализа жизнеспособности и активности клеток, а также используется для оценки санитарно-гигиенических условий производства, ускоренного определения общей бактериальной загрязненности молока и обнаружения в нем ингибирующих веществ [1, 2].

В качестве редокс-веществ в РП используются метиленовый синий (МС), резазурин, тетразолиевый синий и другие красители. МС является одним из наиболее распространенных и часто используемых редокс-веществ. Он относится к классу фенотиазиновых красителей и применяется в медицине как антимикробное средство и для лечения целого ряда заболеваний [3].

Молекулы МС способны принимать и отдавать электроны и протоны, переходя в различные промежуточные формы, каждая из которых отличается своими спектральными свойствами. Под действием O_2 воздуха, растворенного в водных средах, МС окисляется и находится преимущественно в форме катион-радикала MC^+ , имеющего максимум полосы поглощения при 660 нм [4].



В восстановительной среде MC^+ превращается в бесцветную лейкоформу (MCH).

В присутствии клеток, обладающих дегидрогеназной активностью, восстановление MC^+ тем быстрее, чем больше живых микроорганизмов и выше их активность. Механизм данного процесса остается до конца не изученным. Предполагается, что из-за наличия заряда и относительно большого размера молекулы окисленная форма MC^+ не попадает в живые клетки бактерий, и восстановление красителя протекает на поверхности бактоплазматической мембраны или в периплазматическом пространстве клеток.

Для неживых микроорганизмов МС проникает в клетки и окрашивает их в синий цвет, что используется для быстрой оценки жизнеспособности и гибели клеток.

В условиях отсутствия ингибирующих и токсичных веществ скорость обесцвечивания МС коррелирует с общим содержанием живых микроорганизмов в среде. Это легло в основу контроля санитарно-гигиенических условий производства молока и определения его сортности по времени визуальной оценки обесцвечивания редокс-красителя.

РП позволяет определять высококачественное молоко, содержащее 10^5 кл/мл, с помощью МС за 5 ч, а несортное молоко с содержанием $4 \cdot 10^6$ кл/мл и более в течение 0,5 ч.

Для сокращения длительности РП вместо МС было предложено использовать резазурин, имеющий более высокий окислительно-восстановительный потенциал и позволяющий определять высокое качество молока в течение 1,5 ч [2].

Среди недостатков РП наряду с субъективностью контроля конечного времени обесцвечивания красителя установлена ее сильная зависимость от условий внешней среды, видового состава микроорганизмов, а также присутствия ингибирующих и биоцидных веществ, что снижает корреляцию между общим содержанием клеток и временем обесцвечивания редокс-красителя.

Сравнение показаний численности микроорганизмов, найденных методами посева, РП и биокалориметрии, в условиях загрязнения молока ксенобиотиками показало, что коэффициент корреляции между ними изменяется от 0,93 до 0,50. Метод РП с резазурином уступал биокалориметрии по длительности анализа и чувствительности к пенициллину, окситетрациклину, перекиси водорода [5, 6].

Для расширения возможности использования РП был предложен вариант ОРП, основанный на двух длинах волн наблюдений при 660 нм и 730 нм для одновременной оценки редуцтазной и ростовой активности микроорганизмов [7]. Данный метод был использован для наблюдения развития микроорганизмов как в свободном, так и иммобилизованном состоянии, а также для изучения влияния биоцидных веществ на микроорганизмы в составе биопленок [8].

Метод ОРП позволил выявлять живые клетки, потерявшие способность размножаться, подбирать биоцидные вещества и оценивать эффективность их действия на микроорганизмы в водной среде и в составе биопленок.

Р. Варат с сотрудниками [9] был разработан оптико-редуктазный тест с МС (МСРТ) для оценки общего содержания активных бактерий. Дальнейшим развитием метода МСРТ было его использование для определения антибиотиков и витаминов в жидких средах [10].

В работах [11, 12] предложены метод и устройство для контроля скорости обесцвечивания МС микроорганизмами активного ила (АИ) и проведены исследования, показавшие перспективность использования оптического варианта РП для анализа состояния АИ и оценки качества очистки сточных вод (СВ).

Вместе с тем остается нерешенным вопрос о влиянии токсичных веществ на показания РП. Особенностью СВ, как объекта исследования, является их высокая загрязненность естественной микрофлорой, взвешенными веществами, которые способны адсорбировать редокс-красители и влиять на показания РП, а также присутствие в СВ широкого спектра ингибирующих и токсичных веществ.

В случае действия токсичных веществ клетки тест-культуры погибают и на процесс обесцвечивания красителя накладывается процесс гибели клеток, что влияет на показания РП.

Основная часть. Целью данной работы было обоснование возможности использования редуктазной пробы с МС для биотестирования токсичности водных сред.

В качестве объектов для биотестирования методом РП служили сточные воды Минской очистной станции, взятые после первичного отстаивания; микроорганизмы АИ, отобранного в первой секции аэротенка, а также суточные тест-культуры клеток *E. coli* F52, *B. subtilis* 162 из коллекции кафедр биотехнологии и биоэкологии, обладающие высокой редуктазной активностью.

В работе использовали редокс-краситель МС (реахим, РБ) в концентрации 0,01%. В качестве токсичных веществ для тест-культур микроорганизмов служили растворы антибиотика тилозина тартрата (УП «Минский завод ветеринарных препаратов», РБ) и соль $CdCl_2$ (х. ч.), которые добавляли в концентрациях 0,001–10 мкг/мл.

Взвешенные частицы сточных вод удаляли фильтрованием через бумажный фильтр. Фильтрат использовали для оценки редуктазной активности естественной микрофлоры СВ. Далее его пропускали через микропористые капроновые мембраны (Хику Калур, Эстония) с диаметром пор 0,2 мкм для устранения влияния естественной микрофлоры.

Затем к образцам СВ с удаленной микрофлорой добавляли микроорганизмы АИ или суточные тест-культуры бактерий и анализировали показания редуктазной пробы. Все измерения проводили при $pH 7,0 \pm 0,1$ и $(30 \pm 1)^\circ C$.

Для устранения влияния численности микроорганизмов на результаты биотестирования в различных вариантах предварительно выравнивали тепловыделение клеток разведением в фосфатном буфере. Мощност тепловыделения микроорганизмов регистрировали на микрокалориметре МКМ-Ц [13].

В методе РП использовали естественную микрофлору СВ, АИ или чистые культуры бактерий в ПБ при соотношении СВ : МС : клетки, равном 8 : 1 : 1. Контрольную пробу готовили, используя вместо СВ фосфатный буфер. Пробирки закрывали пробками, ставили на водяную баню и регистрировали время, а также скорость обесцвечивания МС по изменению доли окисленной формы красителя (y):

$$y = (D_t / D_0)_{660}, \quad (1)$$

где D_0 , D_t оптическая плотность MC^+ в начальный и текущий момент времени в максимуме полосы поглощения красителя при 660 нм. Оптическую плотность растворов регистрировали в закрытых термостатированных кюветах на спектрофотометре СФ-26.

Влияние токсичных веществ на показания РП оценивали по скорости обесцвечивания красителя МС в контрольной пробе и в присутствии токсичных веществ.

$$V = dy / dt. \quad (2)$$

Индекс токсичности водных сред определяли с помощью РП по формуле

$$T_1 = (t - t_k) / t \cdot 100\%, \quad (3)$$

где t , t_k – время обесцвечивания МС в присутствии токсичных веществ и в контрольной пробе.

В оптическом варианте РП (ОРП) индекс токсичности находили по формуле

$$T_2 = (V_k - V) / V_k \cdot 100\%, \quad (4)$$

где V_k , V – показатели скорости обесцвечивания красителя MC^+ в контрольной пробе и в пробе с токсичными веществами.

Для контроля результатов ОРП их сравнивали с показателем T_3 :

$$T_3 = (P_k - P) / P_k \cdot 100\%, \quad (5)$$

где P_k , P – тепловыделение клеток в образцах без токсичных веществ и с ними, определенное методом биокалориметрии [13].

Полученные данные обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

Результаты РП зависят от содержания микроорганизмов в водной среде (рис. 1). Как показано на рис. 1, время обесцвечивания красителя МС увеличивается с уменьшением численности живых клеток.

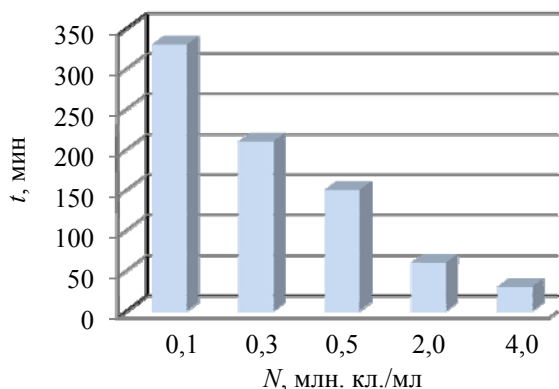


Рис. 1. Время обесцвечивания красителя МС в зависимости от концентрации клеток *E. coli*

Это следует учитывать при работе с ксенобиотиками, вызывающими гибель микроорганизмов.

Кроме того, в условиях увеличения длительности измерений возможно влияние размножения клеток на показания РП. В этой связи для сокращения времени анализа содержание бактерий подбирали в диапазоне 10^6 – 10^8 кл/мл и поддерживали на постоянном уровне за счет использования минимальной питательной среды, полученной разведением ПБ (1 : 10). Контроль за изменением численности микроорганизмов проводили по показателю светорассеивания клеток D_{730} .

Для обнаружения токсичных веществ в СВ с помощью РП можно использовать как естественную микрофлору СВ, АИ, так и тест-культуры отобранных микроорганизмов. На рис. 2 приведены результаты анализа времени обесцвечивания МС⁺ в изученных вариантах.

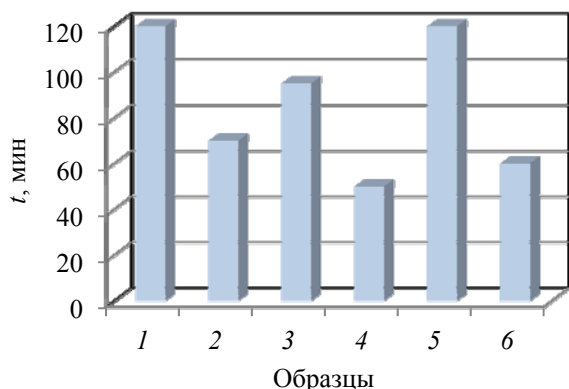


Рис. 2. Время обесцвечивания красителя МС в образцах СВ с добавкой Cd^{2+} (0,1 мкг/мл): 1, 2 – естественная микрофлора в СВ и ПБ; 3, 4 – АИ в СВ и ПБ; 5, 6 – *B. subtilis* в СВ и ПБ

При сравнении контрольных образцов в ПБ (рис. 2, 2, 4, 6) видно, что редуцтанная активность АИ выше, чем микрофлоры СВ и тест-культуры. Это может быть связано с разным видовым составом клеток и адсорбцией МС на флоккулах АИ.

При сопоставлении показаний биотестирования СВ (рис. 2, 1, 3, 5) индекс токсичности (T_1), по данным РП, составил для естественной микрофлоры – 44,0%, для АИ – 47,3%, для тест-культуры *B. subtilis* – 53,8%. В условиях одинакового тепловыделения образцов наблюдаемая разбежка показаний РП может быть связана с разными сорбционными свойствами и чувствительностью клеток к загрязняющим веществам.

Непостоянство видового состава микроорганизмов СВ, АИ, а также возможность их адаптации к токсичным веществам указывают на целесообразность использования тест-культур бактерий.

Оценка времени обесцвечивания красителя в РП имеет ряд недостатков, связанных с увеличением длительности анализа с ростом содержания токсичных веществ (рис. 3), субъективностью контроля конечной точки обесцвечивания.

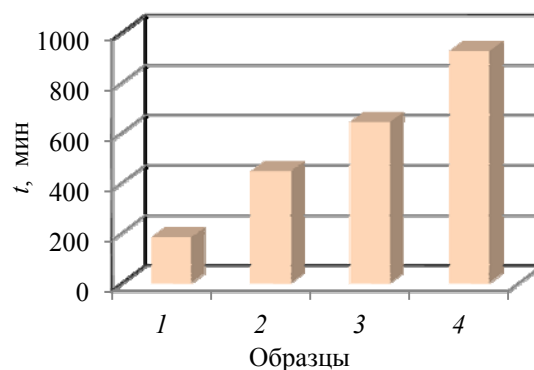


Рис. 3. Время обесцвечивания образцов сточных вод с Cd^{2+} : 1 – контроль; 2 – 10^{-7} М; 3 – 10^{-6} М; 4 – 10^{-5} М

Вместе с тем величина, обратная времени обесцвечивания МС ($1/t$), зависит от N линейно (рис. 4) в диапазоне 10^5 – 10^7 кл/мл.

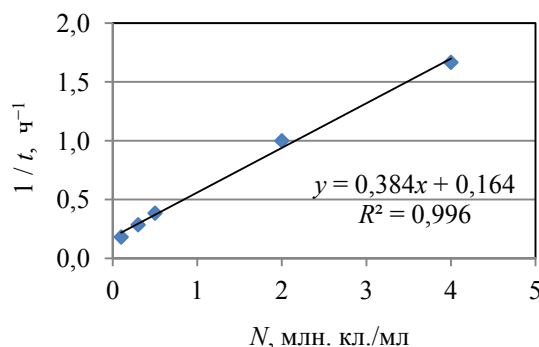


Рис. 4. Зависимость показателя скорости обесцвечивания МС от концентрации клеток *E. coli* при обесцвечивании редокс-красителя МС

Тангенс угла наклона данной зависимости характеризует эффективную константу скорости (k) обесцвечивания MC^+ :

$$k = k_0 \cdot N, \quad (6)$$

где k_0 – удельная константа скорости обесцвечивания MC^+ ; N – концентрация микроорганизмов.

Достоинством использования скорости вместо времени обесцвечивания красителя является сокращение длительности РП, особенно в условиях действия токсикантов, вызывающих гибель клеток и увеличивающих время анализа (рис. 3).

На рис. 5 приведена кинетика обесцвечивания MC^+ в методе ОРП в присутствии ионов Cd^{2+} .

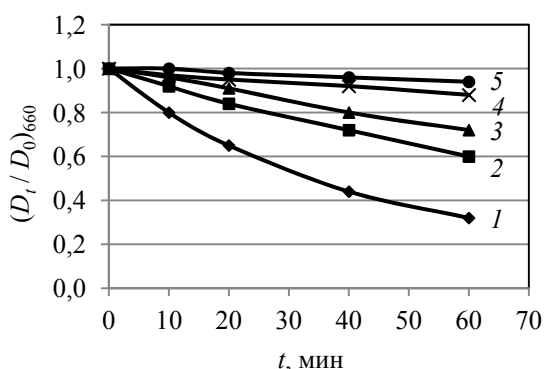


Рис. 5. Кинетика обесцвечивания MC^+ в присутствии Cd^{2+} :
1 – контроль; 2 – 0,1 мкг/мл; 3 – 1,0 мкг/мл;
4 – 5,0 мкг/мл; 5 – 10,0 мкг/мл

Кинетика обесцвечивания красителя в отсутствие токсичных веществ (рис. 5, 1) показывает, что изменение концентрации MC^+ описывается уравнением первого порядка:

$$C = C_0 \cdot \exp(-k \cdot t), \quad (7)$$

где C_0 , C – начальная и текущая концентрации MC^+ ; k – эффективная константа скорости обесцвечивания MC^+ .

Величина k может быть найдена из кинетической зависимости (7) при ее преобразовании в полупологарифмических координатах $\ln C$ от t .

Данная величина связана с временем обесцвечивания красителя – t_0 , при котором $C = A$ (визуальный порог обнаружения синего цвета)

$$k = \ln A / t_0. \quad (8)$$

На рис. 6 приведена зависимость относительной скорости обесцвечивания MC^+ от логарифма концентрации ионов Cd^{2+} для клеток *B. subtilis*.

Зависимость носит сигмоидный характер и может быть описана уравнением Хилла [14]:

$$V = V_m \cdot \frac{(C / C_{0,5})^h}{(1 + (C / C_{0,5})^h)}, \quad (9)$$

где V , V_m – скорости обесцвечивания MC в образце и контроле; C_t – концентрация токсичных веществ; $C_{0,5}$ – концентрация токсиканта, при которой $V = V_m / 2$; h – коэффициент Хилла.

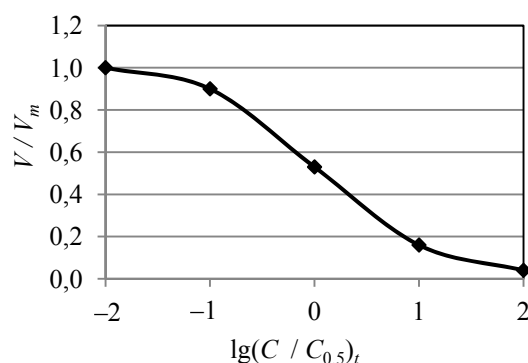


Рис. 6. Изменение относительной величины скорости обесцвечивания MC клетками *B. subtilis* от логарифма концентрации Cd^{2+}

На рис. 7 приведены зависимости изменения индексов токсичности T_1 , T_2 , T_3 от $\lg C_t$ тилозина и ионов Cd^{2+} для клеток *B. subtilis*, полученные методом ОРП и биокалориметрии.

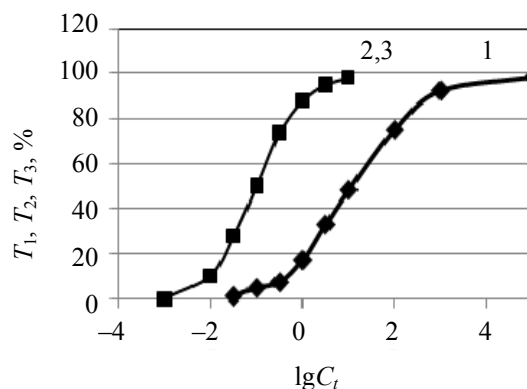


Рис. 7. Изменение индексов токсичности T_1 , T_2 , T_3 от $\lg C_t$ веществ (мкг/мл) для клеток *B. subtilis*:
1 – тилозин; 2, 3 – Cd^{2+} , $t = 10$ мин

Обработка полученных результатов с использованием уравнения Хилла дала следующие показатели токсичности, приведенные в таблице.

Показатели токсичности веществ для *B. subtilis*, полученные методами ОРП и биокалориметрии

Вещество	Методы контроля	Показатели токсичности веществ			
		h	$C_{0,5}$, мкг/мл	$C_{0,1}$, мкг/мл	ПДК, мкг/мл
Тилозин	ОРП	0,67	14,0	0,31	1,0
Cd^{2+}	ОРП	0,95	0,12	0,01	5,0
Cd^{2+}	Биокалориметрия	0,93	0,11	0,01	

Из таблицы следует, что чем больше величина h и меньше показатели $C_{0,5}$, $C_{0,1}$, тем токсичнее вещество.

Тест-культура *B. subtilis* проявляет большую чувствительность к ионам Cd^{2+} , чем к антибиотиком тилозину.

Метод ОРП позволяет регистрировать присутствие тилозина и ионов кадмия в водных средах в концентрациях ниже уровня их ПДК.

Показатели токсичности для Cd^{2+} , найденные методами ОРП и биокалориметрии, практически совпадают.

Заключение. В результате проведенной работы показано, что присутствие токсичных веществ в водных средах существенно влияет на показания РП и необратимо снижает редуктазную активность клеток.

Метод РП может быть использован для обнаружения токсичных веществ в водных средах как с помощью естественной микрофлоры, так и с помощью тест-культур бактерий. Однако АИ и естественная микрофлора СВ адаптированы к загрязнителям, а также имеют непостоянный состав микроорганизмов, влияющий на стабильность показаний РП, поэтому целесообразнее использовать тест-культуры клеток.

Для определения ингибирующих и токсичных веществ в СВ могут применяться визуальный и оптический варианты редуктазной пробы.

Время обесцвечивания МС – недостаточно удобный показатель для обнаружения присут-

ствия токсичных веществ из-за увеличивающейся длительности анализа с ростом содержания ксенобиотиков в водных средах.

В работе рассмотрен способ оценки токсичности водных сред с помощью оптического варианта РП. Он основан на регистрации скорости обесцвечивания красителя МС, наблюдаемой при 660 нм и контроле за изменением численности жизнеспособных клеток при 730 нм.

Показано, что уровень токсичности СВ может быть определен по формулам (3)–(5).

Скорость обесцвечивания МС в присутствии токсичных веществ в водных средах хорошо описывается уравнением Хилла.

Метод ОРП позволяет регистрировать в течение 10 мин присутствие антибиотика тилозина и ионов кадмия в водных средах в концентрациях ниже уровня их ПДК.

Результаты ОРП с тест-культурой *B. subtilis* хорошо коррелируют с данными оценки токсичности ионов Cd^{2+} , полученными методом биокалориметрии.

Использование метода ОРП для оценки токсичности водных сред имеет ряд преимуществ перед другими методами анализа. К их числу относятся: экспрессность, низкая трудоемкость измерений, достаточно высокая чувствительность и производительность анализа, что позволяет использовать данный метод для контроля токсичности и детоксикации сточных вод на очистных сооружениях.

Литература

1. Молоко. Методы определения ингибирующих веществ: ГОСТ 23454-2016. Введ. 01.09.2017. М.: Стандартинформ, 2016. 15 с.
2. Молоко и молочные продукты. Методы микробиологического анализа: ГОСТ 9225-84. Введ. 01.01.86. М.: Стандартинформ, 2009. 16 с.
3. Oz M., Lorke D. E., Hasan M., Petrolanu G. A. Cellular and molecular actions of methylene blue in the nervous system // *Medical Research Review*. 2011. Vol. 31, no 1. P. 93–117.
4. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967. 616 с.
5. Игнатенко А. В. Микрокалориметрическое исследование влияния ингибирующих веществ на молочнокислые бактерии // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ*. 2000. Вып. VIII. С. 238–243.
6. Игнатенко А. В. Экспресс-определение общего количества микроорганизмов в молоке и молочных продуктах // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ*, 2002. Вып. X. С. 15–17.
7. Михайчик Н. И., Игнатенко А. В. Анализ влияния ксенобиотиков на ростовую и биохимическую активность клеток бактерий // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ*, 2007. Вып. XV. С. 216–220.
8. Игнатенко А. В. Изучение образования биопленок бактерий и оценка их устойчивости к биоцидам // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ*. 2008. Вып. XVI. С. 173–176.
9. Bapat P., Nandy S. K., Wangikar P. Venkatesh K. V. Quantification of metabolically active biomass using Methylene Blue dye Reduction Test (MBRT): Measurement of CFU in about 200 s. // *J. Microbiol. Methods*. 2006. Vol. 65, no 1. P. 107–116.
10. Nandy S. K., Venkatesh K. V. Application of methylene blue dye reduction test (MBRT) to determine growth and death rates of microorganisms // *African j. of Microbiol. Research*. 2010. Vol. 4, no 1. P. 61–70.
11. Разработка нового метода оценки ферментативной окислительной способности активного ила / П. А. Тупин [и др.] // *Известия вузов. Лесной журнал*. 2010. № 3. С. 119–124.

12. Определение окислительной способности микроорганизмов биоплёнки активного ила очистных сооружений / Д. Г. Чухчин [и др.] // Биотехнологии в химико-лесном комплексе. 2014. С. 329–333.
13. Игнатенко А. В., Гриц Н. В. Микробиологические, органолептические и визуальные методы контроля качества пищевых товаров. Микрокалориметрия. Лабораторный практикум. Минск: БГТУ, 2003. 114 с.
14. Корниш-Боуден Э. Основы ферментативной кинетики. М.: Мир, 1979. 277 с.

References

1. GOST 23454. Milk. Methods for determination of the inhibitors. Moscow, Standartinform Publ., 2016. 15 p. (In Russian).
2. GOST 9225. Milk and milk products. Methods of microbiological analysis. Moscow, Standartinform Publ., 2009. 16 p. (In Russian).
3. Oz M., Lorke D. E., Hasan M., Petrolanu G. A. Cellular and molecular actions of methylene blue in the nervous system. *Medical Research Review*, 2011, vol. 31, no 1, pp. 93–117.
4. Terenin A. N. *Fotonika molekul krasiteley* [Photonics of dyes molecules]. Leningrad, Nauka Publ., 1967. 616 p.
5. Ignatenko A. V. Microcalorimetric study of the effect of inhibiting substances on lactic acid bacteria // *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry and Technology of Organic Substances, 2000, issue VIII, pp. 238–243 (In Russian).
6. Ignatenko A. V. Express determination of the total number of microorganisms in milk and dairy products // *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry and Technology of Organic Substances, 2002, issue X, pp. 15–17 (In Russian).
7. Michaychik N. I., Ignatenko A. V. Analysis of the effect of xenobiotics on the growth and biochemical activity of bacterial cells // *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry and Technology of Organic Substances, 2007, issue XV, pp. 216–220 (In Russian).
8. Ignatenko A. V. Study of bacterial biofilms formation and assessing of their resistance to biocides // *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry and Technology of Organic Substances, 2008, issue XVI, pp. 173–176 (In Russian).
9. Bapat P., Nandy S. K., Wangikar P., Venkatesh K. V. Quantification of metabolically active biomass using Methylene Blue dye Reduction Test (MBRT): Measurement of CFU in about 200 s. *Journal of Microbiological Methods*, 2006, vol. 65, no 1, pp. 107–116.
10. Nandy S. K., Venkatesh K. V. Application of methylene blue dye reduction test (MBRT) to determine growth and death rates of microorganisms. *African journal of Microbiological Research*, 2010, vol. 4, no 1, pp. 61–70.
11. Tupin P. A., Chukhnin D. G., Novozhilov Ye. V., Sokolov O. M. Development of a new method for assessing the enzymatic oxidative ability of activated sludge. *Izvestiya vyzov. Lesnoy zhurnal* [News universities. Forest journal], 2010, no 3, pp. 119–124 (In Russian).
12. Chukhchin D. G., Churkina Yu. V., Rudakova V. A., Varakin Ye. A., Khalina Ye. V. Determination of the oxidizing ability of microorganisms in the biofilm of activated sludge of treatment facilities. *Biotehnologii v khimiko-lesnom komplekse* [Biotechnology in the chemical-forest complex], 2014, pp. 329–333 (In Russian).
13. Ignatenko A. V., Grits N. V. *Mikrobiologicheskiye, organolepticheskiye i vizual'nyye metody kontrolya kachestva pishchevych tovarov. Mikrokalorimetriya. Laboratornyy praktikum* [Microbiological, organoleptic and visual methods of foodstuffs quality control. Microcalorimetry. Laboratory manual]. Minsk, BGTU Publ., 2003. 114 p.
14. Kornish-Bouden E. *Osnovy fermentativnoy kinetiki* [Bases of enzymatic kinetics]. Moscow, Mir Publ., 1979. 277 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 26.03.2018

УДК 573.6:579.66:632.954

О. С. Игнатовец, Е. В. Феськова, Т. И. Ахрамович, В. Н. Леонтьев
Белорусский государственный технологический университет

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОБНОЙ ДЕГРАДАЦИИ 2,4-Д И ПЕСТИЦИДОВ ГРУППЫ СУЛЬФОНИЛМОЧЕВИНЫ В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Для увеличения урожайности сельскохозяйственных культур путем уничтожения сорных растений используются гербициды, которые по объемам применения являются серьезными источниками загрязнения окружающей среды. Производство и применение пестицидов влияет на состояние среды и представляет потенциальную опасность для здоровья населения. Огромная роль в деградации циркулирующих в окружающей среде ксенобиотиков принадлежит почвенным бактериям. Целенаправленное их использование позволяет осуществить ремедиацию природных объектов без образования продуктов вторичного загрязнения. Поэтому современный этап исследований микробиологической деструкции ксенобиотиков характеризуется выраженным интересом к изучению физиологических, биохимических и генетических особенностей штаммов-деструкторов, анализу путей биотрансформации указанных соединений. В настоящее время одними из наиболее широко применяемых гербицидов являются химические соединения на основе сульфонилмочевины, а также 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты (2,4-Д). В настоящей работе показана возможность использования бактерий-деструкторов для деградации остаточных количеств пестицидов в объектах окружающей среды. Особое внимание уделено механизмам биотрансформации указанных ксенобиотиков, а также изучению кинетических параметров процесса деградации пестицидов в модельных системах. Разработана методика определения химических соединений на основе сульфонилмочевины и 2,4-Д при их совместном применении.

Ключевые слова: пестициды, 2,4-Д, трибенурон-метил, метсульфурон-метил, бактерии-деструкторы, биodeградация, ферменты, интермедиаты, ВЭЖХ-МС.

O. S. Ignatovets, A. Feskova, T. I. Akhramovich, V. N. Leontiev
Belarusian State Technological University

STUDY OF MICROBIAL DEGRADATION OF 2,4-D AND PESTICIDES OF SULFONYLUREA GROUP IN MODEL SYSTEMS

To increase the yield of crops by destroying weeds, herbicides are used, which are the serious sources of environmental pollution. Production and use of pesticides affect the state of the environment and poses a potential hazard to public health. A huge role belongs to the soil bacteria in the xenobiotics degradation than are circulating in the environment. Purposeful use of this bacteria makes it possible to carry out the remediation of natural objects without the formation of secondary pollution products. Therefore, the modern stage of studies of microbiological xenobiotics destruction is characterized by a pronounced interest in studying of the physiological, biochemical and genetic characteristics of the destructor strains, analyzing the pathways of biotransformation of these compounds. Currently, one of the most widely used herbicides are chemical compounds based on sulfonylurea, and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). In this paper, the possibility of using of the bacterium-destructors for the degradation of residual amounts of pesticides in environmental objects is demonstrated. The particular attention is paid to the mechanisms of biotransformation of these xenobiotics, as well as to the study of the kinetic parameters of the process of the pesticides degradation in model systems. The method for the determination of chemical compounds based on sulfonylurea and 2,4-D when they are used together has been developed.

Key words: pesticides, 2,4-D, tribenuron-methyl, methsulfuron-methyl, bacteria-destructors, biodegradation, enzymes, intermediates, HPLC-MS.

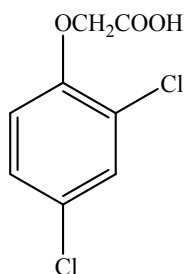
Введение. Базовым этапом разработки технологий ремедиации почв от ксенобиотиков является поиск и выделение микроорганизмов, способных использовать их в качестве источника углерода. Галогенароматические соединения широко применяются в сельском хозяйстве в качестве пестицидов различного действия и являются серьезным источником загрязнения

окружающей среды. В настоящее время существует несколько приемов получения бактерий-деструкторов галогенароматических соединений, среди которых наиболее распространены способ накопительной культуры и генетические *in vitro* и *in vivo*.

Почти все известные бактерии-деструкторы хлорированных фенолов выделены способом

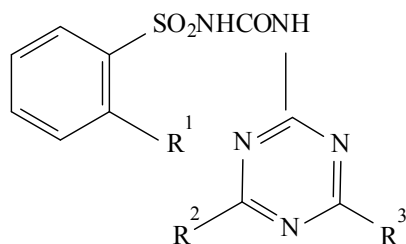
накопительных культур из окультуренных почв, сточных вод и активного ила. В реальных природных условиях объекты окружающей среды подвергаются загрязнению смесью ксенобиотиков. Деградация отдельных компонентов этих смесей может ингибироваться присутствием других компонентов. Это приводит к накоплению токсикантов в среде. Поэтому с практической точки зрения для очистки природных объектов наиболее рационально использование штаммов микроорганизмов, способных усваивать смесь токсикантов [1–3].

Гербициды на основе хлорфеноксиалканкарбоновых кислот (ФКК) интенсивно применяются при уничтожении сорняков. Среди гербицидов этой группы широко применяются препараты натриевой и аммонийной солей, а так же 2,4-Д [4]:



2,4-Д – хлорорганическое соединение, используется как гербицид и регулятор роста растений, входит в состав более 1500 гербицидов. 2,4-Д рекомендуется для контроля широколиственных сорняков при выращивании злаковых культур, обработке газонов и пастбищ [5]. Отметим, что норма внесения гербицида составляет обычно в среднем 1 кг/га в расчете на активное начало, а на сорную растительность попадает не более 5% от этого количества. Остаточное количество гербицида подвергается воздействию абиотических и биотических факторов, основным из которых является деятельность почвенной микробиоты.

В последнее время широкое распространение приобрели гербициды ряда сульфонилмочевины. Общая формула этих соединений:



где R^1 – ароматический и иные радикалы; R^2 , R^3 – различные заместители. Зачастую, после многократного применения разных гербицидов,

в объектах окружающей среды создается ситуация, когда приходится говорить об остаточных количествах не одного ксенобиотика, а нескольких. В связи с тем что вышеуказанные гербициды по масштабам потребления превосходят остальные химические средства защиты растений, нами была поставлена цель изучить возможность применения почвенных бактерий-деструкторов для создания биопрепаратов, способных осуществлять ремедиацию почв при комплексном загрязнении 2,4-Д и пестицидами группы сульфонилмочевины.

Основная часть. Объектами исследования в данной экспериментальной работе являлись почвенные микроорганизмы-деструкторы пестицидов на основе 2,4-Д кислот и производных сульфонилмочевины (трибенурон-метил и метсульфурон-метил). Ранее нами были выделены 8 штаммов бактерий, способных осуществлять деградацию указанных ксенобиотиков при их совместном применении в почвах [6]. Из литературных данных известно, что бактерии родов *Achromobacter* sp., *Aeromonas* sp., *Bacillus* sp., *Pseudomonas* sp., *Rhodococcus* sp., *Sphingomonas* sp., *Streptomyces* sp. способны использовать 2,4-Д в качестве единственного источника углерода, а бактерии родов *Bacillus* sp. и *Pseudomonas* sp. – пестициды на основе сульфонилмочевины.

Используя данные для идентификации, выделенные микроорганизмы охарактеризовали до рода по морфологическим и физиолого-биохимическим признакам: форма клеток, подвижность, окраска по методу Грама, оксидазная и каталазная активности, способность формировать гранулы поли- β -оксимасляной кислоты и наличие эндоспор. Культурально-морфологическая и физиолого-биохимическая характеристика выделенных бактерий позволила установить, что они являются представителями родов *Pseudomonas* sp. Д2, Д3, Д5 Д6, Д8, *Bacillus* sp. Д1, Д4, Д7. Наиболее активный рост на среде указанными пестицидами демонстрировал штамм Д8, который обладал следующими характеристиками: прямые подвижные короткие палочки, грамотрицательные, обладают каталазной и оксидазной активностью, способны формировать гранулы поли- β -оксимасляной кислоты. Для дальнейших исследований был отобран штамм Д8.

На следующем этапе исследований был осуществлен подбор оптимальных условий культивирования (аэрация, температура, pH). Критерием отбора являлась удельная скорость роста клеток культур при использовании ксенобиотиков в качестве источника углерода. В ходе эксперимента варьировались следующие факторы: температура, степень аэрации, концентрация пестицидов.

Влияние гербицидов на рост чистой культуры бактерий изучали путем их посева штрихом на плотную глюкозосолевою среду ММ9 с различными концентрациями гербицидов: 100, 200 и 300 мг/л. Результаты, полученные после инкубирования посевов при 30°C в течение 48 ч, показали, что присутствие в среде гербицидов в концентрации 200 и 300 мг/л оказывает ингибирующее действие на бактерии, выделенные из почвенных образцов. В связи с этим в дальнейших исследованиях использовали питательные среды, содержащие 100 мг/л 2,4-Д и 100 мг/л пестицидов группы сульфонилмочевины.

Отношение микроорганизмов к температуре окружающей среды устанавливали путем культивирования бактерий в жидкой среде ММ9 с пестицидом 2,4-Д и трибенурон-метилом (100 мг/л). Опыты проведены при следующих температурах: 20, 25, 30°C. По результатам экспериментов был сделан вывод, что самую высокую удельную скорость роста клетки культур демонстрировали при 20°C. Данный факт объясняется тем, что культуры бактерий-деструкторов выделены из сельскохозяйственных почв, среднесуточная температура которых составляет 16–18°C.

Для определения оптимальной степени аэрации бактерии-деструкторы культивировали в жидкой солевой среде ММ9 с пестицидами при следующих параметрах: температура – 20°C, скорость оборотов качалки – 0, 100 и 200 об/мин. Наиболее высокую скорость роста клетки бактерий-деструкторов штамма Д8 демонстрировали при скорости 100 об/мин. Таким образом, оптимальные условия культивирования бактерий-деструкторов следующие:

температура – 20°C, концентрация пестицидов в среде – 100 мг/л, аэрация – 100 об/мин.

Следующим этапом НИР явилось изучение кинетики и механизма деградации 2,4-Д и трибенурон-метила бактериями-деструкторами. К настоящему времени описаны несколько подходов, позволяющих анализировать дихлорфенольные ксенобиотики и пестициды группы сульфонилмочевины в различных объектах окружающей среды [7–11]. Среди них – метод тонкослойной хроматографии, который используется для анализа смесей пестицидов, требует наличия стандартных веществ, однако точность определений очень невысока. Данный метод не позволяет идентифицировать интермедиаты и исследовать механизмы биodeградации. Метод газожидкостной хроматографии требует специальной пробоподготовки и перевода анализируемых соединений в легколетучие производные. С этих позиций наиболее приемлемым с точки зрения исполнения и информативности является метод высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС), поскольку из анализа масс-спектров образующихся ионов можно получать достоверную информацию о структурах как субстрата, так и интермедиатов.

Динамику превращения 2,4-Д в модельной системе изучали с помощью метода ВЭЖХ-МС, используя пестициды в качестве ростового субстрата бактерий-деструкторов. Содержание пестицидов в среде контролировали по калибровочному графику, построенному на основе стандартных веществ. На рис. 1 представлены хроматограмма культуральной жидкости штамма Д8 на первые (а) и третьи (б) сутки культивирования.

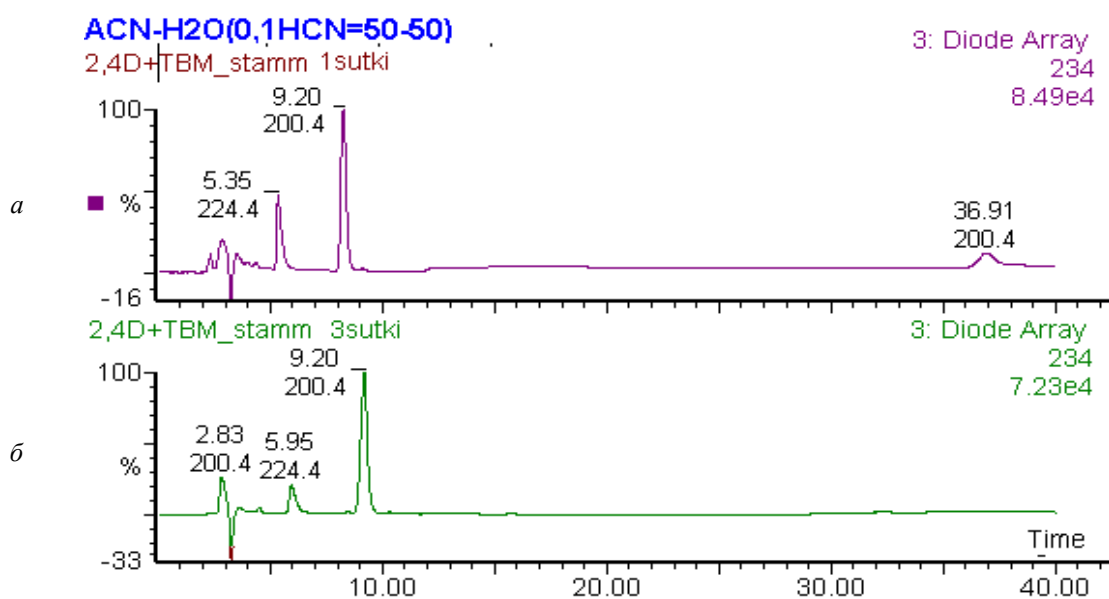


Рис. 1. Хроматограмма культуральной жидкости на первые (а) и третьи (б) сутки культивирования

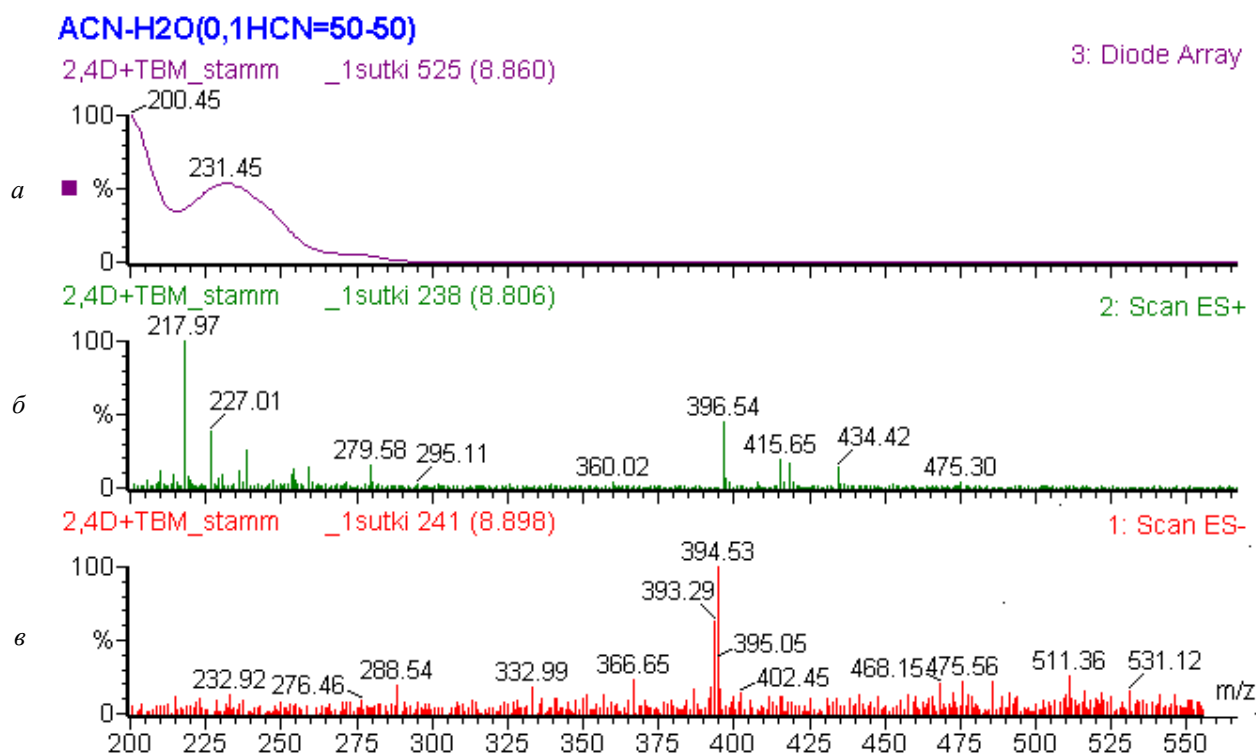


Рис. 2. Электронный (а) и масс-спектры в области положительных (б) и отрицательных (в) ионов трибенурон-метила

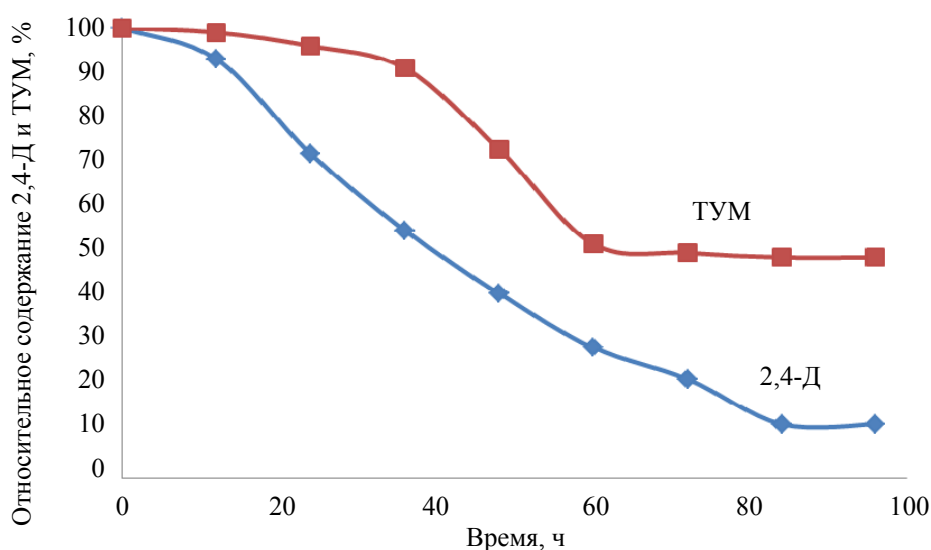


Рис. 3. Кинетическая кривая деградации 2,4-Д и трибенурон-метила (ТУМ) бактериями-деструкторами в модельной системе

Трибенурон-метил обнаруживается на хроматограмме в виде четкого пика со временем удерживания 9,20 мин, пик со временем удерживания 5,35 мин соответствует 2,4-Д. На рис. 2 представлены электронный (а) и масс-спектры (б, в) трибенурон-метила.

В масс-спектре в области положительных ионов (рис. 2, б) обнаруживается пик с $m/z = 396,5$, а в области отрицательных ионов –

(рис. 2, в) с $m/z = 394,5$, соответствующие молекулярным ионам трибенурон-метила $[M + H]^+$ и $[M - H]^-$ соответственно.

Динамика биодеградации пестицидов бактериями штамма Д8 представлена на рис. 3.

В ходе культивирования в течение первых шестидесяти часов деградация 2,4-Д бактериями-деструкторами шла активно и составила около 73%. Остаточное количество 2,4-Д в

среде составляло порядка 12%, дальнейшее разложение ксенобиотика шло довольно медленно и полного исчезновения из среды не наблюдалось. Содержание трибенурон-метила в среде к окончанию культивирования составило порядка 50%.

Заключение. Таким образом, можно сделать вывод, что штамм бактерий Д8, выделенный из почв, можно использовать для разработки биопрепарата, предназначенного для

ремедиации объектов окружающей среды, загрязненных 2,4-Д и трибенурон-метилом. Метод ВЭЖХ-МС можно использовать для контроля остаточного количества указанных пестицидов в почве, а также в водных системах. На следующем этапе НИР планируется изучение ключевых ферментов биodeградации ксенобиотиков, а также анализ механизмов деградации 2,4-Д и трибенурон-метила и идентификация всех промежуточных интермедиатов.

Литература

1. Bae H. S., Lee J. M., Lee S. T. Biodegradation of 4-chlorophenol via a hydroquinone pathway by *Arthrobacter ureafaciens* CPR706 // *FEMS Microbiol. Lett.* 1996. Vol. 145. No. 1. P. 125–129.
2. Biodegradation of 2,4,6-trichlorophenol in the presence of primary substrate by immobilized pure culture bacteria / C. C. Wang [et al.] // *Chemosphere*. 2000. Vol. 41. No. 12. P. 1873–1879.
3. Arora P. K., Bae H. Bacterial degradation of chlorophenols and their derivatives // *Microb Cell Fact.* 2014. Vol. 13. No. 1. P. 31–47.
4. Халаф В. А., Турчин В. О., Зайцев В. Н. Определение 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в водных объектах окружающей среды // *Методы и объекты химического анализа*. 2009. Т. 4. № 1. С. 67–72.
5. 2,4-D. Chemical Watch Factsheet [Электронный ресурс] // *A Beyond Pesticides Factsheet*: сайт. URL: <https://www.beyondpesticides.org/assets/media/documents/pesticides/factsheets/2-4-D.pdf> (дата обращения: 17.02.2016).
6. Применение микроорганизмов-деструкторов для биоремедиации почв, загрязненных 2,4-Д и пестицидами группы сульфонилмочевины / О. С. Игнатовец, Е. В. Феськова, В. Н. Леонтьев, Т. И. Ахрамович // *Сахаровские чтения 2017 года: экологические проблемы XXI века = Sakharov readings 2017: environmental problems of the XXI century: материалы 17-й Междунар. науч. конф., 18–19 мая 2017 г., г. Минск: в 2 ч. / Междунар. гос. экол. ин-т им. А. Д. Сахарова Бел. гос. ун-та; редкол.: С. Е. Головатый [и др.]; под ред. д-ра ф.-м. н., проф. С. А. Маскевича, д-ра с.-х. н., проф. С. С. Позняка. Минск: ИВЦ Минфина, 2017. Ч. 2. С. 27–28.*
7. Patnaik P., Khoury J. N. Determination of acid herbicides in water by GC-MS: a modified method using single extraction and methanol esterification // *American Laboratory*. 2005. Vol. 37. No. 7. P. 12–14.
8. Multiresidue determination of chlorophenoxy acid herbicides in human urine samples by use of solid-phase extraction and capillary LC-UV detection / N. Rosales-Conrado [et al.] // *Anal. Bioanal. Chem.* 2008. Vol. 390. No. 2. P. 759–768.
9. Determination of chlorophenoxy acid herbicides and their esters in soil by capillary high performance liquid chromatography with ultraviolet detection, using large volume injection and temperature gradient / N. Rosales-Cornado [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 2002. Vol. 470. P. 147–154.
10. Морозова В. С., Левашова А. И., Еремин С. А. Определение пестицидов методом иммуноферментного анализа // *Журн. аналит. химии*. 2005. Т. 60. № 3. С. 230–246.
11. Методы определения остаточных количеств пестицидов в растениях, почве и воде: метод. рекомендации / П. М. Кислушко [и др.]; под ред. П. М. Кислушко; РУП «Ин-т защиты растений». Несвиж: Несвиж. тип. им. С. Будного, 2013. 256 с.

References

1. Bae H. S., Lee J. M., Lee S. T. Biodegradation of 4-chlorophenol via a hydroquinone pathway by *Arthrobacter ureafaciens* CPR706. *FEMS Microbiol. Lett.*, 1996, vol. 145, no. 1, pp. 125–129.
2. Chun Chin Wang, Chi Mei Lee, Chih Jen Lu, Ming Shang Chuang, Chiou Zong Huang. Biodegradation of 2,4,6-trichlorophenol in the presence of primary substrate by immobilized pure culture bacteria. *Chemosphere*, 2000, vol. 41, no. 12, pp. 1873–1879.
3. Arora P. K., Bae H. Bacterial degradation of chlorophenols and their derivatives. *Microb Cell Fact.*, 2014, vol. 13, no. 1, pp. 31–47.
4. Halaf V. A., Turchin V. O., Zaitsev V. N. Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous environmental samples. *Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza* [Chemical analysis methods and objects], 2009, vol. 4, no. 1, pp. 67–72 (In Russian).
5. 2,4-D. Chemical Watch Factsheet. Available at: <https://www.beyondpesticides.org/assets/media/documents/pesticides/factsheets/2-4-D.pdf> (accessed 17.02.2016).
6. Ignatovets O. S., Feskova A., Leont'ev V. N., Akhramovich T. I. The use of microorganisms- destructors for bioremediation of soils contaminated with 2,4-D and pesticides of the sulfonylurea group.

Sakharovskie chteniya 2017 goda: ekologicheskie problemy XXI veka: materialy 17-y Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii, 18–19 maya 2017 g. [Sakharov readings 2017: environmental problems of the 21 century: materials of the 17th International Scientific Conference, May 18–19, 2017], Minsk, Part 2, pp. 27–28 (In Russian).

7. Patnaik P., Khoury J. N. Determination of acid herbicides in water by GC-MS: a modified method using single extraction and methanol esterification. *American Laboratory*, 2005, vol. 37, no. 7, pp. 12–14.

8. Rosales-Conrado N., León-González M. E., Pérez-Arribas L. V., Polo-Díez L. M. Multiresidue determination of chlorophenoxy acid herbicides in human urine samples by use of solid-phase extraction and capillary LC-UV detection. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2008, vol. 390, no. 2, pp. 759–768.

9. Rosales-Conrado N., León-González M. E., Pérez-Arribas L. V., Polo-Díez L. M. Determination of chlorophenoxy acid herbicides and their esters in soil by capillary high performance liquid chromatography with ultraviolet detection, using large volume injection and temperature gradient. *Anal. Chim. Acta*, 2002, vol. 470, no. 2, pp. 147–154.

10. Morozova V. S., Levashova A. I., Eremin S. A. Determination of pesticides by enzyme immunoassay. *Zhurn. analit. khimii* [Journal of analytical chemistry], 2005, vol. 60, no. 3, pp. 230–246 (In Russian).

11. Kislushko P. M., Petrashkevich N. V., Kivachitskaya M. M., Zayats M. F., Grushenko M. M., Bykovskii A. V. *Metody opredeleniya ostatochnykh kolichestv pestitsidov v rasteniyakh, pochve i vode: metodicheskie rekomendatsii* [Methods for determination of residual amounts of pesticides in plants, soil and water: methodical recommendations]. Nesvizh, Nesvizh. tip. im. S. Budnogo Publ., 2013. 256 p.

Информация об авторах

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

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

Ахрамович Татьяна Игоревна – кандидат биологических наук, доцент кафедры биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ahramovich@belstu.by

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

Information about the authors

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

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

Akhramovich Tatiana Igorevna – PhD (Biology), Assistant Professor, the Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ahramovich@belstu.by

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

Поступила 18.04.2018

УДК 664.592; 665.334.7

Е. В. Феськова¹, О. С. Игнатовец¹, И. Н. Тычина², И. М. Савич², Д. С. Свितящук¹¹Белорусский государственный технологический университет²Центральный ботанический сад Национальной академии наук Беларуси**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА
СЕМЯН ЧЕРНУШКИ ПОСЕВНОЙ (*NIGELLA SATIVA*)**

В данной работе был изучен компонентный состав семян чернушки посевной (*Nigella sativa*) четырех селекционных образцов (НП-9, НЧ-20, НФ-15, НУ-12) из коллекции Центрального ботанического сада Национальной академии наук Беларуси. Методом газовой хроматографии установлено, что в липидах семян чернушки посевной преобладают линолевая C_{18:2}, олеиновая C_{18:1cis} и пальмитиновая C_{16:0} кислоты, а также в небольших количествах присутствуют капроновая C_{6:0}, каприловая C_{8:0}, миристиновая C_{14:0}, пентадекановая C_{15:0}, пальмитолеиновая C_{16:1}, стеариновая C_{18:0}, элаидиновая C_{18:1trans}, α-линоленовая C_{18:3}, арахидиновая C_{20:0}, гондоиновая C_{20:1} и эйкозодиеновая C_{20:2} кислоты. Выход эфирного масла из семян чернушки посевной исследуемых селекционных образцов в среднем составил 0,4%, и установлено, что среди эфирных масел преобладает монотерпен ρ-цимен (64,90%), также были обнаружены α-туйен, α-пинен, β-пинен, сабинен, лимонен, эвкалиптол, γ-терпинен и линалоол. Доля фосфора в зольном остатке составила в среднем 6,37%, калия – 9,87%, магния – 14,39%, кальция – 37,86%, натрия – 0,25% и железа – 0,12%. Влажность семян исследуемых образцов варьировалась от 5,03 до 5,40%.

Ключевые слова: чернушка посевная (*Nigella sativa*), газовая хроматография, метиловые эфиры жирных кислот, эфирные масла, состав минеральных компонентов.

A. Feskova¹, O. S. Ignatovets¹, I. N. Tychina², I. M. Savich², D. S. Svitsiashchuk¹¹Belarusian State Technological University²Central Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Belarus**DETERMINATION OF THE COMPONENT COMPOSITION
OF *NIGELLA SATIVA* SEEDS**

In this paper the component composition of the black cumin (*Nigella sativa*) seeds of four selection samples (NP-9, NCH-20, NF-15, NU-12) from the collection of the Central Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Belarus was studied. It was found using the method of gas chromatography that linolic C_{18:2}, oleic C_{18:1cis} and palmitic C_{16:0} acids are prevail in the from the black cumin seeds. There are also caproic C_{6:0}, caprylic C_{8:0}, miristic C_{14:0}, pentadecanoic C_{15:0}, palmitoleic C_{16:1}, stearic C_{18:0}, elaidic C_{18:1trans}, α-linolenic C_{18:3}, arachic C_{20:0}, gondoinic C_{20:1}, and eicosodienoic C_{20:2} acids in these seeds in small number. The yield of the essential oils from the seeds of the black cumin was on the average 0.4%, and it was established that among the essential oils the monoterpene ρ-cymene (64.90%) is predominated, α-thujene, α-pinene, β-pinene, sabinene, limonene, eucalyptol, γ-terpene and linalool were also detected. The mineral composition was the following (on the average): potassium – 9.87%, magnesium – 14.39%, calcium – 37.86%, sodium – 0.25% and iron – 0.12%. The moisture content of the study samples seeds ranged from 5.03 to 5.40%.

Keywords: black cumin (*Nigella sativa*), gas chromatography, fatty acid methyl esters, essential oil, mineral constituent.

Введение. Чернушка посевная (*Nigella sativa*), или черный тмин, черный кориандр, – представитель семейства *Ranunculaceae*, известное лекарственное и пряно-ароматическое растение. Чернушка посевная – единственное растение семейства лютиковых, которое можно употреблять в пищу, и еще с древних времен она известна как очень ценное растение для пищевой промышленности [1]. Ее добавляют в кондитерские и хлебобулочные изделия, напитки и маринады. Семена чернушки посевной обладают антимикробным действием, поэтому их используют при консервировании продуктов.

Nigella sativa содержит большое количество вкусоароматических соединений и биологически активных веществ, которые улучшают органолептические показатели продуктов и повышают их пищевую ценность [2].

С лечебной целью чернушка посевная используется во многих странах мира уже более 3000 лет. В течение последних двух десятилетий большинство исследований были посвящены экстрактам семян чернушки посевной и их влиянию на различные системы организма *in vitro* или *in vivo*. Экстракты семян показывают широкий спектр фармакологических свойств,

включая иммуностимулирующую и антигистаминную, антидиабетическую, антигипертензивную и противовоспалительную активность [3].

В состав чернушки посевной входят жирные кислоты, эфирные масла, витамины, фенольные соединения, алкалоиды, сапонины, стерины, минералы, аминокислоты, белки и углеводы.

Для Республики Беларусь актуальны исследования, направленные на поиск наиболее перспективного сорта чернушки посевной.

Основная часть. Целью данной работы было определение компонентного состава семян чернушки посевной разных селекционных образцов.

Объектом исследования являлись семена чернушки посевной четырех селекционных образцов (НЧ-9, НЧ-20, НФ-15, НУ-12) из коллекции Центрального ботанического сада Национальной академии наук Беларуси.

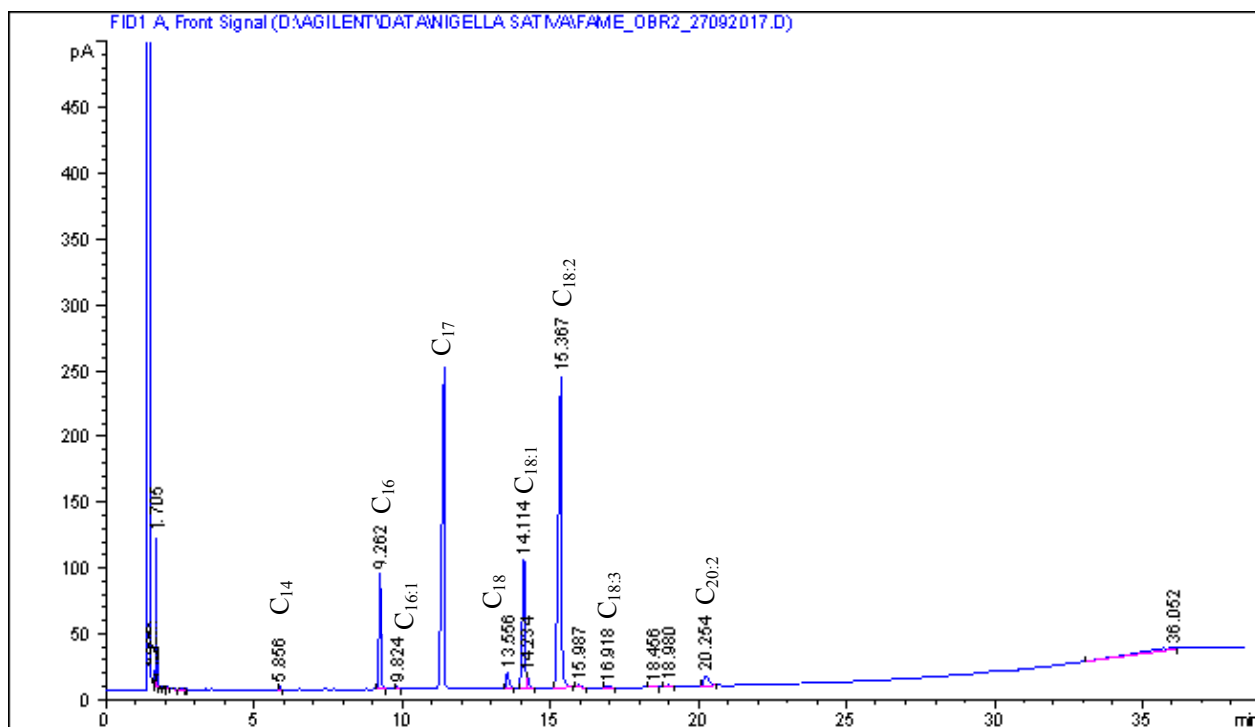
Количественное определение жирно-кислотного состава липидов в семенах чернушки посевной проводили по модифицированному методу Welch. Навески образцов помещали в стеклянные ампулы, приливали 1 см³ раствора 2%-ной серной кислоты в метаноле с внутренним стандартом – маргариновой кислотой (C_{17:0}; 1,35 мг/см³). Ампулы запаивали на газовой горелке, гидролиз триацилглицеридов с одновременным метилированием образующихся жирных кислот проводили при температуре (80 ± 1)°C в течение 4 ч. Затем ампулы охлаждали до комнатной температуры, вскрывали и экстрагировали метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) гексаном (0,5 см³) [4]. МЭЖК

разделяли методом газовой хроматографии (рисунок) на приборе Agilent 7820A GC (Agilent Technologies, США), оснащенном пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой HP-Innowax 30 м×0,25 мм×0,25 мкм (полиэтиленгликоль). Анализ проводили при скорости потока гелия через колонку – 1,36 мл/мин, температуре инжектора – 250°C, детектора – 275°C, температуре колонки – 150°C (1 мин), затем температура колонки повышалась со скоростью 2,9°C/мин до 250°C и выдерживалась 3 мин. Объем анализируемой пробы – 1 мкл.

Идентификацию МЭЖК производили по времени удерживания при разделении стандартных смесей этих веществ (AccuStandart, США) и оценивали в процентах от весового суммарного содержания по отношению к внутреннему стандарту (таблица).

По результатам газохроматографического анализа установлено, что в семенах чернушки посевной преобладают линолевая C_{18:2}, олеиновая C_{18:1cis} и пальмитиновая C_{16:0} кислоты.

Экстракцию эфирного масла из семян чернушки посевной проводили методом перегонки с водяным паром. Измельченные семена помещали в круглодонную колбу с добавлением дистиллированной воды (из расчета приблизительно 1 : 13) при нагревании в течение 1,5 ч. Эфирное масло собирали в приемник Гинзберга. Выход эфирного масла из семян чернушки посевной исследуемых селекционных образцов в среднем составил 0,4%.



Хроматограмма разделения метиловых эфиров жирных кислот липидов семян чернушки посевной селекционного образца НЧ-20

**Жирно-кислотный состав
семян чернушки посевной, %**

Жирная кислота	Селекционный образец			
	НП-9	НЧ-20	НФ-15	НУ-12
Капроновая C _{6:0}	0,50	0,31	0,90	0,07
Каприловая C _{8:0}	0,17	0,14	0,21	0,03
Миристиновая C _{14:0}	0,24	0,22	0,20	0,17
Пендадекановая C _{15:0}	0,06	0,06	0,06	0,10
Пальмитиновая C _{16:0}	12,08	11,50	10,46	9,57
Пальмитолеиновая C _{16:1}	0,22	0,22	0,20	0,15
Стеариновая C _{18:0}	2,39	2,41	2,18	1,95
Олеиновая C _{18:1cis}	15,45	17,82	16,23	16,41
Элаидиновая C _{18:1trans}	1,43	1,31	1,52	1,47
Линолевая C _{18:2}	54,83	52,19	47,80	39,10
α-линоленовая C _{18:3}	0,30	0,29	0,21	0,27
Арахидиновая C _{20:0}	0,26	0,17	0,15	0,19
Гондоиновая C _{20:1}	0,26	0,29	0,31	0,22
Эйкозодиеновая C _{20:2}	2,96	2,75	2,25	1,77

Компонентный состав полученного эфирного масла определяли методом газовой хроматографии на приборе Agilent 7820A GC (Agilent Technologies, США), оснащенный пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой HP-Innowax 30 м×0,25 мм×0,25 мкм (полиэтиленгликоль). Анализ проводили при скорости потока гелия через колонку – 1,2 мл/мин; температуре инжектора – 250°C, детектора – 300°C, температуре колонки – 70°C (2 мин), затем температура колонки повышалась со скоростью 3°C/мин до 200°C и выдерживалась 2 мин. Сброс потока составлял 1 : 50. Объем анализируемой пробы – 0,2 мкл. Идентификацию компонентов эфирного масла производили по временам удерживания стандартных веществ.

Установлено, что в семенах чернушки посевной исследуемых селекционных образцов преобладает монотерпен р-цимен (64,90%). Содержание α-гуйена и α-пинена в сумме составило 15,83% (при данных условиях хроматографирования и на указанной хроматографической колонке эти два компонента имеют одинаковые времена удерживания), β-пинена – 2,76%, сабинена – 1,23%, лимонена – 1,82%, эвкалиптола – 0,21%, γ-терпинена – 1,35% и линалоола – 0,09%.

Состав минеральных компонентов семян чернушки посевной определяли в зольном остатке на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV с системой электронно-зондового энергодисперсионного химического анализа EDX JED-2201 (JEOL, Япония). Доля фосфора в зольном остатке составила в среднем 6,37%, калия – 9,87%, магния – 14,39%, кальция – 37,86%, натрия – 0,25% и железа – 0,12%.

Влажность семян чернушки посевной определяли по ГОСТ 24933.3–81 [5]. Влажность исследуемых образцов составила от 5,03 до 5,40%.

Выводы. Таким образом, были проанализированы семена четырех селекционных образцов чернушки посевной. Установлено, что в семенах чернушки посевной преобладают линолевая C_{18:2}, олеиновая C_{18:1cis} и пальмитиновая C_{16:0} жирные кислоты, а также что среди эфирных масел преобладает р-цимен, содержание которого в среднем составило 64,90%. Среди минеральных компонентов преобладающими являются кальций и магний. В связи с вышеизложенным семена чернушки посевной являются весьма перспективным сырьем для пищевой и фармацевтической промышленности.

Литература

- Исакова А. Л., Прохоров В. Н. Посевные качества семян нигеллы // Современные технологии сельскохозяйственного производства: сборник научных статей по материалам XVIII Международной научно-практической конференции. Гродно: ГГАУ, 2015. С. 46–48.
- Применение пряности *Nigella sativa* в технологии хлебобулочных изделий из пшеничной муки / А. Ф. Гарипова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 22. С. 241–243.
- Nigella sativa*: monograph / Sabira Sultana [et al.] // Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry. 2015. Vol. 4. No. 4. P. 103–106.
- Феськова Е. В., Леонтьев В. Н., Титок В. В. Семена льна масличного сорта Солнечный – источник биологически активных веществ // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. 2009. Вып. XVII. С. 44–46.
- Семена цветочных культур. Метод определения влажности: ГОСТ 24933.3–81. Введ. 01.07.82. М.: Издательство стандартов, 1982. 2 с.

References

- Isakova A. L., Prokhorov V. N. Sowing qualities of the *Nigella* seeds. *Sovremennyye tekhnologii sel'skokhozyaystvennogo proizvodstva: sbornik nauchnykh statey po materialam XVIII Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Modern technologies of agricultural production: collection of scientific articles on the materials of the 18 International Scientific and Practical Conference]. Grodno, 2015, pp. 46–48 (In Russian).

2. Garipova A. F., Leontieva M. A., Nasrutdinova R. A., Yamashev T. A., Reshetnik O. A. Application of spice *Nigella sativa* in technology of bakery products from wheat flour. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Herald of Kazan Technological University], 2014, vol. 22, pp. 241–243 (In Russian).

3. Sabira Sultana, Hafiz Muhammad Asif, Naheed Akhtar, Asif Iqbal, Haleema Nazar, Riaz Ur Rehman. *Nigella sativa*: monograph. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, 2015, vol. 4, no. 4, pp. 103–106.

4. Feskova A., Leontiev V. N., Titok V. V. Flaxseeds of the varieties Solnechny – a source of biologically active substances. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], Issue 4, Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, 2009, vol. XVII, pp. 44–46 (In Russian).

5. GOST 24933.3–81. Seed of flowers. Methods for determination of moisture. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1982. 2 p. (In Russian).

Информация об авторах

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

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

Тычина Ирина Николаевна – научный сотрудник лаборатории биоразнообразия растительных ресурсов. Центральный ботанический сад Национальной академии наук Беларуси (220012, г. Минск, Сурганова, 2в, Республика Беларусь). E-mail: I.Tychina@cbg.org.by

Савич Инна Михайловна – научный сотрудник лаборатории биоразнообразия растительных ресурсов. Центральный ботанический сад Национальной академии наук Беларуси (220012, г. Минск, Сурганова, 2в, Республика Беларусь). E-mail: I.Savich@cbg.org.by

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

Information about the authors

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

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

Tychina Irina Nikolaevna – researcher of the Laboratory of Biodiversity of Plant Resources. Central Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Belarus (2c, Surhanau str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: I.Tychina@cbg.org.by

Savich Inna Mihailovna – researcher of the Laboratory of Biodiversity of Plant Resources. Central Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Belarus (2c, Surhanau str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: I.Tychina@cbg.org.by

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

Поступила 10.04.2018

УДК 543.429.23:547.426.23

Е. Д. Скаковский¹, Л. Ю. Тычинская¹, С. Н. Шиш², А. Г. Шутова², С. А. Ламоткин³¹Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси²Центральный ботанический сад Национальной академии наук Беларуси³Белорусский государственный технологический университет**СОСТАВ ВОДНЫХ ЭКСТРАКТОВ СЕМЯН РАСТЕНИЙ РОДА *NIGELLA* L.,
УСТАНОВЛЕННЫЙ МЕТОДОМ ЯМР**

Проведен ¹H и ¹³C ЯМР анализ состава водных экстрактов (D₂O) семян чернушки дамасской (*Nigella damascena* L.), чернушки посевной (*Nigella sativa* L.), а также чернушки восточной (*Nigella orientalis* L.). Целью настоящего исследования была оценка качественного и количественного состава водных экстрактов семян растений рода *Nigella* L. Для исследования использовались семена растений, культивируемых на экспериментальном участке отдела биохимии и биотехнологии растений Центрального ботанического сада Национальной академии наук Беларуси. Содержание растворимой фракции в воздушно-сухих семенах с оболочкой составило 1,0–1,3%. Установлено, что экстракты трех видов рода *Nigella* различаются по качественному и количественному составу незначительно. В исследованных образцах обнаружены следующие аминокислоты: триптофан, фенилаланин, тирозин, γ -аминоасляная кислота, аспарагин, глутамин, пролин, лизин, треонин, валин, изолейцин, лейцин. Определено содержание моносахаридов – глюкозы, фруктозы, галактозы, и дисахарида – сахарозы. Преобладающими аминокислотами у *N. sativa* в условиях Беларуси являются γ -аминоасляная кислота, пролин, треонин, у *N. damascena* – γ -аминоасляная кислота, аспарагин, глутамин, у *N. orientalis* – треонин, пролин, валин. В экстрактах среди идентифицированных компонентов преобладают сахара (~50%), на долю аминокислот приходится 14–19%.

Ключевые слова: ЯМР анализ, водные экстракты, *Nigella sativa* L., *Nigella damascena* L., *Nigella orientalis* L., аминокислоты, сахара.

E. D. Skakovskii¹, L. Yu. Tychinskaya¹, S. N. Shysh², A. G. Shutava², S. A. Lamotkin³¹Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus²Central Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Belarus³Belarusian State Technological University**COMPOSITION OF WATER EXTRACTS OF SEEDS OF PLANTS
OF THE GENUS *NIGELLA* L., DETERMINED BY NMR**

The purpose of this study was to evaluate the qualitative and quantitative composition of water extracts of seeds of plants of the genus *Nigella* L. ¹H and ¹³C NMR analysis of the composition of water extracts (D₂O) of the seeds of *Nigella damascena* L., *Nigella sativa* L. and *Nigella orientalis* L. is carried out. For the study the seeds of plants cultivated in the experimental section of the Biochemistry and Plant Biotechnology Department of the Central Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Belarus were used. The content of soluble fraction in air-dry seeds with a shell was 1.0–1.3%. It has been established that extracts of three species of the genus *Nigella* differ in qualitative and quantitative composition slightly. The following amino acids were found in the samples studied: tryptophan, phenylalanine, tyrosine, γ -aminobutyric acid, asparagine, glutamine, proline, lysine, threonine, valine, isoleucine, leucine. The content of monosaccharides – glucose, fructose, galactose and disaccharide sucrose was determined. The prevailing amino acids amino acids in *N. sativa* in Belarus are γ -aminobutyric acid, proline, threonine, in *N. damascena* – γ -aminobutyric acid, asparagine, glutamine, in *N. orientalis* – threonine, proline, valine. Sugars predominated in extracts among the identified components (~50%), the proportion of amino acids was 14–19%.

Key words: NMR analysis, aqueous extracts, *Nigella sativa* L., *Nigella damascena* L., *Nigella orientalis* L., amino acids, sugars.

Введение. Растения рода *Nigella* L. семейства *Ranunculaceae* широко известны как лекарственные и пряно-ароматические культуры. Сырьем у них являются семена, богатые различными жирными кислотами и другими биологически активными компонентами. Основными способами получения масла считаются

холодный отжим и экстракция [1]. Однако используемые способы получения позволяют извлекать из растительного сырья в основном гидрофобные группы веществ (жирные кислоты и компоненты эфирного масла). Хотя помимо липофильных соединений семян растений рода Чернушка, определяющих ее медицинское

применение, заслуживают внимания и гидрофильные вещества как носители разных фармакологических видов активности. В этой связи изучение компонентного состава гидрофильных соединений будет способствовать расширению спектра действия комплексных продуктов из семян чернушки [1].

Согласно литературным данным семена чернушки посевной содержат достаточно большое количество аминокислот, их уровень колеблется (по разным источникам) от 16 до 20% (аргинин, глутаминовая кислота, лейцин, лизин, метионин, тирозин, пролин, треонин) [1–3]. В результате сверхкритической углекислотной экстракции в семенах чернушки посевной, согласно данным Рудь Н. К., были идентифицированы с помощью ВЭЖХ следующие аминокислоты: аргинин, лейцин, метионин, валин, пролин, треонин, серин, α -аланин, глицин [1]. Также семена содержат минералы – 1,79–3,74% (кальций, фосфор, калий, натрий, железо), углеводы – 33,9%, клетчатку – 5,50% и воду – 6,0% [1–2]. Состав аминокислот и сахаров чернушки восточной и дамасской в литературе практически не описан, однако представляется интересным его изучение и сравнение с широко используемой чернушкой посевной.

Также следует отметить, что состав экстрактов преимущественно изучается хроматографическими методами, которые, несмотря на свою универсальность, имеют ряд недостатков. В последнее время для анализа широко используется метод ЯМР [4].

Цель настоящего исследования – качественный и количественный анализ водных экстрактов семян растений рода *Nigella* L. методом ЯМР.

Основная часть. Для анализа использовали воздушно-сухие семена чернушки дамасской (*Nigella damascena* L.), чернушки посевной (*Nigella sativa* L.), а также чернушки восточной (*Nigella orientalis* L.), выращенные на экспериментальном участке отдела биохимии и биотехнологии Центрального ботанического сада Национальной академии наук Беларуси. Экстракция осуществлялась дейтерированной водой (D₂O). Содержание растворимой фракции в воздушно-сухих семенах с оболочкой составило 1,0–1,3%. Спектры ЯМР растворов в D₂O зарегистрированы на спектрометре AVANCE-500 (Bruker) с рабочими частотами 500 и 125 МГц для ядер ¹H и ¹³C соответственно при температуре 293 К. В качестве внутреннего стандарта использовали добавленный в раствор *трет*-бутиловый спирт. В спектре ¹H $\delta_{\text{CH}_3} = 1,24$ м.д., а для ядер ¹³C $\delta_{\text{CH}_3} = 30,29$ м.д. Накопление сигналов для протонных спектров осуществлялось в течение 20 мин, а углерод-

ных – 14 ч. Экспериментальные данные обработаны с помощью пакета программ XWIN-NMR 3.5. Для идентификации соединений в экстрактах в аналогичных условиях записаны спектры ряда индивидуальных аминокислот и сахаров.

На рисунке приведены спектры ¹³C (а) и ¹H (б) водных (D₂O) экстрактов семян *N. sativa*.

Анализ спектров позволил идентифицировать следующие углеводы: сахароза, галактоза, глюкоза и фруктоза. Химические сдвиги сахарозы, глюкозы и фруктозы приведены в работе [5]. Протонные спектры галактозы рассмотрены в [6], а углеродные – в [7].

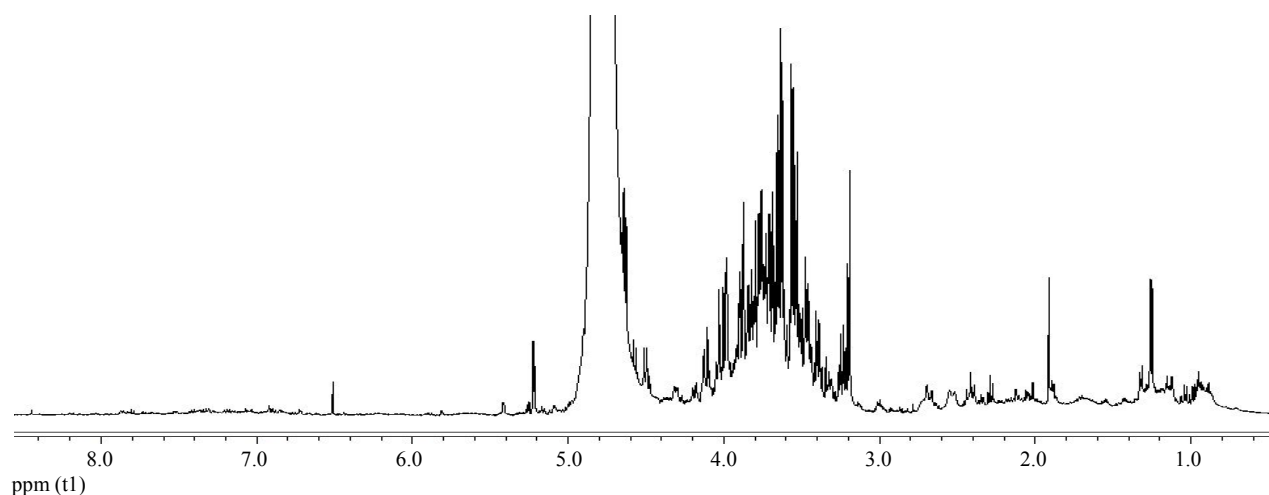
Из аминокислот идентифицированы триптофан, фенилаланин, тирозин, γ -аминомасляная кислота, аспарагин, глутамин, пролин, лизин, треонин, валин, изолейцин, лейцин. Отнесенные химических сдвигов аминокислот нами дано в работе [8].

Качественный и количественный состав идентифицированных сахаров и аминокислот представлен в таблице.

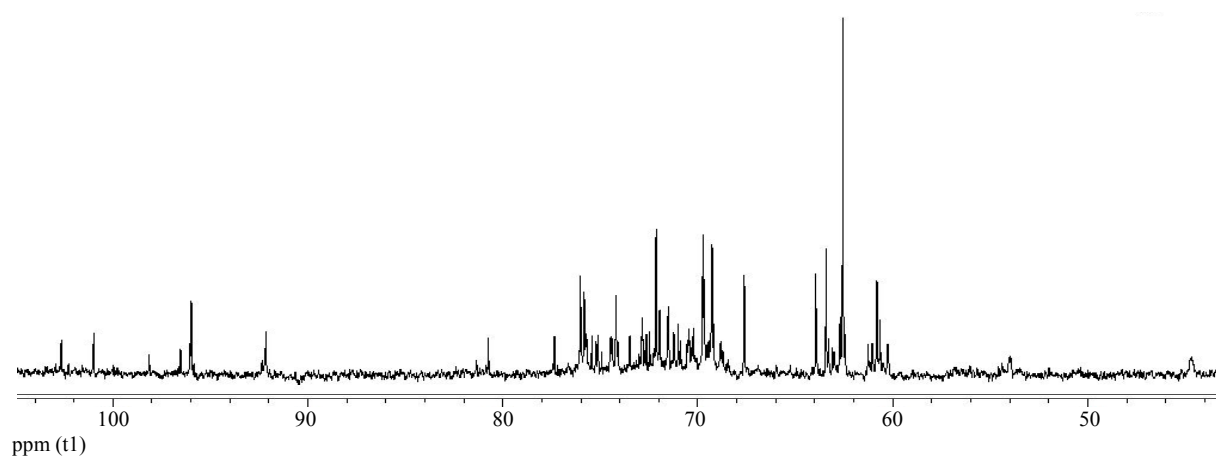
Таким образом, в водных экстрактах растений рода *Nigella* L. установлен количественный состав сахаров. Отмечено, что преобладают в экстрактах моносахариды: у *N. sativa* на их долю приходится 89,7%, *N. damascene* – 94,7%, *N. orientalis* – 86,7%. Также в изучаемых экстрактах присутствует сахароза. Отмечено, что *N. damascene* содержит минимальное количество сахаров среди изучаемых видов.

В результате анализа показано, что семена *N. sativa* и *N. orientalis* содержат 12 аминокислот, 8 из которых являются незаменимыми, а *N. damascene* – 11 аминокислот (отсутствует фенилаланин). Наибольшее количество аминокислот среди изучаемых видов содержит *N. sativa*, преобладающими аминокислотами у нее являются γ -аминомасляная кислота, пролин и треонин. У *N. damascene* преобладают γ -аминомасляная кислота, аспарагин и глутамин, у *N. orientalis* – треонин, пролин и валин.

Присутствие аминокислот в разрабатываемых целевых продуктах из чернушки в сочетании с гидрофобными биологически активными компонентами значительно повышает их терапевтическую ценность, так как аминокислоты, обнаруженные в семенах чернушки, участвуют в продукции ферментов, некоторых гормонов (тирозин, лизин), в построении мышц (лейцин, изолейцин, валин), кожи и волос (пролин, лейцин, изолейцин, валин), поддерживают работу иммунной системы и общего обмена веществ (лизин). Помимо этого, некоторые аминокислоты действуют в качестве нейротрансмиттеров – передатчиков информации от одной клетки к другой (глутамин, валин) и др. [1, 9].



a



б

ЯМР спектры ^{13}C (a) и ^1H (б) водных (D_2O) экстрактов семян *N. sativa*

Состав водных (D_2O) экстрактов семян растений рода *Nigella* L. (мол. %)

Соединение	<i>N. sativa</i>	<i>N. damascene</i>	<i>N. orientalis</i>
1. Сахароза	9,0	2,4	7,4
2. Галактоза	3,2	3,7	3,4
3. Глюкоза	25,2	14,7	28,9
4. Фруктоза	21,9	24,7	16,1
<i>Общее количество сахаров</i>	56,1	45,5	55,8
1. Триптофан*	0,2	0,3	0,2
2. Фенилаланин*	0,2	–	0,5
3. Тирозин*	0,2	0,3	0,5
4. γ -Аминомасляная кислота	4,4	3,7	0,5
5. Аспарагин	2,4	3,5	0,6
6. Глутамин	1,1	2,9	0,3
7. Пролин	4,2	0,6	3,5
8. Лизин*	1,0	0,3	0,2
9. Треонин*	3,0	0,7	4,6
10. Валин*	1,4	1,2	1,8
11. Изолейцин*	0,7	0,5	0,9
12. Лейцин*	0,4	0,4	0,7
<i>Общее количество аминокислот</i>	19,2	14,4	14,3

* Незаменимые аминокислоты.

Заключение. Впервые исследован аминокислотный состав и состав сахаров семян растений *N. sativa*, *N. damascena*, *N. orientalis*, выращенных в Беларуси. Установлено, что водные экстракты трех видов рода различаются по составу незначительно. Определено, что преобладающими аминокислотами у *N. sativa* явля-

лись γ -аминомасляная кислота, пролин, треонин, у *N. damascena* – γ -аминомасляная кислота, аспарагин, глутамин, у *N. orientalis* – треонин, пролин, валин. В экстрактах среди идентифицированных компонентов преобладают сахара ($\approx 50\%$), на долю аминокислот приходится 14–19%.

Литература

1. Рудь Н. К., Сампиев А. М. Сравнительное изучение аминокислотного состава сверхкритических углекислотных экстрактов из семян чернушки посевной // *Современные проблемы науки и образования*. 2013. № 6. С. 1024–1028.
2. Black cumin (*Nigella sativa* L.) – A Review / Animesh K. Datta [et al.] // *Journal of plant development sciences*. 2012. Vol. 4 (1). P. 1–43.
3. Nigellidine-4-O-sulfite, the first sulphated indazole-type alkaloid from the seeds of *Nigella sativa* / Z. Ali [et al.] // *Journal Nat. Prod.* 2008. Vol. 71. P. 1111–1112.
4. ЯМР анализ хлороформных экстрактов семян чернушки / Е. Д. Скаковский [и др.] // *Труды БГТУ*. 2015. № 4 (177): Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 234–239.
5. Предварительная оценка состава сока яблок с использованием ядерного магнитного резонанса / Е. Д. Скаковский [и др.] // *Плодоводство*. 2013. Т. 25. С. 469–480.
6. Spectral Database for Organic Compounds SDBS [Электронный ресурс]. URL: http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/img_disp.cgi?disptype=disp3&imgdir=hsp&fname=HSP49668&sdbno=1183 (дата обращения: 18.01.2018).
7. Spectral Database for Organic Compounds SDBS [Электронный ресурс]. URL: http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/img_disp.cgi?disptype=disp3&imgdir=cds&fname=CDS07026&sdbno=1183 (дата обращения: 18.01.2018).
8. Изучение состава водных экстрактов соцветий календулы методом ЯМР / С. Н. Шиш [и др.] // *Весті НАН Беларусі. Серія хімічных навук*. 2017. № 3. С. 45–52.
9. Кочикян А. Т., Кочикян В. Т., Топчян А. В. Аминокислотный состав некоторых пищевых и лекарственных растений флоры Армении // *Медицинская наука Армении / НАН Республики Армения*. 2011. № 8. С. 2–16.

References

1. Rud' N. K., Sampiev A. M. Comparative study of the amino acid composition of supercritical carbon dioxide extracts from seeds of black cherry seeding. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya* [Modern problems of science and education], 2013, no. 6, pp. 1024–1028 (in Russian).
2. Animesh K. Datta, Aditi Saha, Arnab Bhattacharya, Aninda Mandal, Rita Paul, Sonali Sengupta. Black cumin (*Nigella sativa* L.) – A Review. *Journal of plant development sciences*, 2012, vol. 4 (1), pp. 1–43.
3. Ali Z., Ferreira D., Carvalho P., Avery M. A., Khan I. A. Nigellidine-4-O-sulfite, The first sulphated indazole-type alkaloid from the seeds of *Nigella sativa*. *Journal Nat. Prod.*, 2008, vol. 71, pp. 1111–1112.
4. Skakovskii E. D., Tychinskaya L. Yu., Shysh S. N., Shutava A. G., Lamotkin S. A. NMR analysis of chloroform extracts of black cumin seeds // *Trudy BGTU* [Proceeding of BSTU], 2015, no. 4 (177), Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 234–239 (In Russian).
5. Skakovskii E. D., Tychinskaya L. Yu., Molchanova O. A., Kolechkina A. I., Kukharchik N. V., Kalichnikova N. G. Preliminary evaluation of the composition of apples juice using nuclear magnetic resonance. *Plodovodstvo* [Fruit-growing], 2013, vol. 25, pp. 469–480 (In Russian).
6. Spectral Database for Organic Compounds SDBS. Available at: http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/img_disp.cgi?disptype=disp3&imgdir=hsp&fname=HSP49668&sdbno=1183 (accessed 01.18.2018).
7. Spectral Database for Organic Compounds SDBS Available at: http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/img_disp.cgi?disptype=disp3&imgdir=cds&fname=CDS07026&sdbno=1183 (accessed 01.18.2018).
8. Shysh S. N., Shutava A. G., Skakovskii E. D., Tychinskaya L. Yu. A study of the composition of aqueous extracts of calendula inflorescences by the NMR method. *Vestsi NAN Belarusi* [Proceedings of NAS of Belarus], 2017, no. 3, pp. 45–52 (In Russian).
9. Kochikyan A. T., Kochikyan V. T., Topchyan A. V. The amino acid composition of some food and medicinal plants of the flora of Armenia. *Meditinskaya nauka Armenii* [Medical science of Armenia], 2011, no. 8, pp. 2–16 (in Russian).

Информация об авторах

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

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

Шиш Светлана Николаевна – аспирант, младший научный сотрудник отдела биохимии и биотехнологии растений. Центральный ботанический сад Национальной академии наук Беларуси (220012, г. Минск, ул. Сурганова, 2в). E-mail: svetlana.shysh@gmail.com.

Шутова Анна Геннадьевна – кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник. Центральный ботанический сад Национальной академии наук Беларуси (220012, г. Минск, ул. Сурганова, 2в, Республика Беларусь). E-mail: anna_shutova@mail.ru

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

Information about the authors

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

Tychinskaya Lyudmila Yulievna – PhD (Chemistry), Leading Researcher, the Laboratory of Physic-Chemical Methods of Research. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Shysh Svetlana Nikolaevna – PhD student, Junior Researcher, the Department of Biochemistry and Plant Biotechnology. Central Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Belarus (2c, Surganova str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svetlana.shysh@gmail.com.

Shutava Anna Genadjevna – PhD (Biology), Leading Researcher. Central Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Belarus (2c, Surganova str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: anna_shutova@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

Поступила 02.04.2018

УДК 543.429.23:634.739.2+634.739.3

Е. Д. Скаковский¹, Л. Ю. Тычинская¹, Д. Н. Латышевич¹, С. Н. Шиш², С. А. Ламоткин³¹Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси²Центральный ботанический сад Национальной академии наук Беларуси³Белорусский государственный технологический университет**ЯМР АНАЛИЗ СОКА И ЭКСТРАКТОВ СЕМЯН КЛЮКВЫ**

Проведен сравнительный ¹H и ¹³C ЯМР анализ сока и хлороформенных (CDCl₃) и водных (D₂O) экстрактов семян клюквы болотной (*Oxycoccus palustris* L.) и клюквы крупноплодной сорта Стивенс (*Oxycoccus macrocarpus* Ait, "Stevens"). Клюква крупноплодная была выращена на территории лаборатории интродукции и технологии ягодных растений Центрального ботанического сада Национальной академии наук Беларуси, г. Ганцевичи, а клюква болотная собрана на болоте в Пуховичском районе.

В соке ягод обнаружены следующие сахара: глюкоза, фруктоза и сахароза, а в соке клюквы болотной дополнительно сорбитол. Из кислот в значительных количествах присутствуют лимонная, яблочная, хинная и бензойная, которой больше в клюкве болотной.

Хлороформенные экстракты семян содержат триацилглицериды, в составе которых присутствуют остатки линолевой, α-линоленовой, олеиновой и насыщенных кислот приблизительно в одинаковых количествах для обоих видов клюквы. При этом олеиновая и линолевая кислоты в молекулах триацилглицеридов занимают предпочтительно центральное положение, а α-линоленовая – крайние.

В водных экстрактах семян идентифицированы углеводы: сахароза, галактоза, глюкоза и фруктоза и аминокислоты: гистидин, фенилаланин, тирозин, γ-аминомасляная кислота, пролин, лизин, аргинин, аланин, треонин, валин, изолейцин и лейцин.

Ключевые слова: метод ЯМР, клюква болотная, клюква крупноплодная, сок клюквы, экстракты семян клюквы.

E. D. Skakovskii¹, L. Yu. Tychinskaya¹, D. N. Latyshevich¹, S. N. Shish², S. A. Lamotkin³¹Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus²Central Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Belarus³Belarusian State Technological University**NMR ANALYSIS OF CRANBERRY JUICE AND SEEDS EXTRACTS**

Comparative ¹H and ¹³C NMR analyzes of juice and chloroform (CDCl₃) and water (D₂O) seed extracts of European cranberry (*Oxycoccus palustris* L.) and marsh cranberry, Stevens breed (*Oxycoccus macrocarpus* Ait, "Stevens") were carried out. Marsh cranberries were grown on the territory Laboratory of introduction and technology of berry plants of the Central Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Belarus, Gantsevichi, and the European cranberry was harvested in a swamp in the Pukhovichi District.

The following sugars were found in the juice of berries: glucose, fructose and sucrose; the juice of European cranberry additionally contained sorbitol. The following acids were found in significant quantities: citric, malic, quinic and benzoic, larger amount of which was found in European cranberry.

Chloroform seed extracts contain triacylglycerides, in which the residues of linoleic, α-linolenic, oleic and saturated acids in approximately equal amounts for both types of cranberries are present. In such a case, oleic and linoleic acids in the triacylglyceride molecules occupy a central position, and α-linolenic – the extreme one.

In the water extracts of seeds the following carbohydrates were identified: saccharose, galactose, glucose and fructose; and also the following amino acids: histidine, phenylalanine, tyrosine, γ-aminobutyric acid, proline, lysine, arginine, alanine, threonine, valine, isoleucine and leucine.

Key words: NMR method, European cranberry, marsh cranberry, cranberry juice, extracts of cranberry seeds.

Введение. Клюква относится к группе цветковых растений семейства Вересковых. Ягоды всех видов клюквы съедобны, активно используются в кулинарии и пищевой промышленности. Она заряжает организм энергией и при этом содержит большое число антиоксидантов, помогающих приостановить процесс старения.

Ягоды обладают тонизирующим и освежающим эффектом, повышают умственные и физические способности, эффективно разрушают канцерогены и предотвращают развитие сердечно-сосудистых заболеваний. Клюква обладает мощными антибактериальными свойствами, повышает иммунитет, нормализует артери-

альное давление [1]. В последнее время находят широкое применение ягоды клюквы крупноплодной, специально выращиваемой на различных участках.

Поэтому для выявления сортов клюквы с лучшими потребительскими свойствами необходимо проведение анализа.

Кроме клюквенного сока, нашедшего широкое применение, необходимо отметить и ее семена, в которых присутствуют полезные масла, сахара и аминокислоты. Наиболее часто для анализа таких объектов используется метод хроматографии [2, 3]. В последнее время стали широко применяться методы масс-спектропии и ЯМР на разных ядрах [4].

Цель данного исследования – сравнительный анализ сока и экстрактов семян клюквы болотной (*Oxycoccus palustris* L.) и клюквы крупноплодной сорта Стивенс (*Oxycoccus macrocarpus* Ait, “Stevens”) с использованием метода ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C , который позволяет одновременно определять наличие в образцах соединений различных классов.

Основная часть. Клюква крупноплодная была выращена на территории лаборатории интродукции и технологии ягодных растений Центрального ботанического сада Национальной академии наук Беларуси, г. Ганцевичи, а клюква болотная собрана на болоте в Пуховичском районе. Перед анализом ягоды промывали дистиллированной водой. Затем выделяли сок и профильтровывали его. После удаления воды (вакуумный испаритель, 40°C) вес сухого остатка для клюквы крупноплодной составил 9,6% от веса выделенного сока, а для клюквы болотной – 9,8%. Для записи спектров сухой остаток растворили в дейтерированной воде (D_2O).

Экстракцию ацилглицеридов из семян проводили при помощи дейтерохлороформа (CDCl_3). Для более эффективного выделения анализируемых компонентов необходимо измельчение семян. Однако применение бытовой кофемолки приводит к тому, что наблюдается разложение растительных жиров до жирных кислот и глицерина [5]. Поэтому перед экстракцией семена были разрезаны пополам. Содержание масел в семенах клюквы крупноплодной с оболочкой составило 6,8%, а болотной – 12,0%.

Оценка содержания сахаров и аминокислот в семенах проводилась после их экстракции непосредственно D_2O . Для уменьшения вероятности попадания в экстракт остатков сока семена промывали дистиллированной водой в течение нескольких часов, а затем высушивали.

После этого их разрезали пополам и оставляли на 15 ч в D_2O для экстракции. Количество водорастворимых веществ в семенах клюквы

крупноплодной составило 5,2%, в семенах клюквы болотной – 2,7% [6, 7].

Спектры ЯМР D_2O и CDCl_3 растворов записывали на спектрометре AVANCE-500 (Bruker) с рабочей частотой 500 и 126 МГц для ядер ^1H и ^{13}C соответственно. Запись проводилась при температуре 293 К в 5-миллиметровых стандартных ампулах. Накопление сигналов для протонных спектров осуществлялось в течение 10 мин, а для углеродных – в течение 12 ч. В качестве внутреннего стандарта для хлороформенных растворов в случае ядер ^1H использовали сигнал CHCl_3 (примесь в CDCl_3 , $\delta = 7,27$ м.д.), для ядер ^{13}C – сигнал растворителя ($\delta = 77,7$ м.д.). Для водных растворов внутренним стандартом служил добавленный в раствор трет-бутанол ($^1\text{H} - \delta = 1,24$ м.д.; $^{13}\text{C} - \delta_{\text{CH}_3} = 30,29$ м.д.). Все экспериментальные данные получены и обработаны с помощью пакета программ XWIN-NMR 3,5. Для идентификации компонентов соков и экстрактов предварительно были записаны спектры индивидуальных веществ (сахаров, органических кислот, аминокислот) [8–11].

На рис. 1 представлены спектры ЯМР сока клюквы болотной в D_2O . Были идентифицированы 4 сахара: глюкоза, фруктоза, сахароза и сорбитол, и 4 кислоты: лимонная, яблочная, хинная и бензойная.

В табл. 1 представлен количественный состав клюквенных соков. Полученные данные свидетельствуют, что крупноплодная клюква содержит почти в 1,5 раза больше сахаров. При этом основным углеводом является глюкоза, а в клюкве болотной присутствует сорбитол, которого нет в заметных количествах в соке клюквы крупноплодной. Содержание органических кислот в $\approx 1,3$ раза больше в соке болотной клюквы. Однако хинная кислота преобладает в клюкве крупноплодной. Необходимо отметить, что в отличие от работы [4] мы не обнаружили шикимовую кислоту, которая имеет характерные сигналы в спектре ^1H ЯМР, но нашли заметные количества бензойной кислоты, которая не обсуждается в [4].

Спектры ЯМР CDCl_3 -экстрактов семян клюквы крупноплодной представлены на рис. 2, отнесение сигналов дано в [12]. Спектры экстрактов семян клюквы болотной подобны приведенным. Из рисунка видно, что хлороформенные экстракты представляют собой раствор триацилглицеридов, в которых присутствуют олеиновая, линолевая, α -линоленовая и насыщенные кислоты. В табл. 2 указано их количественное содержание. Выделенные масла из семян клюквы болотной и крупноплодной практически не отличаются по жирнокислотному составу. Согласно [12, 13] среди насыщенных кислот преобладает пальмитиновая.

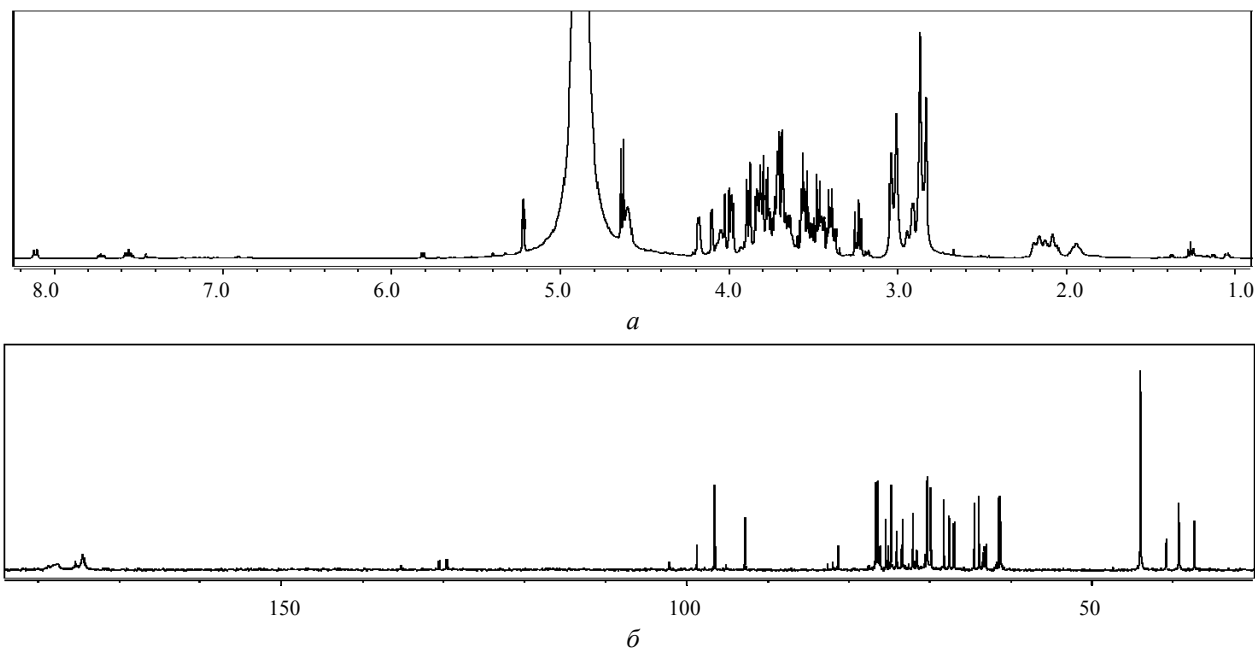
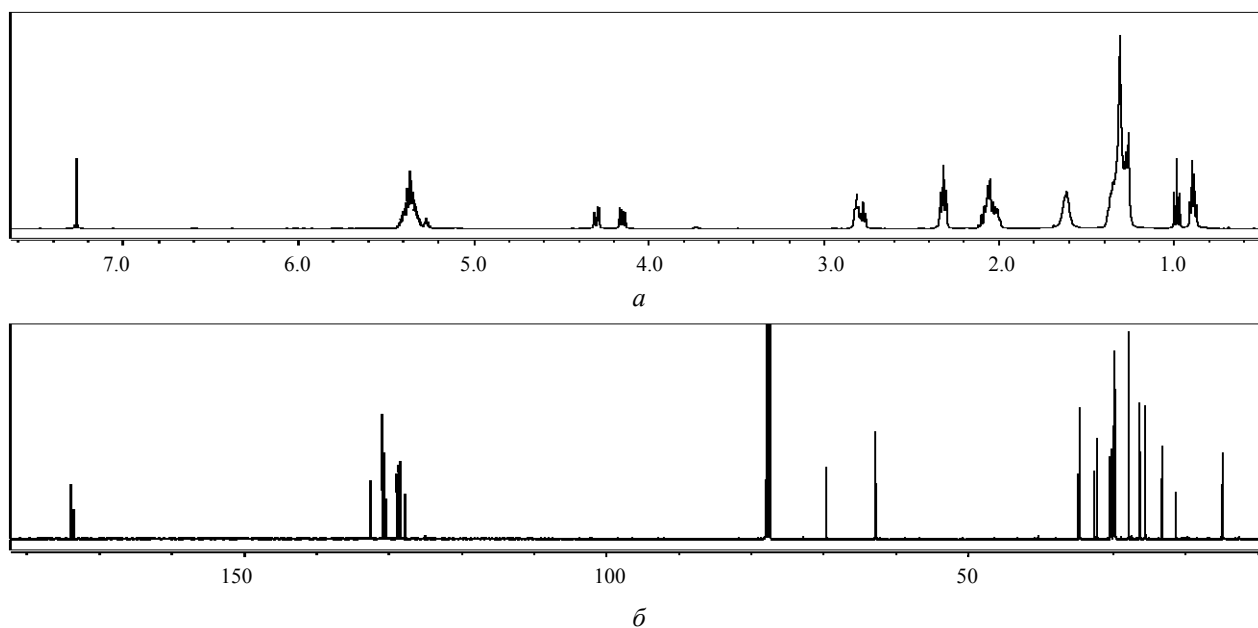
Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H (а) и ^{13}C (б) сока клюквы болотной

Таблица 1
Количественный состав сока клюквы (мол. %)

Соединение	Клюква	
	Крупноплодная, сорт Стивенс	Болотная
Глюкоза	46,5	19,6
Фруктоза	8,8	15,1
Сахароза	0,1	0,7
Сорбитол	–	3,0
Лимонная кислота	15,1	25,8
Яблочная кислота	14,4	20,6
Хинная кислота	13,0	9,4
Бензойная кислота	0,3	0,8

Таблица 2
Жирнокислотный состав масла семян клюквы (мол. %)

Кислота	Клюква	
	Крупноплодная, сорт Стивенс	Болотная
Олеиновая	26,1	27,4
Линолевая	39,1	39,8
α -Линоленовая	30,8	30,2
Насыщенные кислоты	3,6	2,2

Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H (а) и ^{13}C (б) CDCl_3 -экстракта семян клюквы крупноплодной

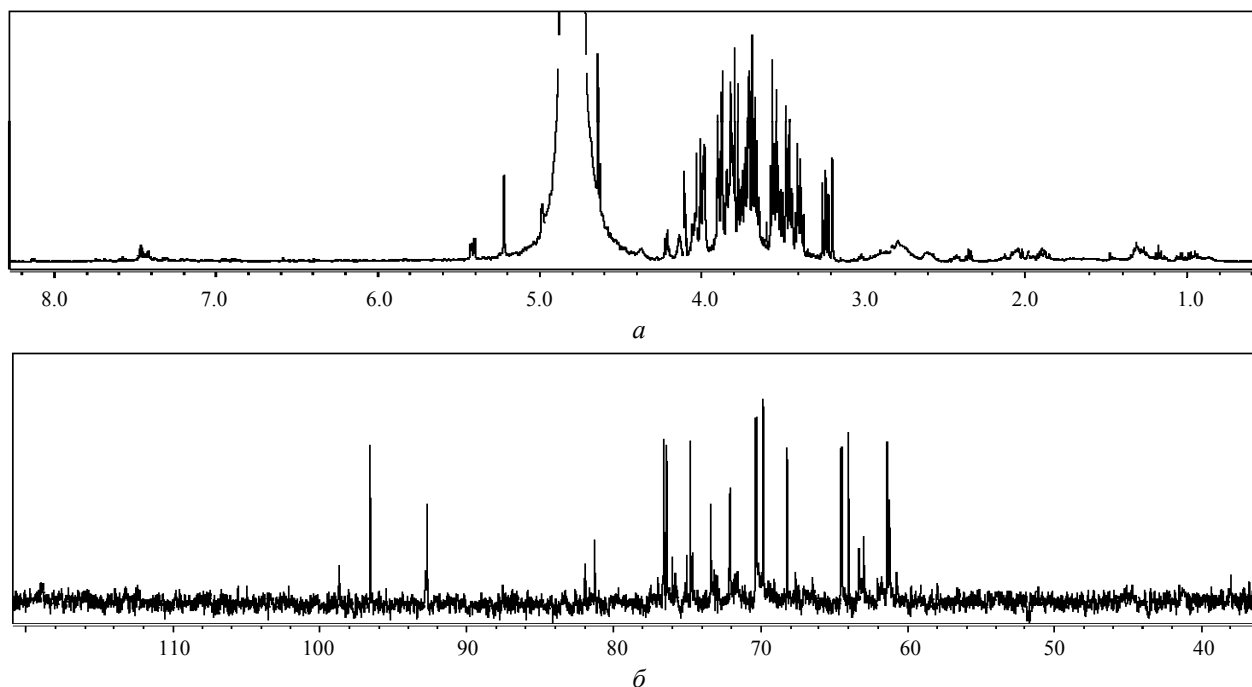


Рис. 3. Спектры ЯМР ¹H (а) и ¹³C (б) D₂O-экстракта семян клюквы болотной

Интересную информацию можно получить по соотношению интенсивностей углеродных сигналов олефиновых групп. Оказалось, что олеиновая и линолевая кислоты в молекулах триацилглицеридов занимают предпочтительно центральное положение, а α-линоленовая – крайние.

Спектры (D₂O) экстрактов семян клюквы болотной приведены на рис. 3

Аналогичные спектры получены и для экстрактов семян клюквы крупноплодной. В растворах идентифицированы углеводы: сахароза, галактоза, глюкоза и фруктоза, и аминокислоты: гисти-

дин, фенилаланин, тирозин, γ-аминомасляная кислота, пролин, лизин, аргинин, аланин, треонин, валин, изолейцин и лейцин. В отличие от сока в экстракте дополнительно присутствует моносахарид галактоза, протонные спектры которой рассмотрены в [14], а углеродные – в [15]. Отнесение химических сдвигов аминокислот нами дано в [16].

Содержание указанных компонентов приведено в табл. 3. Видно, что количественный состав обоих экстрактов отличается незначительно, обнаруженные аминокислоты присутствуют в сравнимых количествах.

Таблица 3

Состав водных экстрактов семян клюквы (мол. %)

Соединение	Клюква	
	Крупноплодная, сорт Стивенс	Болотная
Сахароза	6,5	3,6
Галактоза	5,0	2,1
Глюкоза	24,8	32,6
Фруктоза	21,2	26,2
Гистидин	–	0,2
Фенилаланин	0,3	0,4
Тирозин	0,3	0,2
γ-Аминомасляная кислота	1,4	0,9
Пролин	1,0	1,2
Лизин	1,5	0,5
Аргинин	0,4	0,3
Аланин	0,6	0,5
Треонин	0,5	0,3
Валин	0,8	0,3
Изолейцин	0,5	0,6
Лейцин	0,3	0,3

Заключение. Сравнительный анализ соков и экстрактов семян клюквы крупноплодной и бо-лотной показал, что в исследованных объектах присутствуют аналогичные наборы компонентов. Качественный и количественный состав экстрак-

тов семян отличается незначительно. Заметные отличия наблюдаются в образцах сока: в соке клюквы крупноплодной содержится больше са-харов, но меньше органических кислот, что ска-зывается на вкусовых качествах этих ягод.

Литература

1. Мануковская М. В., Серченя М. В. Использование современных технологий в приготовлении настоек // Экономика. Инновации. Управление качеством. 2015. № 2. С. 130–133.
2. Лютикова М. Н., Ботиров Э. Х. Химический состав и практическое применение ягод брусни-ки и клюквы // Химия растительного сырья. 2015. № 2. С. 5–27.
3. Бутенко Л. И., Лигай Л. В. Сублимационный порошок клюквы – источник витамина С и ами-нокислот // Международный журнал экспериментального образования. 2011. № 6. С. 82–84.
4. Hydrophilic carboxylic acids and iridoid glycosides in the juice of American and European cranberries (*Vaccinium macrocarpon* and *V. oxycoccos*), lingonberries (*V. vitis-idaea*), and blueberries (*V. myrtillus*) / H. D. Jensen [et al.] // J. Agric Food Chem. 2002. Vol. 50. P. 6871–6874.
5. ЯМР анализ хлороформенных экстрактов семян чернушки / Е. Д. Скаковский [и др.] // Труды БГТУ. 2015. № 4: Химия, технология органических веществ и битехнология. С. 234–239.
6. Предварительная оценка состава сока яблок с использованием ядерного магнитного резонанса / Е. Д. Скаковский [и др.] // Плодоводство. 2013. Т. 25. С. 469–480.
7. The anti-thrombotic active constituents from *Centella asiatica* / T. Satake [et al.] // Biol. Pharm. Bull. 2007. Vol. 30. No. 5. P. 935–940.
8. Spectral Database for Organic Compounds SDBS [Электронный ресурс]. URL: http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/img_disp.cgi?disptype=disp3&imgdir=hsh&fname=HSP01671&sdbno=673 (дата обращения: 18.01.2018).
9. Spectral Database for Organic Compounds SDBS [Электронный ресурс]. URL: http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/img_disp.cgi?disptype=disp&imgdir=hsh&fname=HSP04970&sdbno=1995 (дата обращения: 18.01.2018).
10. Spectral Database for Organic Compounds SDBS [Электронный ресурс]. URL: http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/img_disp.cgi?disptype=disp&imgdir=cds&fname=CDS04578&sdbno=673 (дата обращения: 18.01.2018).
11. Spectral Database for Organic Compounds SDBS [Электронный ресурс]. URL: http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/img_disp.cgi?disptype=disp&imgdir=cds&fname=CDS11804&sdbno=1995 (дата обращения: 18.01.2018).
12. Анализ масла семян ягод растений семейства вересковых / К. П. Колнагоров [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем: сб. ст. Яльчик, 2010. С. 140–143.
13. Tsybaly I. N., Storozhok N. M. Bioactive lipids and antioxidants cranberry, lingonberry and thistle // Butlerov Communications. 2012. Vol. 47. No. 9. P. 150–155.
14. Spectral Database for Organic Compounds SDBS [Электронный ресурс]. URL: http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/img_disp.cgi?disptype=disp&imgdir=hsh&fname=HSP49668&sdbno=1183 (дата обращения: 18.01.2018).
15. Spectral Database for Organic Compounds SDBS [Электронный ресурс]. URL: http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/img_disp.cgi?disptype=disp&imgdir=cds&fname=CDS07026&sdbno=1183 (дата обращения: 18.01.2018).
16. Состав водных экстрактов соцветий календулы методом ЯМР / С. Н. Шиш [и др.] // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2017. № 3. С. 45–52.

References

1. Manukovskaja M. V., Serchenja M. V. Use of modern technologies in the preparation of tinctures. *Ekonomika. Innovacii. Upravlenie kachestvom* [Economy. Innovation. Quality control]. 2015, no. 2, pp. 130–133 (In Russian).
2. Ljutikova M. N., Botirov E. H. Chemical composition and practical application of berries of cranber-ries and cranberries. *Himija rastitel'nogo syr'ja* [Chemistry of plant raw materials], 2015, no. 2, pp. 5–27 (In Russian).
3. Butenko L. I., Ligaj L. V. Sublimation cranberry powder – a source of vitamin C and amino acids. *Mezhdunarodnyj zhurnal jeksperimental'nogo obrazovanija* [International Journal of Experimental Education], 2011, no. 6, pp. 82–84 (In Russian).

4. Jensen H. D., Krogfelt K. A., Cornett C., Hansen S. H., Christensen S. B. Hydrophilic carboxylic acids and iridoid glycosides in the juice of American and European cranberries (*Vaccinium macro-carpon* and *V. oxycoccus*), lingonberries (*V. vitis-idaea*), and blueberries (*V. myrtillus*). *J. Agric Food Chem.*, 2002, vol. 50, pp. 6871–6874.

5. Skakovskiy E. D., Tychinskaja L. Ju., Shish S. N., Shutova A. G., Lamotkin S. A. NMR analysis of chloroform extracts of black cherry seeds. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 234–239 (In Russian).

6. Skakovskij E. D., Tychinskaja L. Yu., Molchanova O. A., Kolechkina A. I., Kuharchik N. V., Kapichnikova N. G. Preliminary evaluation of apple juice composition using nuclear magnetic resonance. *Plodovodstvo* [Fruit-growing], 2013, vol. 25, pp. 469–480 (In Russian).

7. Satake T., Kamiya K., An Y., Oishi T., Yamamoto J. The anti-thrombotic active constituents from *Centella asiatica*. *Biol. Pharm. Bull.*, 2007, vol. 30, no. 5, pp. 935–940.

8. Spectral Database for Organic Compounds SDBS. Available at: http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/img_disp.cgi?disptype=disp3&imgdir=hsh&fname=HSP01671&sdbno=673 (accessed 01.18.2018).

9. Spectral Database for Organic Compounds SDBS. Available at: http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/img_disp.cgi?disptype=disp&imgdir=hsh&fname=HSP04970&sdbno=1995 (accessed 01.18.2018).

10. Spectral Database for Organic Compounds SDBS. Available at: http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/img_disp.cgi?disptype=disp&imgdir=cds&fname=CDS04578&sdbno=673 (accessed 01.18.2018).

11. Spectral Database for Organic Compounds SDBS. Available at: http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/img_disp.cgi?disptype=disp&imgdir=cds&fname=CDS11804&sdbno=1995 (accessed 01.18.2018).

12. Kolnagorov K. P., Skakovskij E. D., Tychinskaja L. Yu., Gajdukevich O. A., Danilova O. A., Lamotkin S. A., Rykov S. V. Analysis of seed oil of berries of plants of the heather family. *Struktura i dinamika molekulyarnyh system: sbornik statej* [Structure and dynamics of molecular systems. Digest of articles], 2010, pp. 140–143 (In Russian).

13. Tsybmal I. N., Storozhok N. M. Bioactive lipids and antioxidants cranberry, lingonberry and thistle. *Butlerov Communications*, 2012, vol. 47, no. 9, pp. 150–155.

14. Spectral Database for Organic Compounds SDBS. Available at: http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/img_disp.cgi?disptype=disp&imgdir=hsh&fname=HSP49668&sdbno=1183 (accessed 01.18.2018).

15. Spectral Database for Organic Compounds SDBS. Available at: http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/img_disp.cgi?disptype=disp&imgdir=cds&fname=CDS07026&sdbno=1183 (accessed 01.18.2018).

16. Shish S. N., Shutova A. G., Skakovskiy E. D., Tychinskaja L. Ju. Composition of aquatic inflorescences of extracts of calendula inflorescence by NMR method. *Vestsi NAN Belarusi. Ser. him. navuk* [Proceedings of NAS of Belarus. Chemical series], 2017, no. 3, pp. 45–52 (In Russian).

Информация об авторах

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

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

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

Шиш Светлана Николаевна – аспирант, младший научный сотрудник отдела биохимии и биотехнологии растений. Центральный ботанический сад Национальной академии наук Беларуси (220012, г. Минск, ул. Сурганова, 2в, Республика Беларусь). E-mail: svetlana.shysh@gmail.com

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

Skakovskii Evgenii Dominikovich – PhD (Chemistry), head of the Laboratory of Physic-Chemical Methods of Research. 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

Tychinskaya Lyudmila Yulievna – PhD (Chemistry), Leading Researcher, the Laboratory of Physico-Chemical Methods of Research. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

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

Shysh Svetlana Nikolaevna – PhD student, Junior Researcher, the Department of Biochemistry and Plant Biotechnology. Central Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Belarus (2, Surganova str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svetlana.shysh@gmail.com.

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 02.04.2018

УДК 628.355

О. С. Дубовик¹, В. В. Сороговец², И. А. Гребенчикова², Р. М. Маркевич²¹УП «Минскводоканал»²Белорусский государственный технологический университет**УДАЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА И ФОСФОРА
ИЗ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ НЕФТЕПРОДУКТЫ**

Изучено влияние различного содержания нефтепродуктов на превращения азота аммонийного и фосфора фосфатного при инкубировании иловой смеси без аэрации и в условиях аэрации. В качестве нефтепродуктов использована смесь бензина и дизельного топлива (1 : 1).

Установлено, что содержание нефтепродуктов в сточных водах не оказывает существенного влияния на высвобождение фосфора фосфатного из биомассы активного ила в анаэробных условиях. В условиях аэрации удаление фосфора фосфатного из сточных вод затруднено при содержании нефтепродуктов 0,5 см³/дм³ и более, причем влияние нефтепродуктов наиболее ощутимо при наличии предварительной стадии инкубирования без аэрации.

Добавление нефтепродуктов в количестве 0,1 см³/дм³ существенно замедляет процесс удаления азота аммонийного, при более высоком содержании нефтепродуктов процесс удаления азота аммонийного практически полностью ингибируется.

Проведен гидробиологический анализ активного ила с различным содержанием нефтепродуктов. Содержание нефтепродуктов в количестве 0,5 см³/дм³ и более губительны для простейших активного ила.

Сделано заключение, что ингибирующее влияние нефтепродуктов на биоценоз активного ила определяется распределением компонентов нефтепродуктов в иловой суспензии, их присутствием в виде дисперсных частиц. Необходимы дополнительные исследования влияния нефтепродуктов на биоценоз активного ила при условии их систематического поступления.

Ключевые слова: очистка сточных вод, нефтепродукты, нитрификация, удаление фосфора фосфатного, микробиологический анализ.

O. S. Dubovik¹, V. V. Sorogovets², I. A. Grebenchikova², R. M. Markevich²¹UE "Minskvodokanal"²Belarusian State Technological University**NITROGEN AND PHOSPHORUS REMOVAL
FROM WASTEWATER CONTAINING OIL PRODUCTS**

The effect of different oil products quantity on transformation of nitrogen and phosphorus phosphate in incubating the sludge mixture without aeration and under aeration was studied. The mixture of petrol and diesel fuel was used like petroleum products.

It's established the oil products content in sewage don't apply significant impact on phosphorus phosphate releasing from the biomass of activated sludge in anaerobic conditions. It's difficult to remove phosphorus phosphate from sewage in aerobic conditions when the oil products content is 0.5 cm³/dm³ or more and the influence of petroleum products is the most noticeable in the presence of a preliminary stage without aeration.

The nitrogen removal process is significantly delayed by addition of petroleum products in the amount of 0.1 cm³/dm³, when petroleum products content is more higher the nitrogen deletion process is almost completely inhibited.

The hydrobiological analysis of activated sludge was carried out with various contents of petroleum products. The contents of petroleum products in the amount of 0.5 cm³/dm³ and more are harmful to the simplest organisms of activated sludge.

The conclusion is that the oil products inhibitory effect on the activated sludge biocenosis is determined by distribution of the oil products components in sludge suspension and their presence as dispersed particles. It's necessary to do the additional researches of oil products effect on the activated sludge biocenosis in conditions of their systematic supply.

Key words: sewage treatment, oil product, nitrification, phosphorus phosphate removal, microbiological analysis.

Введение. Эвтрофикация природных водоемов признана одной из важных и приоритетных проблем. Так как большинство сточных

вод после очистки сбрасываются в рыбохозяйственные объекты, очистка данных сточных вод является важным направлением в решении

этой проблемы. Именно поэтому интенсификация протекания процессов удаления азота и фосфора является очень значимой при биологической очистке сточных вод.

В настоящее время разработано и реализовано на практике огромное количество технологических вариантов очистки сточных вод. Основой любой технологической схемы очистки городских сточных вод являются механическая и биологическая стадии. Механическая стадия включает очистку на решетках, песколовках и первичных отстойниках. Биологическая стадия включает в себя очистку в аэротенках и разделение очищенных сточных вод и активного ила во вторичных отстойниках. Биологическая очистка сточных вод является наиболее эффективной и экономически более целесообразной.

Однако биологическая очистка сточных вод является и более сложным процессом, так как сам процесс очистки осуществляется специфическим биоценозом микроорганизмов, которые нуждаются в специальных условиях окружающей среды, а также отсутствии токсикантов, которые попадают на очистные сооружения в результате сброса в канализацию недостаточно очищенных производственных сточных вод. Эти соединения оказывают ингибирующее воздействие на биоценоз активного ила, причем, как правило, более выраженное на нитрифицирующие микроорганизмы, чем на гетеротрофные бактерии. Ингибиторами могут быть тяжелые металлы (медь, никель, хром, цинк и т. д.), а также органические вещества (ацетон, фенол, этанол, тиомочевина и т. д.) [1]. Известно, что ингибитором процессов нитрификации являются и соединения, поступающие в сточные воды в составе нефтепродуктов.

Авторы [2] отмечают, что, начиная с концентрации нефтепродуктов 5 мг/дм^3 , наблюдаются существенные изменения в состоянии биоценоза активного ила, что выражается в изменении прозрачности надильной жидкости, снижении подвижности коловраток и амёб, состоянии ресничной зоны инфузорий, появлении большого числа цист и нитчатых бактерий, что свидетельствует о токсичности сточных вод, содержащих нефтепродукты, и ухудшении условий функционирования биоценоза активного ила в целом.

В физическом смысле нефть – сложный коллоидный природный углеводородный раствор [3]. Она представляет собой очень сложную смесь органических соединений переменного состава, основная часть которой состоит из парафина и нафтенов – углеводородов предельного ряда, в состав входят различные смо-

лы, асфальтены, сера. Для улучшения антидеготационных и физико-химических свойств, например, бензинов к ним в качестве компонентов от 4 до 5% добавляют парафиновые углеводороды, ароматические углеводороды, кислородсодержащие соединения, а также для улучшения эксплуатационных свойств вводят присадки 1–2% (железосодержащие, марганецсодержащие и др.) [4, 5]. В бензиновых фракциях присутствуют все изомеры аренов до C_{10} , но преобладают толуол, *m*-ксилол и псевдокумол (от 20 до 60%) и около 40–50% *n*-алканов. Кроме того, ввиду большого отличия между составами нефтяного сырья достаточно сильно разнится и состав получаемых нефтепродуктов [5].

Поскольку в технологических схемах очистки городских сточных вод отсутствуют оборудование и/или сооружения для удаления нефтепродуктов, данный ингибитор оказывает существенное влияние на качество очистки сточных вод.

Цель работы заключалась в изучении влияния содержания нефтепродуктов на процессы удаления азота и фосфора из сточных вод, а также морфологических изменений в биоценозе активного ила.

Основная часть. Объектами исследования послужили циркуляционный активный ил и осветленные сточные воды, отобранные с 14.03.2018 по 30.03.2018 с двух площадок городских очистных сооружений. Стадия биологической очистки на первой площадке очистных сооружений представляет собой классические аэротенки-вытеснители, рассчитанные на биологическое окисление органических веществ (далее по тексту МОС-1), на второй площадке данная стадия представлена биореакторами (далее по тексту МОС-2), функционирующими в режиме каскадной денитрификации. В качестве нефтепродуктов использовали смесь бензина и дизельного топлива в соотношении 1 : 1 (плотность $0,768 \text{ г/см}^3$).

Эксперимент проводили согласно схеме (рис. 1). Циркуляционный активный ил и осветленные сточные воды смешивали в соотношении 1 : 1 и добавляли нефтепродукты в количестве 0,1, 0,25, 0,5, 1, 5 $\text{см}^3/\text{дм}^3$, оставляя в качестве контрольной пробу без добавления нефтепродуктов.

Приготовленную иловую смесь в закрытых флаконах (для предотвращения поступления воздуха) инкубировали в хладотермостате с температурой 25°C на протяжении 1,5 ч, отбирая пробы для анализа через каждые 30 мин инкубирования. После инкубирования без аэрации иловую смесь переливали в

конические колбы, закрывали колпачками и помещали в шейкер-инкубатор с рабочей частотой 150 мин^{-1} , температурой 25°C и инкубировали на протяжении 1,5–4,0 ч. Отбор проб производили через каждые 30 мин инкубирования в течение первых 1,5 ч, а затем выборочно через 2,5 и/или 4 ч.

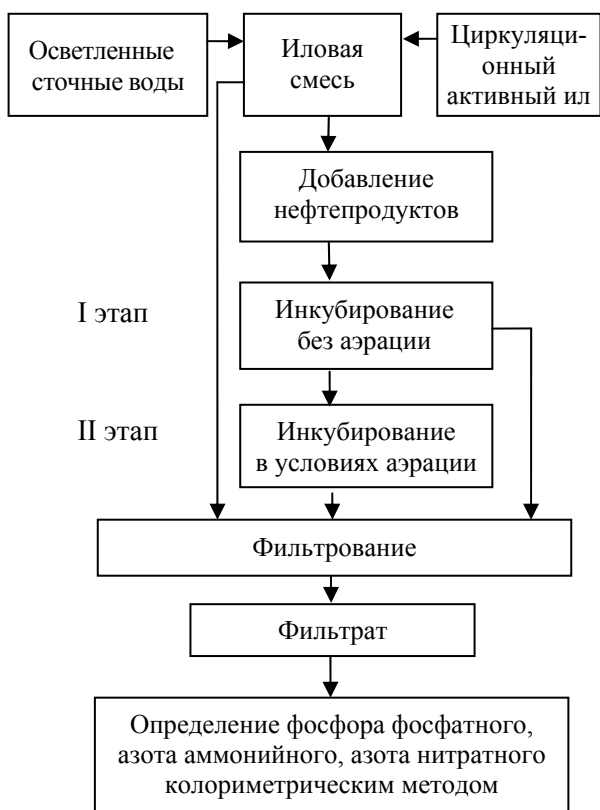


Рис. 1. Схема эксперимента

Все измерения проводили колориметрическим методом: определение фосфора фосфатного основано на взаимодействии с молибдатом аммония с последующим восстановлением полученного комплекса аскорбиновой кислотой; содержание азота аммонийного – на взаимодействии с реактивом Несслера, нитратного азота – с салициловой кислотой. Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений, получаемых в условиях повторяемости) соответствовал характеристикам методик, по которым производились измерения.

Микробиологический анализ иловой смеси проводили до и после добавления нефтепродуктов, а также после трехдневного инкубирования в лабораторных условиях.

Начальное содержание фосфора фосфатного в иловой смеси (после смешивания осветленных сточных вод и циркуляционного активного ила) было $6,0 \text{ мг/дм}^3$. После инку-

бирования $1,5 \text{ ч}$ в анаэробных условиях концентрация фосфора фосфатного составила $20,9\text{--}23,4 \text{ мг/дм}^3$. Влияния нефтепродуктов на процесс высвобождения фосфора фосфатного из биомассы активного ила отмечено не было (рис. 2, на оси абсцисс отмечено время отбора проб в течение $1,5 \text{ ч}$ инкубирования иловой смеси). Начальная концентрация азота аммонийного в смеси составила $43,6 \text{ мг/дм}^3$, в течение $1,5 \text{ ч}$ инкубирования концентрация его изменялась незначительно и в конце эксперимента была в диапазоне $44,0\text{--}44,6 \text{ мг/дм}^3$ (рис. 3).

После анаэробного инкубирования пробы ставили на инкубирование с аэрацией. Концентрация фосфора фосфатного, для контрольных проб во все дни экспериментов, через $2,5 \text{ ч}$ снижалась до концентрации менее $1,0 \text{ мг/дм}^3$. Динамика изменения концентрации фосфора фосфатного отображена на рис. 4: при наличии стадии анаэробного инкубирования (а) и без стадии анаэробного инкубирования (б), содержание нефтепродуктов $0,1$ и $0,5 \text{ см}^3/\text{дм}^3$. Можно отметить, что при наличии анаэробной стадии скорость удаления фосфора фосфатного существенно зависит от содержания нефтепродуктов, при их содержании $0,1$ и $0,5 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ конечное содержание фосфора фосфатного составляет $7,4$ и $11,2 \text{ мг/дм}^3$. При аэробном инкубировании (без стадии анаэробного инкубирования) влияние нефтепродуктов на удаление фосфора фосфатного практически не наблюдается (рис. 4).

Снижение концентрации азота аммонийного для холостых проб через $2,5\text{--}4,0 \text{ ч}$ составляло 90% (рис. 3). При добавлении нефтепродуктов в количестве $0,1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ процесс удаления азота аммонийного замедлялся так, что через $2,5\text{--}4,0 \text{ ч}$ его содержание уменьшалось лишь на 17% , при более высоком содержании нефтепродуктов процесс удаления азота аммонийного практически полностью ингибировался.

Концентрация азота нитратного (после аэробной стадии, через 4 ч) для проб с содержанием нефтепродуктов $0,5$ и $1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ составила менее $2,0 \text{ мг/дм}^3$, при том что в контроле и при содержании нефтепродуктов $0,1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ имеют место процессы нитрификации. Это свидетельствует о полном ингибировании процесса нитрификации при содержании нефтепродуктов $0,5$ и $1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ (рис. 5).

Для микробиологического анализа использовали смесь сточных вод и активного ила МОС-1 и МОС-2 – контрольную пробу и пробы с содержанием нефтепродуктов $0,1, 0,25, 0,5, 1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ (после добавления нефтепродуктов, 4 ч анаэробных условий).

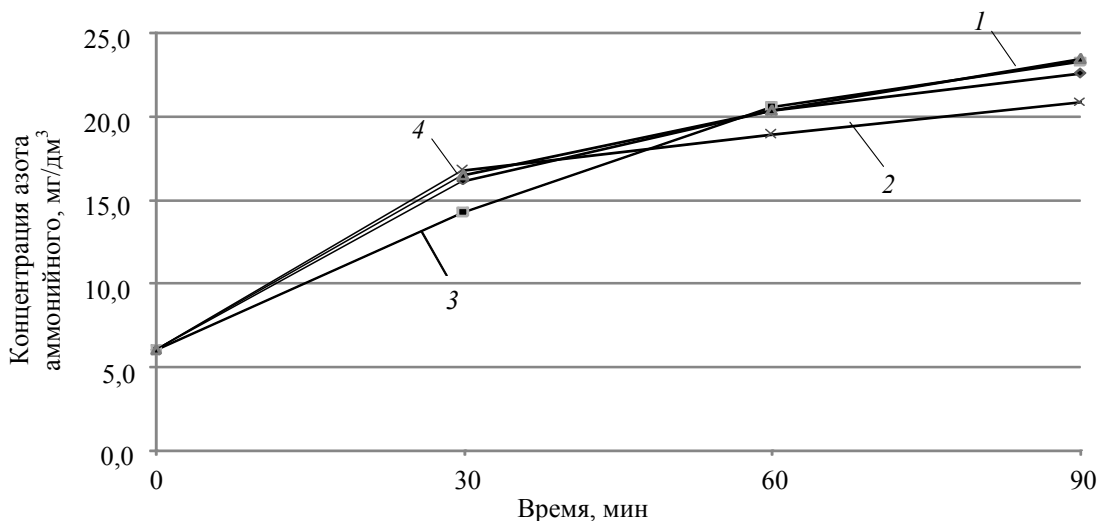


Рис. 2. Высвобождение фосфора фосфатного из биомассы активного ила в анаэробных условиях:
 1 – контрольная проба; 2 – содержание нефтепродуктов $0,5 \text{ см}^3/\text{дм}^3$;
 3 – содержание нефтепродуктов $1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$; 4 – содержание нефтепродуктов $5 \text{ см}^3/\text{дм}^3$

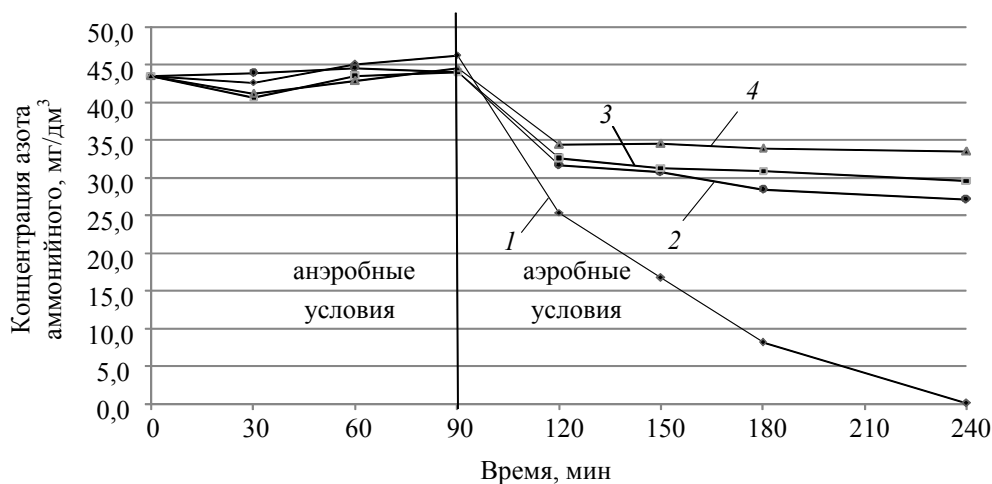
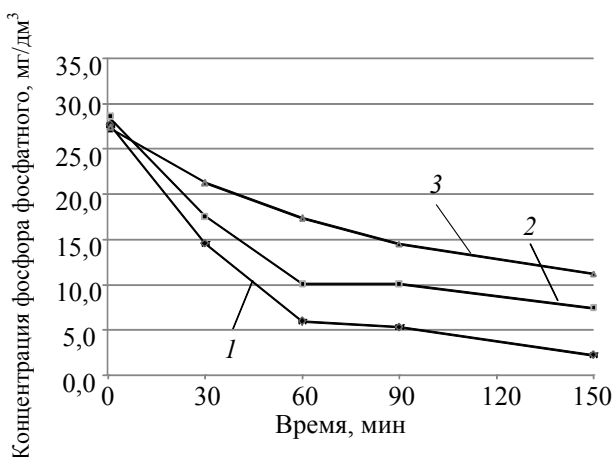
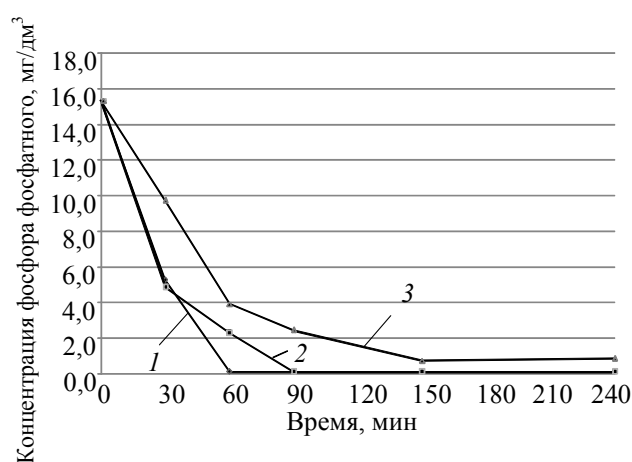


Рис. 3. Изменение концентрации азота аммонийного в анаэробных и аэробных условиях:
 1 – контрольная проба; 2 – содержание нефтепродуктов $0,1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$;
 3 – содержание нефтепродуктов $0,25 \text{ см}^3/\text{дм}^3$; 4 – содержание нефтепродуктов $0,5 \text{ см}^3/\text{дм}^3$



а



б

Рис. 4. Поглощение фосфора фосфатного из биомассы активного ила в аэробных условиях после анаэробных (а) и только в аэробных условиях (б):

1 – контрольная проба; 2 – содержание нефтепродуктов $0,1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$; 3 – содержание нефтепродуктов $0,5 \text{ см}^3/\text{дм}^3$



Рис. 5. Превращение азота аммонийного в азот нитратный при различных концентрациях нефтепродуктов

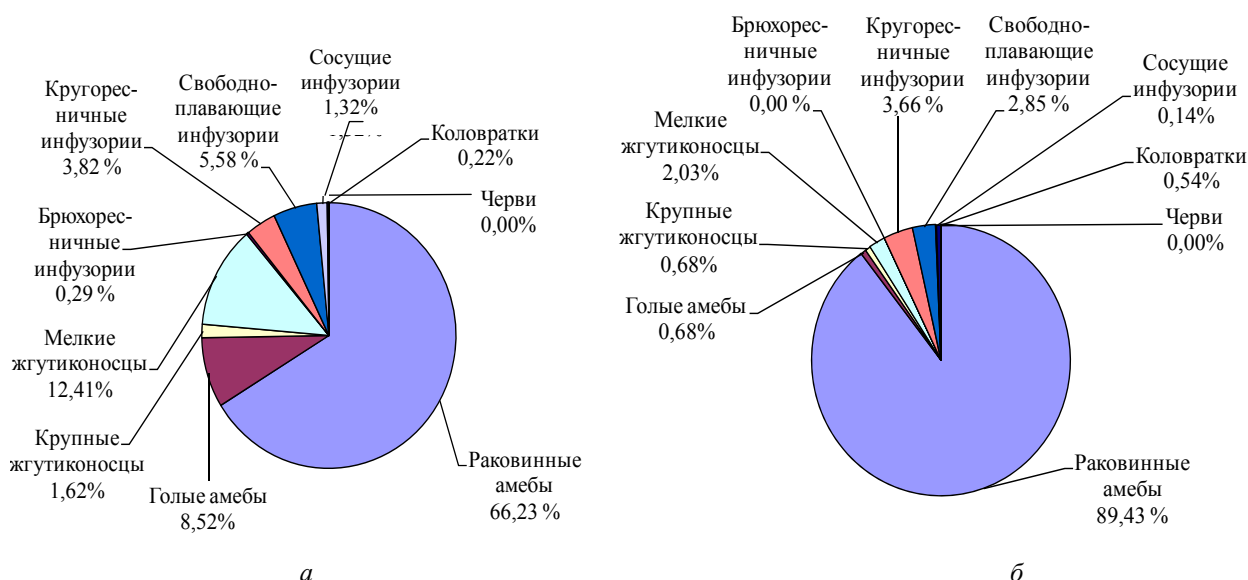


Рис. 6. Биоценоз контрольной пробы активного ила: а – МОС-1; б – МОС-2

Для оценки состояния биоценоза определяли соотношение численности организмов разных индикаторных групп в контрольных пробах (рис. 6).

При нормально протекающем процессе очистки в биоценозе отсутствуют численно доминирующие виды или такое доминирование минимально. Кроме того, не наблюдается значительных перекосов соотношения численности организмов различных индикаторных групп, и это соотношение мало изменяется с течением времени.

В активном иле обеих станций в биоценозе значительно преобладали раковинные амёбы (66% для МОС-1 и почти 90% для МОС-2). Вторыми по значимости на МОС-1 выступали индикаторные группы голых амёб (8,5%) и

мелких жгутиконосцев (12,4%), доля остальных групп организмов составляла 0,2–5,6%. На МОС-2 доля других индикаторных групп составляла 0,1–3,7%. Это обстоятельство говорит о недостаточной сбалансированности обоих биоценозов, в особенности для МОС-2.

В целом биоценоз активного ила аэротенков МОС-1 и МОС-2 можно отнести к типам биоценозов со средним деструкционным потенциалом [6].

При внесении в иловую смесь нефтепродукты распределялись в ней в виде капель, часть которых сорбировалась на нитях нитчатых бактерий (рис. 7). После нескольких часов контакта (для проб без аэрирования) при обработке нефтепродуктами в количестве до 0,25 см³/дм³ в активном иле не наблюдалось видимых изменений.

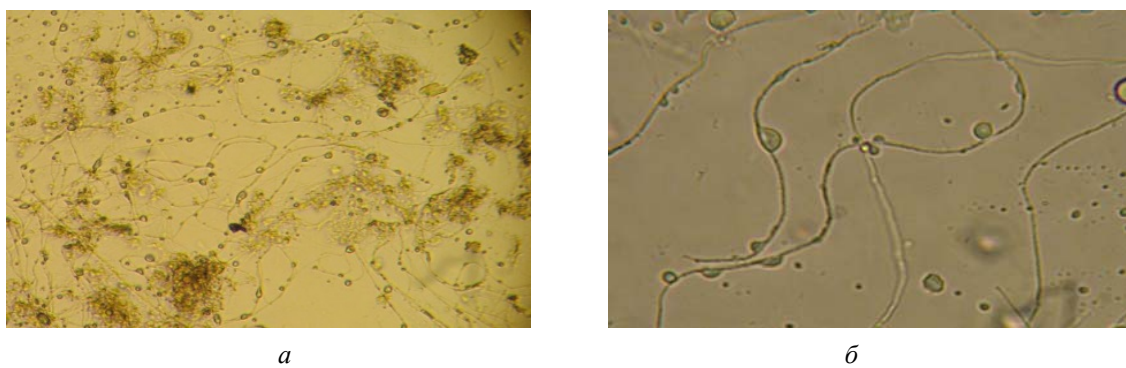


Рис. 7. Адсорбция нефтепродуктов на нитчатых бактериях:
 а – увеличение 100 : 1; б – увеличение 400 : 1

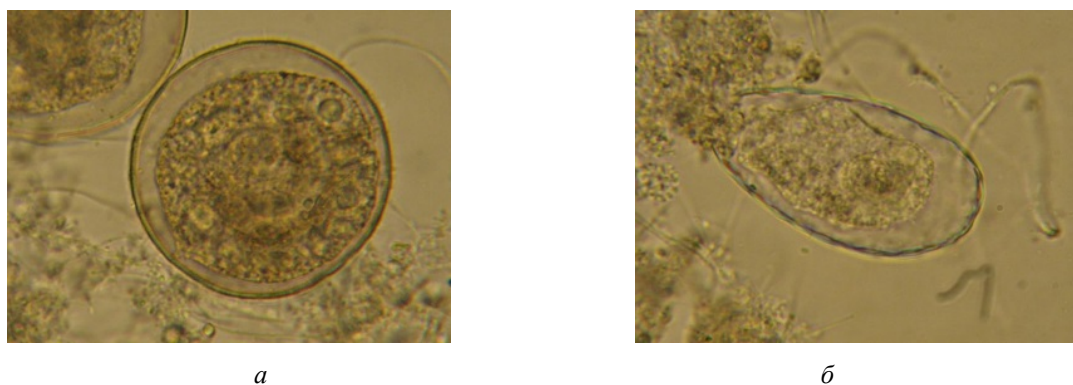


Рис. 8. Погибшие организмы, содержание нефтепродуктов $1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ (увеличение 100 : 1):
 а – *Arcella vulgaris*; б – *Euglypha* sp.

При содержании нефтепродуктов в количестве $0,5$ и $1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ обнаружено большое количество погибших организмов (рис. 8). При этом не прослеживается корреляция между содержанием нефтепродуктов и количеством погибших микроорганизмов, что, вероятно, связано с неравномерным распределением нефтепродуктов в иловой суспензии, их присутствием в виде дисперсных частиц.

При культивировании иловых смесей в аэробных условиях капли нефтепродуктов отсутствовали. Существенных изменений при количестве нефтепродуктов $0,25 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ не наблюдалось. При содержании нефтепродуктов $1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ обнаружены лишь несколько видов простейших микроорганизмов – *Peranema trichophorum*, *Vorticella microstoma* (тела инфузорий сильно деформированы, однако втянутые внутрь реснички двигались).

Заключение. Установлено, что содержание нефтепродуктов в сточных водах не оказывает существенного влияния на высвобождение фосфора фосфатного из биомассы активного ила в анаэробных условиях. Удаление

фосфора фосфатного из сточных вод в условиях аэрации затруднено при содержании нефтепродуктов $0,5 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ и более, причем влияние нефтепродуктов наиболее ощутимо при наличии стадии инкубирования без аэрации. Добавление нефтепродуктов в количестве $0,1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ существенно замедляет процесс удаления азота аммонийного, при более высоком содержании нефтепродуктов процесс удаления азота аммонийного практически полностью ингибируется. Содержание нефтепродуктов более $1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ губительно для простейших микроорганизмов активного ила и полностью нарушает процессы удаления азота и фосфора из сточных вод.

Стоит отметить, что данные закономерности получены в лабораторных условиях на реальных городских сточных водах, имеющих непостоянный качественный и количественный состав. Влияние содержания нефтепродуктов в сточных водах изучено при условии однократного их добавления, систематическое поступление ингибиторов не выявлялось, оно может иметь более выраженные последствия.

Литература

1. Харьковина О. В. Эффективная эксплуатация и расчет сооружений биологической очистки сточных вод. Волгоград: Панорама, 2015. 433 с.

2. Биомониторинг активного ила – перспективный путь решения проблемы экспресс-контроля процесса биологической очистки нефтесодержащих сточных вод / Е. С. Балымова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 2. С. 50–52.

3. Геология и геохимия нефти и газа / О. К. Баженова [и др.]. М.: Издательство МГУ, 2000. 384 с.

4. Стахов Е. А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов. Л.: Недра, 1983. 263 с.

5. Капустин В. М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. М.: КолосС, 2008. 232 с.

6. Жмур Н. С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: АКВАРОС, 2003. 512 с.

References

1. Kharkina O. V. *Effektivnaya ekspluatatsiya i raschet sooruzheniy biologicheskoy ochistki stochnyih vod* [Effective operation and calculation of biological wastewater treatment plants]. Volgograd, Panorama, 2015. 433 p.

2. Balymova E. S., Zakirov R. K., Gaynetdinova R. R., Ahmadullina F. Yu. Biomonitoring of activated sludge is a promising way to solve the problem of express control of the process of biological treatment of oil wastewater. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2012, vol. 15, no. 2, pp. 50–52 (In Russian).

3. Bazhenova O. K., Burlin Yu. K., Sokolov B. A., Khain V. E. *Geologiya i geohimiya nefi i gaza* [Geology and geochemistry of oil and gas]. Moscow, Publishing House of Moscow State University, 2000. 384 p.

4. Stakhov E. A. *Ochistka neftesoderzhaschih stochnyih vod predpriyatij hraneniya i transporta nefteproduktov* [Cleaning of oily waste water storage and transportation of petroleum products]. Leningrad, Nedra Publ., 1983. 263 p.

5. Kapustin V. M. *Neftyanyie i alternativnyie topliva s prisadkami i dobavkami* [Petroleum and alternative fuels with additives and additives]. Moscow, Colossus Publ., 2008. 232 p.

6. Zhmur N. S. *Tehnologicheskie i biohimicheskie protsessyi ochistki stochnyih vod na sooruzheniyah s aerotenkami* [Technological and biochemical processes of wastewater treatment in structures with aerotanks]. Moscow, AKVAROS Publ., 2003. 512 p.

Информация об авторах

Дубовик Ольга Сергеевна – ведущий инженер-технолог Минских очистных сооружений. УП «Минскводоканал» (220088, г. Минск, ул. Пулихова, 15, Республика Беларусь). E-mail: dubovik.volha@gmail.com

Сороговец Вероника Валентиновна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: sorogovets.veronika@mail.ru

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

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

Information about the authors

Dubovik Ol'ga Sergeevna – leading engineer technologist, Minsk Wastewater Treatment Plant. UE “Minsk-vodokanal” (15, Pulihova str., 220088, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dubovik.volha@gmail.com

Sorokovets Veronika Valentinovna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sorogovets.veronika@mail.ru

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

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

Поступила 27.03.2018

ГЕОЭКОЛОГИЯ

УДК 324.354(478)+504.062

И. В. Войтов

Белорусский государственный технологический университет

АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ УПРАВЛЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИМ СОСТОЯНИЕМ ПРИРОДНОЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И РЕСУРСОБЕСПЕЧЕННОСТИ СОВРЕМЕННЫХ ИННОВАЦИОННЫХ ПРОИЗВОДСТВ

В статье кратко изложены анализ и оценки показателей управления экологическим состоянием основных природных ресурсов, используемых в народном хозяйстве Беларуси, расчеты техногенных нагрузок на природные компоненты окружающей среды (атмосферный воздух, почвенный покров, водные ресурсы).

Уделено внимание расчетам транспортной, демографической, сельскохозяйственной, промышленной и других нагрузок на природную окружающую среду. Рассмотрена обобщенная комплексная оценка экологического состояния территорий административных районов.

Ключевые слова: природная окружающая среда, природные ресурсы, техногенная нагрузка.

I. V. Voitau

Belarusian State Technological University

ANALYSIS OF MANAGEMENT PERFORMANCE EVALUATION METHODS ECOLOGICAL STATE OF THE NATURAL ENVIRONMENT AND RESOURCE SUPPLY MODERN INNOVATIVE INDUSTRIES

The article briefly presents the analysis and evaluation of indicators of environmental management of basic natural resources used in the national economy of Belarus, the calculations of man-made loads on the natural components of the environment (air, soil, water resources).

Attention is paid to the calculations of transport, demographic, agricultural, industrial and other loads on the natural environment. The generalized complex assessment of the ecological state of the territories of administrative regions is considered.

Key words: natural environment, natural resources, technogenic load.

Введение. Современные тенденции развития цивилизации, природопользования и природоохранной деятельности требуют пристального внимания к проблемам сохранения качества окружающей среды (ОС). Одно из важных решений таких задач связано с разработкой методов оценки и управления экологическим состоянием природных компонентов, их возможной трансформацией и сохранением естественных природных показателей под воздействием все нарастающих технологических нагрузок. В связи с этим в отечественной и зарубежной литературе много работ посвящено вопросам методологии природоохранного назначения, различающихся как методами анализа и оценок состояния ОС, так и практическими задачами для решения данной глобальной проблемы.

Основная часть. В Белорусском государственном технологическом университете разработан и научно обоснован вариант решения про-

блемы управления качеством ОС, базирующийся на анализе и оценке экологического состояния основных природных сред (ПС) (водных объектов, атмосферного воздуха, почв и почвенного покрова) и природно-территориальных (природно-техногенных) комплексов (ПТК), с системой природоохранных мероприятий, обеспечивающих заданное воздействие на состояние ПС и ПТК с соблюдением условий биосферно совместимого природопользования, прогрессивного развития природных экосистем и благоприятных условий проживания населения.

Принципиальное отличие предложенного метода состоит в том, что на основании системного подхода обосновано понятие экологического состояния административных территорий в виде двух относительно самостоятельных и одновременно взаимосвязанных, взаимодействующих составляющих. Это, во-первых, природно-экологический потенциал территории (ПЭП),

рассматриваемый нами как экологический актив (позитив) ландшафтов, определяющий важнейшие общесистемные свойства – способность выполнять средоформирующую и ресурсовоспроизводящую функции. Во-вторых, это хозяйственная освоенность территории, оцениваемая нами как экологический негатив, характеризующий в первую очередь интенсивность и масштабы техногенного воздействия на природные среды.

В этом случае задача по оценке экологического состояния в определении важнейших приоритетных признаков, отражающих сущность и степень выявления этих составляющих, заключается в комплексировании таких параметров в критерии, адекватно и полно отражающие их взаимосвязь и взаимовлияние.

В составе природно-ресурсного потенциала (ПРП) нами рассматриваются природные элементы, обладающие репродуктивными способностями и обеспечивающие условия позитивного протекания природных процессов. Это, прежде всего, экологический каркас – пространственная система особо охраняемых природных территорий (ООПТ), а также лесные массивы, болота, естественные кормовые угодья, поверхностные водные пространства, кустарники. Данные образования на оцениваемых территориях создают пространственные зоны экологической стабилизации и ландшафтно-стабилизирующие комплексы, препятствующие развитию негативных процессов. Комплексная характеристика ПЭП ($I_{пэп}$), формируемого из первого блока информации для анализа экологического состояния ПТК, определяется выражением [1]

$$I_{пэп} = \frac{\sum_{i=1}^n F_{i(мл)} \cdot K_i}{F_{общ}}, \quad (1)$$

где $F_{i(мл)}$ – площадь единичного малоизмененного ландшафта; K_i – показатель степени нарушения контура, рассчитанный или назначенный; $F_{общ}$ – общая площадь оцениваемой территориальной единицы.

Для оценки различий в степени изменений элементов структуры территориального комплекса от техногенных воздействий используется показатель – коэффициент самовосстановления – самоочищения [1]:

$$K_{сам} = f(O_{сл} \cdot O_{гкп} \cdot O_{хпп}), \quad (2)$$

где $O_{сл}$, $O_{гкп}$, $O_{хпп}$ – оценки по блокам параметров структуры ландшафта, гидроклиматического потенциала и характеристик почвенного покрова соответственно.

Первый блок информации для анализа и расчета $I_{пэп}$ и $K_{сам}$ состоит из данных, характеризующих природные комплексы, обеспечи-

вающие выполнение важнейших биосферных функций, определяемых нами как ПЭП:

- малоизмененных ландшафтов (МЛ): заповедники, заказники, национальные парки, лесные массивы, водные пространства, естественные кормовые угодья, болота, кустарники;

- гидроклиматического потенциала (ГКП): уровень грунтовых вод, коэффициент поверхностного стока, соотношение осадков и испарения, количество поглощенной радиации, сумма положительных температур;

- показателей структуры ландшафта (СЛ): полнота составляющих компонентов, ранг господствующего комплекса, вертикальное расчленение, современная нарушенность – доли пашни и мелиорированных земель;

- характеристик почвенного покрова: распределение земель по гранулометрическому составу, содержанию гумуса, контурности, уклону, значению рН, заустаренности.

В качестве экологического эквивалента воздействий промышленной, сельскохозяйственной, транспортной и демографической видов нагрузки на оцениваемую территорию принят индекс хозяйственной освоенности ($I_{хо}$), выражающий долю суммарной загрязненной территории в общей площади ($F_{общ}$) [1]:

$$I_{хо} = \frac{\sum_{i=1}^n F_{загр(i)} \cdot K_{сам}}{F_{общ}}, \quad (3)$$

где $F_{загр(i)}$ – хозяйственно освоенные территории, дифференцированные по источникам воздействия (видам техногенных нагрузок).

Второй блок информации, включающий информационное обеспечение для расчетов $I_{хо}$ – индекса хозяйственной освоенности территорий, состоит:

- из промышленной нагрузки: выбросы, классифицированные по группам токсичности (4 гр.), стоки, классифицированные по группам токсичности (4 гр.), значения коэффициентов токсичности по группам;

- транспортной нагрузки: длина дорог (приведенная) с твердым покрытием и грунтовых, интенсивность движения по дорогам (приведенная), количество транспортных узлов и единиц;

- сельскохозяйственной нагрузки: площадь сельхозугодий (приведенная) – пашни, сенокосы, пастбища, количество внесенных веществ, минеральных удобрений, ядохимикатов, количество животноводческих комплексов, количество животных (в условных единицах), распределение земель по агрохимическим показателям;

- демографической нагрузки: количество городов, количество сельских населенных пунк-

тов, численность населения поселений, статус поселений.

В качестве дополнительных оценок экологического состояния территорий предложены структурные характеристики-коэффициенты организации территорий:

1) коэффициент раздробленности зон (K_p) с малоизмененным ландшафтом (ПЭП) и ареалов хозяйственной освоенности [1]:

$$K_p = \frac{\sum_{i=1}^n F_{эл(i)}}{n \cdot F_{общ}}, \quad (4)$$

где $F_{эл(i)}$ – площадь единичного (элементарного) контура малоизмененных (условно ненарушенных $F_{унн}$) или (и) загрязненных ландшафтов ($F_{загр}$); n – количество учитываемых контуров; $F_{общ}$ – общая площадь оцениваемых территорий.

2) коэффициент меры экологической сопряженности ($m_{эс}$), характеризующий степень размежевания (разнесения) контрастных зон [1]:

$$m_{эс} = \frac{\sum_{i=1}^n L_i}{n}, \quad (5)$$

где L_i – расстояние между центрами единичных полярных зон (условно ненарушенной и загрязненной); n – количество пар таких зон, выделенных на оцениваемой территории.

При управлении процессом территориальной организации и экологическим состоянием территорий необходимо стремиться к обеспечению условия [1]

$$K_p^{унн} \rightarrow \max; K_p^{загр} \rightarrow \min. \quad (6)$$

Рассмотренные главные показатели ($I_{пэп}$, $I_{хо}$, $K_{сам}$, K_p , $m_{эс}$) экологического состояния (ЭС) административных территорий разработаны, широко испытаны и опробованы на отдельных примерах анализа и оценок ЭС трех базовых районов Брестской области – Каменецкого, Пружанского и Брестского. Информационное обеспечение, включающее приведенные выше структурные компоненты в составе двух блоков информации, сформированы из данных Брестского областного комитета Минприроды и доступных статистических сборников [1–3].

Следует отметить, что все показатели и расчетные зависимости для анализа и оценки влияния всех видов технической нагрузки на ПТК и природные среды (промышленная, сельскохозяйственная, транспортная и демографи-

ческая) выполнены применительно к балльной системе оценок. Подробное обоснование необходимости применения этой системы, расчетных формул по каждому виду нагрузок, процедур выполнения расчетов и полученных данных, информационного обеспечения используется для дальнейшей реализации аналогичных оценок.

Расчет техногенных нагрузок на природные компоненты окружающей среды. Расчет промышленных нагрузок [1, 2]. Оценка зоны воздействия промышленных производств выполнена с использованием обобщенного показателя – модуля техногенного давления, который сформирован на основе показателей экологической опасности отраслей промышленности.

Экологическая опасность отраслей оценена по санитарно-гигиеническим нормативам основных ингредиентов выбросов (стоков) с учетом совокупности характеристик производств, отражающих важнейшие показатели воздействия: землеемкости, водопотребления, отходов, объемов продукции, численности производственного персонала и т. д. С использованием имеющейся классификации отраслей промышленности по токсичности выбросов и стоков (разработка МГУ) и на основании имеющихся экспертных оценок предложены весовые коэффициенты для каждого класса производств, причем единица присвоена наименее опасной IV группе (табл. 1) [1, 2].

С учетом высокой пространственной мобильности выбросов промышленных производств в атмосферу и существенного их негативного воздействия на все элементы окружающей среды выбросам в атмосферу присвоено приоритетное значение в формировании модуля техногенного давления. Сточные воды производств, характеризующиеся также высокими показателями токсичности, локализуются в водных потоках территории и в этой связи представляют сравнительно меньшую опасность для окружающей среды, что может быть оценено коэффициентом приведения стоков по воздействию, равному 0,3. Таким образом, обобщенный показатель воздействия промышленных производств ($\Pi_{пр}$) представлен в виде [1, 2]

$$\Pi_{пр} = P_{IV} + 1,4P_{III} + 3,3P_{II} + 7P_I + (Q_{IV} + 1,3Q_{III} + 3,0Q_{II} + 8Q_I), \quad (7)$$

где P_{IV} , P_{III} , P_{II} , P_I – суммарное количество выбросов промышленных производств по группам токсичности; Q_{IV} , Q_{III} , Q_{II} , Q_I – суммарное количество стоков (категория недостаточно очищенных вод) по группам токсичности.

Таблица 1

Классификация промышленных выбросов и стоков по группам токсичности [1, 2]

Выбросы (P)				Стоки (Q)			
I	II	III	IV	I	II	III	IV
Цветная металлургия. Химическая промышленность	Нефтехимическая и микробиологическая промышленность	Черная металлургия и деревообрабатывающая промышленность	Теплоэнергетика, машиностроение, легкая и пищевая промышленность	Микробиологическая промышленность, нефтехимическая, деревообрабатывающая промышленность	Цветная и черная металлургия	Пищевая, топливная промышленность, стройматериалы	Машиностроение, легкая промышленность, стройматериалы
Весовой коэффициент							
7,0	3,3	2,4	1,0	8,0	3,0	1,3	1,0

Расчет сельскохозяйственной нагрузки. Современное сельскохозяйственное производство необходимо рассматривать как комплекс антропогенных факторов, оказывающих многомерное и многоплановое воздействие на все природные среды. По величине отходов, по составу и токсичности загрязняющих веществ, по территориальному охвату оно во многих случаях превосходит промышленность. Для расчета сельскохозяйственной нагрузки $F_{загр}^{c-x}$ (км²) предлагаются зависимости [1, 2]:

$$F_{загр}^{c-x} = (F_{паш} + F_{ку}) \cdot K^{c-x};$$

$$K^{c-x} + 0,0176 \cdot P_{уд} + 1,12 \cdot P_{ях} + 0,0438 \times N_{жив} + 0,0344 \cdot F_{эр}, \quad (8)$$

где $F_{паш}$, $F_{ку}$ – площадь пахотных земель и кормовых угодий (га); K^{c-x} – приведенный коэффициент сельскохозяйственной нагрузки; $P_{уд}$ (кг/га), $P_{ях}$ (кг/га), $N_{жив}$ (усл. ед./га), $F_{эр}$ (%) – количество минеральных удобрений.

Расчет транспортной нагрузки [1, 2]. Среди оцениваемых нами видов загрязнения природной среды транспортная нагрузка в настоящее время в связи с общей в мире тенденцией интенсификации транспортных перемещений является самой значимой. Как свидетельствует мировая статистика, в общем за-

грязнении атмосферы на долю транспорта приходится до 80%, причем основной вред принадлежит автодорожному транспорту. Остальные виды (железнодорожный, воздушный, водный) как по доли перевозимых грузов, так и доли загрязнения окружающей среды составляют незначительные величины [1, 2].

Загрязненную территорию вдоль транспортных сетей (дорог) следует рассчитывать с использованием следующих зависимостей [1, 2]:

$$F_{загр}^{тп} = \sum_{i=1}^n L_i \cdot B_i = 0,126И \cdot 10^{-3}; \quad (9)$$

$$K_{кор} = \frac{75 + 5B_{пн}}{100},$$

где L_i – отдельные участки дорог или дороги, имеющие различную интенсивность движения; B_i – двойная полоса загрязнения дорог (км); $И$ – интенсивность движения транспорта на дорогах (ед./сут); $K_{кор}$ – коэффициент корректировки расчетной ширины загрязненной полосы конкретных участков дорог; $B_{пн}$ – средневзвешенный балл учитываемой дороги, рассчитанный по отдельным ее участкам.

В табл. 2 [1, 2] приведены балльные оценки основных факторов в уравнениях (9).

Таблица 2

Балльные оценки топографических и метеорологических факторов местности [1, 2]

Параметр	Балл оценки
Наличие лесозащитной полосы	1–2
Скорость ветра, м/с:	
0–5	2
5–20	3–4
Характер местности:	
холмистый	4
равнинный	5

Расчет демографической нагрузки. Под демографической нагрузкой мы понимаем непосредственное воздействие населения на природную среду в результате его жизнедеятельности (социальный аспект), а также через хозяйственную деятельность, обеспечивающую индивидуальные интересы (работы на приусадебных и садовых участках, налаживание трудовых и социальных связей, рекреационное воздействие и др.). Сюда относятся воздействия населения на компоненты природной среды, расположенные в непосредственной близости от населенных пунктов (место проживания).

Для расчета демографической нагрузки предлагается система расчетных зависимостей [1, 2]:

$$F_{1загр}^{дем} = \sum_{i=1}^n n \cdot F_{возд};$$

$$F_{возд} = 1,3F_{сельск} + f_n NK; \quad (10)$$

$$K_{кор} = \frac{75 + 5B_{пл}}{100};$$

$$F_{2загр}^{дем} = 1,23 \cdot N_{общ} + 0,84N_{сельск} + 0,084n_{пос}, \quad (11)$$

где $F_{возд}$ – площадь зоны воздействия отдельного поселения (га); f_n – индивидуальный надел земли на одного жителя (0,4 га); N – численность населения (чел.); K – коэффициент сельского уклада жизни (K_1 – 0,5 (малые города), K_2 – 0,7 (поселки городского типа), K_3 – 1,0 (села)); $K_{кор}$ – корректирующий показатель при расчете площади воздействия отдельных поселений; $B_{пл}$ – балл по плотности населения, отнесенный именно к этой зоне; n – количество учитываемых ареалов расселения.

Формула (11) отражает обобщенное регрессионное уравнение, которое может быть использовано для упрощений оценки территориальной единицы ранга административного района и ниже, в котором $N_{общ}$ – общая численность населения (тыс. чел.); $N_{сельск}$ – численность сельских жителей (тыс. чел.); $n_{пос}$ – число поселений (деревень, поселков).

Полученная система комплексной балльной оценки и база данных для их реализации могут быть широко использованы в ряде природоохранных мероприятий, в основе которых лежат контроль и учет всех источников загрязнения ОС, их минимизации с применением законодательных нормативных методов воздействия на природопользователей, оперативных и плановых мероприятий, обеспечивающих уменьшение техногенного влияния на те или иные компоненты природной среды [1, 2].

Все основные показатели комплексной оценки и управления качественным состоянием окружающей среды выполнены, как будет показано ниже, в системе количественных оценок.

Система обобщенной (комплексной) оценки экологического состояния территорий административных районов [1, 2]. Вторым не менее важным этапом в разработке методов анализа и управления качеством ОС заключается в обосновании на базе полученных данных на первом этапе исследований критериев и показателей обобщенных оценок с учетом социального аспекта в экологическом состоянии административных территорий. Важным моментом на этом этапе была разработка информации и критериев для практических расчетов ранговой оценки экологического состояния и условий проживания населения на исследуемых территориальных объектах. Распределение этих объектов по ранговым уровням и условиям проживания позволяет выделить территории, на которых эти оценки приближаются или находятся в неблагоприятных границах, что требует принятия определенных управленческих решений по уменьшению влияния выявленных источников неблагоприятия и снижению их воздействия на состояние здоровья населения [1, 2].

В результате выполнения на втором этапе исследований разработана система комплексной количественной оценки экологического состояния территорий локального уровня (отдельные выделы, административные районы и другие территории), которая предназначена для практического использования специалистами природоохранных служб при решении многих задач в области природопользования и охраны окружающей среды.

Первоначально были определены природные объекты и параметры ПЭП, $I_{пэп}$ и $I_{хо}$, сформированы цели исследований, анализа, оценок и последующих расчетов (рис. 1) [1, 2], в перечень которых могут входить:

- общий анализ экологического состояния территориальных единиц преимущественно административной дифференциации;
- сравнительная оценка экологического состояния конкретной территориальной единицы на фоне общих оценок;
- оценка вклада отдельных категорий природных комплексов в общих показателях системы оценки;
- сравнительная оценка воздействия отдельных видов хозяйственной деятельности на общий показатель техногенного воздействия и комплексное состояние окружающей среды;
- геоэкологическое картографирование территории как исходный материал для анализа и принятия решений.

Такие цели исследования необходимы при решении ряда природоохранных практических задач, требующих принятия управленческих решений, а именно [1, 2]:

1) экспертизе новых производственных и социально-экономических проектов различного уровня;

2) распределении финансовых средств на природоохранные мероприятия по административным территориальным единицам;

3) контроле и оценке экологичности используемых технологий ряда отраслей народнохозяйственного комплекса территорий;

4) оценке биосферной совместимости реализуемого на конкретной территориальной единице вида природопользования и др.

Выбор территориальных единиц обосновывается следующими соображениями.

Для сравнительного анализа в географическом аспекте выбраны наиболее важные обобщенные объекты (три соседствующих района), достаточно представительные для Юго-Западного (Брестская область), Северного (Витебская), Центрального (Минская) и Юго-Восточного (Могилевская и Гомельская области) регионов. Всего для обобщенного анализа выбрано 12 административных районов, включая и районы базового региона [1, 2].

В выборе конкретных районов учитывались априори различия в техногенных нагрузках. Так, Брестский район подвержен значительным транспортным нагрузкам, Полоцкий – достаточным выбросам и стокам нефтехимии, обеспечивающим существенное воздействие на водную среду, в Вилейском наблюдается значительный объем промышленных рубок лесов, Пружанский испытывает значительный уровень сельскохозяйственной нагрузки, в Кормянском районе значительная территория загрязнена радионуклидами. Выбор в качестве обобщенных объектов трех соседствующих районов предоставляет больше возможностей в сравнительном анализе. Кроме того, общность территории и незначительная разнесенность в пространстве обеспечивают в определенном смысле постоянство исходных позиций в части природного фона, а выявленные отличия характеризуют уровень организации и функционирования социально-экономической сферы конкретной административной единицы [1, 2].

Для анализа экологического состояния выборочных территориальных единиц также используются показатели основного звена оценки – $I_{пэп}$ и $I_{хо}$. При этом, как было показано ранее, значительный объем информации, обеспечивающей получение обоснованных выводов по конкретным направлениям исследований, заключен

в оценках отдельных составляющих этих комплексных показателей. Для $I_{пэп}$ в проводимом анализе важны как значения площадей категорий природных элементов, так и, в большей степени, коэффициент биосферной значимости $K_{общ}$, отражающий в интегральной форме имеющиеся биотические условия и уровень антропогенного воздействия в конкретной обстановке. При этом данный показатель важен как дифференцированная оценка по отдельным категориям природных зон, так и в обобщенном виде по всему природному резерву. В совокупности с комплексным показателем $I_{пэп}$ важное значение придается коэффициенту самовосстановления – самоочищения, также характеризующему в интегральном виде геологические, геоморфологические и гидроклиматические показатели оцениваемых территориальных единиц [1, 2].

Для второго показателя основного звена $I_{хо}$ важны, в первую очередь, составляющие техногенных нагрузок (промышленной, транспортной, сельскохозяйственной и демографической), а также ступенчатая детализация по уровням формирующих их воздействующих факторов. Именно по оценке анализа последних, представленных автором в данной статье, проводятся реальные мероприятия по улучшению существующего экологического состояния тех объектов, где это состояние оценивается как неблагоприятное.

Наравне с комплексными показателями основного звена оценки в проводимом анализе состояния территорий административных районов в достаточной степени привлечены и показатели структурной организации – K_p и $m_{эс}$, которые определяют общую оценку с меньшими весовыми коэффициентами по сравнению с основным звеном.

Проведем статистический анализ полученных результатов по выбранным территориальным единицам (12 административных районов).

Полученный комплекс значений $I_{пэп}$, $I_{хо}$, $K_{общ}$, статистические показатели вариаций $I_{хо}$ и составляющих нагрузок по общей выборке представленных административных районов приведены в табл. 3–6 [1, 2].

В табл. 3 и 4 показаны расчетные значения практически всех показателей индексов $I_{пэп}$, $I_{хо}$ и $K_{сам}$, полученных в соответствии со сформированными целями исследований и алгоритмической схемой (рис. 1). В табл. 5 и 6 представлены отдельные статистические показатели вариации и разнообразия индекса хозяйственной освоенности и составляющих выборок нагрузок для административных районов [1, 2].

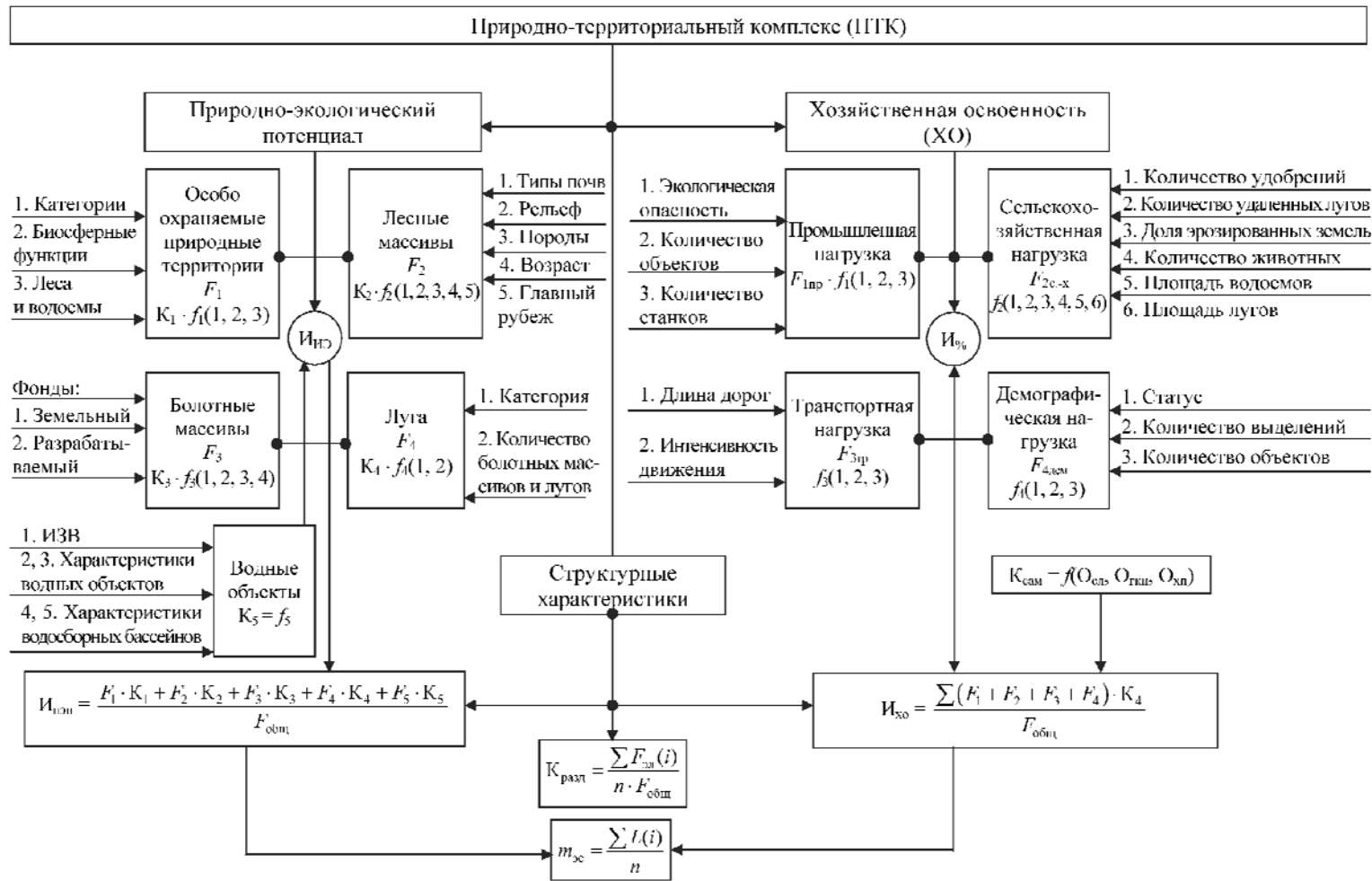


Рис. 1. Алгоритмическая схема экологического состояния административных районов в различных регионах Беларуси [1, 2]

Таблица 3

Значения $I_{\text{пзп}}$ и формирующих его показателей для выборки административных районов территории Беларуси [1, 2]

Административный район	Составляющая $I_{\text{пзп}}$, га				Коэффициент биосферной значимости природных комплексов (левый столбец) и их доля в значении $I_{\text{пзп}}$ (правый)									$I_{\text{пзп}}$	$K_{\text{сам}}$
	$F_{\text{лес}} + O_{\text{хр}}$	$F_{\text{с+п}}$	$F_{\text{во}}$	$F_{\text{б}}$	лесные массивы и особоохраняемые территории $F_{\text{лес}} + O_{\text{хр}}$		сенокосы и пастбища $F_{\text{с+п}}$		поверхностные водные объекты $F_{\text{во}}$		болотные экосистемы $F_{\text{б}}$		$K_{\text{общ}}$		
Брестский	46 860	16 470	2 800	1 260	0,76	0,59	0,73	0,05	0,80	0,04	0,29	0,02	0,79	0,42	0,88
Каменецкий	38 600	21 860	1 360	3 520	0,76	0,59	0,76	0,33	0,62	0,03	0,33	0,05	0,62	0,39	0,91
Пружанский	94 400	39 110	2 400	15 760	0,76	0,62	0,85	0,26	0,63	0,02	0,42	0,10	0,72	0,54	0,88
Городокский	119 860	13 025	5 360	27 550	0,69	0,72	0,57	0,08	0,47	0,03	0,85	0,17	0,72	0,55	0,74
Верхнедвинский	53 740	10 980	6 660	6 720	0,58	0,69	0,61	0,14	0,60	0,09	0,48	0,09	0,56	0,37	0,78
Полоцкий	111 785	12 195	5 760	26 630	0,58	0,72	0,87	0,08	0,40	0,06	0,84	0,17	0,54	0,44	0,77
Логойский	90 060	13 170	1 600	8 270	0,70	0,79	0,62	0,12	0,76	0,01	0,39	0,07	0,69	0,48	0,70
Вилейский	72 090	20 970	9 600	19 240	0,70	0,59	0,91	0,17	0,87	0,08	0,59	0,16	0,72	0,50	0,73
Молодечненский	31 880	13 005	1 290	8 150	0,71	0,59	0,81	0,24	0,68	0,02	0,43	0,15	0,66	0,40	0,73
Костюковичский	31 535	14 400	1 200	1 960	0,65	0,64	0,52	0,29	0,80	0,02	0,52	0,04	0,89	0,33	0,76
Краснопольский	35 170	12 700	640	2 580	0,70	0,69	0,58	0,25	0,80	0,01	0,77	0,05	0,76	0,42	0,74
Кормянский	16 650	7 745	1 050	1 310	0,67	0,62	0,79	0,29	0,70	0,04	0,58	0,05	0,72	0,28	0,84

**Значения основных показателей хозяйственной нагрузки исследуемых административных районов
и итоговый индекс хозяйственной освоенности [1, 2]**

Администра- тивный район	Вид нагрузки															Индекс хозяйственной освоенности $I_{хо}$	
	промышленная				сельскохозяйственная				транспортная				демографическая				
	выбросы, т/год	стоки, млн. м ³	$F_{пр. загр.}$ га	процент территории	$F_{пашни + корм. уголья,}$ га	$K_{пр}$	$F_{с.-х. загр.}$ га	процент территории	приведенная длина дорог, км	интенсивность движения, машин/сут	$F_{тр. загр.}$ га	процент территории	в т. ч. сельских, тыс. чел. (всего / работающ.)	сельских насел. пунктов, ед.	$F_{дем. загр.}$ га		процент территории
Брестский	911,0	3,46	3616	2,24	55 200	0,822	45 405	28,08	890	6 270	25 220	15,60	41,5/28,6	142	8 698	5,38	0,513
Каменецкий	700,0	4,01	3 026	1,79	8 690	0,705	6 126	36,32	950	1 290	5 784	3,43	52,2/35,0	237	11 350	6,73	0,483
Пружанский	1477,3	2,86	5 326	1,88	112 500	0,647	72 788	25,68	1 125	1 840	9 770	3,45	64,3/38,6	245	13 210	4366	03357
Городокский	990,0	1,91	4 351	1,45	70 200	0,544	38 190	12,69	1 040	2 960	14 530	4,83	36,5/19,7	399	9 497	3,16	0,221
Верхнедвинский	835,0	1,20	2 786	1,30	67 600	0,509	34 410	16,09	880	2 110	8 764	4,10	18,9/14,7	307	6 140	2,87	0,244
Полоцкий	56934,0	1,60	182 342	19,36	57 900	0,513	29 700	9,45	1 440	2 050	13 930	5,89	33,8/28,7	434	10 215	3,25	0,546
Логойский	961,9	1,97	3 287	1,39	66 300	0,625	41 440	17,51	1 280	2 720	16 433	6,95	43,5/25,7	325	10 240	4,33	0,302
Вилейский	2255,9	2,68	7 815	3,18	85 200	0,626	53 335	21,73	1 610	2 200	16 720	6,81	37,6/21,1	427	9 984	4302	0,357
Молодечненский	2148,1	5,25	7 951	5,82	58 800	0,845	49 685	36,40	950	2 320	10 400	7,62	50,1/41,0	289	12 034	8,82	0,587
Костюковичский	4515,0	1,70	14 949	10,03	50 400	0,548	27620	18,54	640	960	2 900	1,95	46,0/21,6	187	9 043	6,07	0,366
Краснопольский	145,8	0,34	536	0,44	31 500	0,780	24 570	20,01	590	990	2 757	2,24	13,6/7,6	174	3 775	3,07	0,258
Кормянский	1914,0	0,94	4 490	4,7	40 300	0,551	22 205	23,42	680	900	2 890	2,35	18,3/13,4	101	4 225	4,46	0,347

Таблица 5

**Статистические показатели вариации индекса хозяйственной освоенности
и составляющих нагрузок по общей выборке
представленных административных районов Беларуси [1, 2]**

Хозяйственная нагрузка	Размах	Среднеквадратичное отклонение	Коэффициент вариации, %
Промышленная	18,92	5,40	121* (90,1)
Сельскохозяйственная	26,87	7,68	35,4
Транспортная	13,65	3,75	69,1
Демографическая	5,95	1,77	37,3
Индекс хозяйственной освоенности $I_{хо}$	0,325	0,215	57,0

* В скобках приводится значение без учета Полоцкого района.

Таблица 6

**Статистические показатели разнообразия индекса хозяйственной освоенности
и составляющих нагрузок для выборки географических регионов [1, 2]**

Географический регион	Вид нагрузки и индекс хозяйственной освоенности V , %				
	промышленная	сельскохозяйственная	транспортная	демографическая	$I_{хо}$
Юго-Западный	9,8	15,2	76,5	15,0	14,9
Северный	115,2	21,3	14,8	5,2	43,9
Центральный	52,9	23,8	5,0	38,3	29,8
Юго-Восточный	77,5	10,0	7,8	27,2	14,5

Вся выборка значений $I_{пзп}$ близка к нормальному распределению и имеет общие статистические показатели: математическое ожидание $M = 0,425$, коэффициент вариации 19%, среднеквадратичное отклонение $\sigma = \pm 0,81$. Такие статистические характеристики свидетельствуют о существенных различиях анализируемого показателя, что подтверждает достаточную его чувствительность в сформированном виде к специфическим местным условиям конкретного объекта.

Интересно было установить, какими параметрами обусловлены выявленные различия. Основными параметрами, формирующими комплексный показатель $I_{пзп}$, являются площади малоизмененных природных зон и в первую очередь, как следует из полученных коэффициентов уравнений регрессии [1, 2], площади лесных и охраняемых массивов и, в меньшей степени, бо-

лотных экосистем и лугов. Решающее значение в расчете этого индекса принадлежит показателям биосферной значимости природных зон (коэффициент биосферной значимости), которые определяются большим набором характеристик названных объектов. Для лесных массивов – это породный и возрастной состав, преобладающий вид лесных почв, уровень главных рубок; для болотных экосистем этими показателями являются степени осушения и использования таких территорий; для луговых угодий – соотношение улучшенных и естественных лугов и нагрузка от животноводства.

Прежде всего, проанализируем степень разнообразия полученных значений $I_{пзп}$ и показателя биосферной значимости природных образований на уровне зональных группировок административных районов (табл. 7) [1, 2].

Таблица 7

**Статистические показатели разнообразия индекса потенциала ($I_{пзп}$)
и коэффициента биосферной значимости ($K_{общ}$) для географических регионов [1, 2]**

Географический регион	Среднеквадратичное отклонение				Коэффициент вариации			
	$I_{пзп}$	$K_{общ}$	$I_{пзп}$	$K_{общ}$	$I_{пзп}$	$K_{общ}$	$I_{пзп}$	$K_{общ}$
Юго-Западный	0,0154	0,0370	0,0462	0,0688	17,5	5,0	19,2	9,8
Северный	0,0198	0,0271			15,1	4,5		
Центральный	0,071	0,0229			11,6	3,3		
Юго-Восточный	0,0114	0,0732			27,3	9,2		

Полученные результаты свидетельствуют о достаточной дифференциации показателя $I_{\text{пэп}}$ в разрезе выборок по зонам, а общий коэффициент вариации ($V = 19,2\%$) относится к среднему уровню изменений. Значения коэффициента вариации в пределах административных районов значительно выше общего значения, что свидетельствует о сглаживании различий, формирующих показатель объединенной выборки. Наибольшее варьирование ($V = 27,3\%$) наблюдается у объединенной выборки Юго-Восточного региона.

Представляет интерес анализ коэффициента биосферной значимости по отдельным составляющим $I_{\text{пэп}}$. По лесным массивам в целом этот показатель наименее варьирован по всем обследованным районам (коэффициент вариации составляет $9,0\%$). Здесь низкие значения отмечаются для Верхнедвинского и Полоцкого районов в основном за счет высоких объемов промышленных рубок. Высокие значения присущи трем районам Юго-Западного региона ввиду сравнительно меньших объемов рубки и более благоприятного породного состава.

По кормовым угодьям в целом вариации коэффициента биосферной значимости более значительны и попадают в градацию средних изменений ($V = 17,8\%$). Максимальное значение коэффициента биосферной значимости по лугам приходится на Юго-Западный регион (Брестский, Каменецкий и Пружанский районы), Юго-Восточный (Кормянский) и Центральный (Вилейский и Молодечненский районы). В полученных результатах (табл. 7) обобщенный коэффициент биосферной значимости характеризует комплексное техногенное воздействие на природные образования. Проведенные расчеты этого показателя, а он представлен как средневзвешенный по наличествующим площадям, существенно снивелировали верхние его значения на уровне $0,7-0,8$, но и выделили два района с низкими значениями – Верхнедвинский ($0,556$) и Полоцкий ($0,537$).

Представляет интерес взаимосвязь рассчитанных значений $I_{\text{пэп}}$ с географическим положением (долготой и широтой) объединенных групп объектов. Полученные графические зависимости не выявили каких-то определенных закономерностей. В этой связи нами была сформирована задача об установлении статистической связи с помощью дисперсионного анализа. Сюда же присовокуплена задача о взаимосвязи значений $I_{\text{пэп}}$ с принадлежностью к выбранным регионам. При этом предварительный анализ показал, что приоритетной в данном случае является первая задача, а вторая может быть объединена с ней, что позволяет свести дисперсионный анализ к двухфакторной задаче.

В результате проведенного расчета получены значения дисперсий: общей (θ), фактори-

альной (θ_1, θ_2) и случайной (θ_3), что позволило определить наименьшую существенную разность (НСР) [1, 2]:

$$\text{НСР} = t_{\tau} \cdot m_d = 2,18 - 0,238 = 0,519, \quad (12)$$

где t_{τ} – табличное значение критерия Стьюдента; m_d – ошибка разности средних значений $I_{\text{пэп}}$.

Полученное значение НСР значительно превышает разницу между средними значениями анализируемого фактора $I_{\text{пэп}}$, что позволяет сделать вывод при 95% достоверности о том, что значения комплексного параметра $I_{\text{пэп}}$ не связаны с географическим положением изучаемых объектов, а также не выявляется их принадлежность к регионам. Аналогичные результаты получены по широте исследуемых объектов.

Такое заключение, на первый взгляд, может показаться противоречивым, так как распределение природных комплексов (лесов, болотных массивов, лугов, водных, объектов), а также ряд их индивидуальных характеристик подчиняются зональным закономерностям. Но в этом случае следует иметь в виду, что на значения $I_{\text{пэп}}$, а именно на коэффициент биосферной значимости, оказывают влияние техногенные воздействия, возникающие на оцениваемой территории, что в общем итоге и затушевывает зональные закономерности. Ведь случайная дисперсия, определяющая влияние случайных неучитываемых факторов, по величине составляет более половины общей дисперсии.

Промышленная нагрузка на территории анализируемых районов – достаточно вариabельный показатель. В разрезе выборок по регионам (табл. 5 и 6) аномально высокий коэффициент вариации приходится на Северный ($115,2\%$), достаточно высок он для Центрального и Юго-Восточного регионов.

Демографическая нагрузка в выборках по Центральному и Юго-Восточному регионам проявляет среднее и превышающее среднее варьирование из-за различий в количествах сельских населенных пунктов (Центральный) и доли сельского населения (Юго-Восточный).

Предварительный анализ результатов иллюстрирует, что итоговый показатель хозяйственной нагрузки $I_{\text{хо}}$ обнаруживает определенную степень разнообразия в разрезе выборки районов Беларуси. К достаточно напряженным в отношении общей нагрузки на территориальные комплексы мы относим Брестский, Полоцкий и Молодечненский районы, каждый из которых отличается одним из видов максимальной нагрузки и достаточным уровнем остальных. К выделенной группе примыкает Каменецкий район, имеющий самую максимальную сельскохозяйственную нагрузку из всех районов. Достаточно компактную группу

по общей нагрузке составили Пружанский, Вилейский, Костюковичский и Кормянский районы, в них среднее значение $I_{x_0} = 0,360$, а различия находятся в пределах ошибки расчета. Эти районы относятся к средней степени напряженности хозяйственных нагрузок. И, наконец, к низкой степени напряженности принадлежат районы, у которых значение I_{x_0} составляет менее 0,3 – это Городокский, Верхнедвинский, Логойский и Краснопольский. Все они имеют низкий уровень промышленной и демографической нагрузки [1, 2].

Заключение. Выполненный в статье анализ основных комплексных показателей системы

оценки экологического состояния ПТК позволил произвести отдельную классификацию выбранных районов по благополучию природного фона – запасам малоизмененных природных образований и по напряженности хозяйственных нагрузок на оцениваемой территории. Обобщенная оценка этих показателей позволяет выявить более точные ранги их экологического состояния в конкретном территориальном пространстве и избавиться от возникающей неопределенности, когда по одному из комплексных показателей конкретная территориальная единица относится к классу наилучшей, а по другому – наихудшей.

Литература

1. Войтов И. В. Научные основы анализа и прогнозных оценок состояния природопользования и охраны окружающей среды как основных функций экологически безопасной «зеленой» экономики. Минск: БГТУ, 2017. 578 с.
2. Лис Л. С. Оценка экологического состояния природно-территориальных комплексов. Минск: ИПИПРЭ НАН Беларуси, 2004. 109 с.
3. Гатих М. А., Рыбак В. А., Дрожжа Л. Ч. Научно-методические основы формирования и формализации управленческих решений по совершенствованию и развитию высокотехнологичных и наукоемких отраслей экономики в Республике Беларусь // *Новости науки и технологий*. 2014. № 1. С. 17–29.

References

1. Voitau I. V. *Nauchnyye osnovy analiza i prognoznykh otsenok sostoyaniya prirodopol'zovaniya i okhrany okruzhayshchey sredy kak osnovnykh funktsiy ekologobezopasnoy «zelenoy» ekonomiki* [Scientific bases of the analysis and forecast estimations of a condition of nature management and environmental protection as the main functions of ecologic safe land economy]. Minsk, BGTU Publ., 2017. 578 p.
2. Lis L. S. *Otsenka ekologicheskogo sostoyeniya prirodno-territorial'nykh kompleksov* [Assessment of ecological state of natural-territorial complexes]. Minsk, IPIPRE NAN Belarusi Publ., 2004. 109 p.
3. Gatikh M. A., Rybak V. A., Drojja L. Ch. Scientific-methodical bases of formation and formalization of the office of administrative decisions on improvement and development of technology-intensive industries in the Republic of Belarus // *Novosti nauki i tekhnologiy* [News of science and technologies], 2014, no 1, pp. 17–29 (In Russian).

Информация об авторе

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

Information about the author

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

Поступила 13.08.2018

УДК 324.354(478)+504.062

И. В. Войтов

Белорусский государственный технологический университет

НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИЗА, ОЦЕНОК И РАСЧЕТОВ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ИСТОЧНИКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ КАК ВАЖНЫХ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА РАЗВИТИЕ «ЗЕЛеной» ЭКОНОМИКИ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

В статье изложены научно-методические, предметно-аналитические и теоретические материалы, отражающие экологическое состояние основных природных сред – атмосферного воздуха, водных объектов, почвенного покрова.

Уделено большое внимание анализу, оценкам и расчетам наиболее важных источников загрязнения природной окружающей среды, минимизация которых исключительно важна для нормального проживания населения в городах с развитой промышленной инфраструктурой и в сельской местности.

Ключевые слова: загрязнение окружающей среды, экологическое состояние природной среды, «зеленая» экономика.

I. V. Voitau

Belarusian State Technological University

SCIENTIFIC AND METHODOLOGICAL BASIS OF ANALYSIS, EVALUATION AND CALCULATION OF INDICATORS OF SOURCES OF ENVIRONMENTAL POLLUTION AS IMPORTANT FACTORS, INFLUENCING THE DEVELOPMENT OF THE “GREEN” ECONOMY IN THE REPUBLIC OF BELARUS

The article describes the methodological, substantive, analytical and theoretical materials that reflect the ecological condition of the major natural environment – atmospheric air, water objects, soil cover.

Much attention is paid to the analysis, assessment and calculation of the most important sources of pollution of the natural environment, the minimization of which is extremely important for the normal living of the population in cities with developed industrial infrastructure and in rural areas.

Key words: environmental pollution, ecological state of the environment, “green” economy.

Введение. В данной статье представлялось целесообразным проанализировать и теоретически обобщить известные работы в области анализа и оценки экологического состояния природных сред и природно-ресурсного потенциала территорий регионального уровня, осуществить выбор и сформировать систему показателей, критериев и методических рекомендаций, адекватно отражающих качество окружающей среды, и на этом основании разработать математическое обеспечение (предметную область) создаваемой промышленной «зеленой» экономики на основе автоматизированной системы анализа и оценки качества окружающей среды (ОС), создаваемой на базе информационно-аналитической системы эколого-экономического оценки состояния природно-ресурсного потенциала (ПРП), включая поддержку принимаемых решений в области охраны окружающей среды в Республике Беларусь как важных факторов развития промышленной «зеленой» экономики.

Основная часть. Прежде всего, следует определиться с общепринятыми и используемыми предметными формулировками в области экологии, которые будут применены в дальнейшей работе по анализу и оценке экологиче-

ского состояния ПРП и отдельных природных сред, а именно [1, 2]:

- качество окружающей среды;
- экологическое состояние окружающей (природной) среды;
- экологическая ситуация;
- экологическая обстановка;
- экологическая опасность (угроза);
- загрязнение окружающей среды;
- источники загрязнения природной среды;
- дифференциальные, интегральные и комплексные показатели (оценки) загрязнения природных сред и др.

Под качеством окружающей среды понимается ее состояние, характеризующееся, как правило, комплексом физических, химических, биологическими и (или) иных показателей или их совокупностью. Следовательно, экологическое состояние окружающей (природной) среды целесообразно отождествлять с ее качеством, а его контроль – с комплексной оценкой. Под экологической опасностью понимается реальное состояние ОС, которое отражает степень ее опасности для здоровья человека в данное время в результате воздействия антропогенных факторов [1–3].

В рамках данной работы будут рассматриваться и другие показатели, характеризующие степень остроты экологических ситуаций или опасности загрязняющих вредных веществ.

Ниже приведены расчетные показатели анализа экологического состояния основных природных сред (атмосферного воздуха, водных объектов, почвенного покрова), на которые оказывают вредное воздействие выбросы и стоки от промышленных объектов, транспорта, жизнедеятельности населения и др.

Критерии оценки экологической опасности промышленных объектов [3–5]. Выбор критериев для отнесения производственных объектов к повышенно опасным для окружающей среды и населения, а следовательно, для установления обязательности экологического аудита предприятия, может базироваться на результатах анализа введенных норм законодательства о безопасности производственного объекта.

Основные подходы к оценке безопасности производственного объекта представлены в следующих законодательных и нормативно-правовых документах: Закон Республики Беларусь «О промышленной безопасности» от 5 января 2016 г.; постановление Совета Министров Республики Беларусь от 5 августа 2016 г. № 613 «О некоторых мерах по реализации Закона Республики Беларусь «О промышленной безопасности»» и др. В соответствии со ст. 8 Закона Республики Беларусь от 5 января 2016 г. «О промышленной безопасности» утверждены следующие документы: Положение о порядке проведения идентификации опасных производственных объектов; Положение о порядке регистрации опасных производственных объектов; Положение о порядке ведения государственного реестра опасных производственных объектов; Положение о порядке регистрации потенциально опасных объектов; Положение о порядке выдачи разрешений (свидетельств) на право выполнения отдельных видов работ (оказания отдельных видов услуг) при осуществлении деятельности в области промышленной безопасности [4, 5].

В соответствии с Законом Республики Беларусь «О промышленной безопасности» (ст. 6) государственное регулирование в области промышленной безопасности осуществляется Президентом Республики Беларусь, Советом Министров Республики Беларусь, Министерством по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь, иными республиканскими органами госу-

дарственного управления, государственными организациями, подчиненными Правительству Республики Беларусь, Государственным комитетом судебных экспертиз Республики Беларусь, местными исполнительными и распорядительными органами в пределах их компетенции. В соответствии со ст. 4 Закона установлены типы опасных производственных объектов. Опасные производственные объекты в зависимости от уровня потенциальной опасности аварий на них подразделяются в соответствии с критериями, указанными в приложении 1 к настоящему Закону, на три типа [4]:

– объект I типа опасности – опасные производственные объекты чрезвычайно высокой опасности;

– объект II типа опасности – опасные производственные объекты высокой опасности;

– объект III типа опасности – опасные производственные объекты средней опасности.

Категорирование предприятий по степени опасности в зависимости от массы и видового состава выбрасываемых в атмосферу загрязняющих веществ. Категория опасности предприятия (КОП) рассчитывается по формуле [1, 3]:

$$\text{КОП} = \sum_1^n \left(\frac{M_{i\text{icc}}}{\text{ПДК}_{i\text{icc}}} \right)^2, \quad (1)$$

где $M_{i\text{icc}}$ – среднесуточная масса выброса i -го вещества, т/год; $\text{ПДК}_{i\text{icc}}$ – среднесуточная предельно допустимая концентрация i -го вещества, мг/м³ (при отсутствии $\text{ПДК}_{i\text{icc}}$ используют значения максимально разовых ПДК, ОБУВ или уменьшенные в 10 раз значения предельно допустимых концентраций веществ рабочей зоны; для веществ, по которым отсутствует информация о ПДК или ОБУВ, значения КОП приравнивают к массе выбросов данных веществ); n – количество загрязняющих веществ, выбрасываемых предприятием. Безразмерная константа a_i , позволяющая соотнести степень вредности i -го вещества с вредностью сернистого газа, определяется по табл. 1 [1, 3].

Значения КОП рассчитывают при условии, когда $M_i/\text{ПДК}_i > 1$, при $M_i/\text{ПДК}_i < 1$ значения КОП не рассчитывают и приравнивают к нулю.

По величине КОП предприятия делят на четыре категории опасности (табл. 2) [1, 3].

Таблица 1

Значения a_i для веществ различных классов опасности

Константа	Класс опасности			
	1	2	3	4
a_i	1,7	1,3	1,0	0,9

Таблица 2

**Граничные условия для деления предприятий на категории опасности
в зависимости от значения КОП**

Категория опасности предприятия	Значения КОП
I	КОП \geq 106
II	106 > КОП \geq 104
III	104 > КОП \geq 103
IV	КОП < 103

Категорирование предприятий по степени опасности воздействия их выбросов на атмосферный воздух при их учете и нормировании [1, 3, 6]. С целью создания единого методического подхода по определению категории предприятий по степени опасности воздействия их выбросов в атмосферный воздух можно использовать опыт Российской Федерации, где разработаны «Рекомендации по критериям опасности источников и вредных веществ, в том числе подлежащих нормированию». Нормативный документ определяет порядок расчета показателей, основанных на учете базовых параметров, характеризующих особенности рассеивания примесей в атмосфере и формирование уровней приземных концентраций.

Исходя из значений показателей устанавливается категория предприятия по значимости негативного воздействия его выбросов в атмосферный воздух (а по мере появления и утверждения экологических нормативов качества атмосферного воздуха – и на другие составляющие экосистемы), и на основании данных о результатах инвентаризации выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух и их источников определяется перечень источников и вредных веществ, не подлежащих нормированию. Полученные результаты используются при учете и нормировании выбросов загрязняющих веществ от источников предприятий.

Показатели, регламентирующие необходимость учета источников выбросов и вредных веществ при нормировании выбросов, характеризует параметр Φ_j для каждого выбрасываемого вещества [1, 3]:

$$\Phi_j = A \cdot \eta \frac{M_{ji}^{\Phi}(r/c)}{H_j \cdot \text{ПДК}_{\text{мр},j}}, \quad (2)$$

где j – номер вещества или группы веществ, обладающих эффектом комбинации совместного действия; A – коэффициент, зависящий от температурной стратификации атмосферы, его значения принимаются в соответствии с [3, 6]; η – безразмерный коэффициент, учитывающий влияние рельефа местности в соответствии с разд. 4.0НД–86; $M_{ji}^{\Phi}(r/c)$ – суммарное значение выброса от всех источников предприятия,

соответствующее наиболее неблагоприятным из установленных условий (режимов) выброса предприятия в целом, определенное на основе результатов инвентаризации выбросов и источников их поступления в атмосферу:

$$M_{ji}^{\Phi} = \sum_i^n M_{ji}, \quad (3)$$

где n – число источников выброса вредных веществ в атмосферу на предприятии; \overline{H}_j – средневзвешенное значение высоты источников загрязнения предприятия, из которого выбрасывается данное вещество. В том случае, когда это значение оказывается меньше 2 м, полагается $\overline{H}_j = 2$:

$$\overline{H}_j = \max \{2\overline{H}_j^1\} \quad (4)$$

где \overline{H}_j^1 определяется по формуле

$$\overline{H}_j^1 = \frac{\sum_{i=1}^n (\overline{H}_j \cdot \overline{H}_{ji})}{M_j}, \quad (5)$$

ПДК_{мр,j} – разовая предельно допустимая концентрация j -го вещества в атмосферном воздухе населенных мест, мг/м³, в соответствии с [3, 6]. По значимости негативного воздействия выбросов предприятий в атмосферный воздух выделено пять категорий.

Целесообразно учитывать следующие случаи:

- если для какого-либо вещества ПДК_{мр,j} не установлена, используется ОБУВ_j этого вещества;
- если отсутствуют ПДК_{мр,j} и ОБУВ_j, используется величина 10ПДК_{ср,j}, где ПДК_{ср,j} – среднесуточная ПДК j -го вещества;
- если отсутствуют установленные для вещества ПДК_{мр,j}, ОБУВ_j и ПДК_{ср,j}, допускается на этапе определения категории предприятия использовать величину 0,3ПДК_{рз,j}, где ПДК_{рз,j} – ПДК j -го вещества в воздухе рабочей зоны.

В тех случаях, когда на стадии расчета для предприятия параметра Φ_j^1 определение режимов его работы с наибольшими значениями суммарного выброса (г/с) затруднено, можно в качестве M_j использовать сумму максимальных

значений мощностей выбросов из отдельных источников.

К 5-й категории относятся вещества, для которых выполняется условие:

$$\Phi_j^1 \leq 1. \quad (6)$$

Для веществ, не отнесенных к 5-й категории, необходим учет возможной суммации вредного воздействия. При определении параметра для группы веществ, обладающих эффектом комбинации их совместного действия (Φ^p), складываются параметры Φ_j^1 для отдельных веществ, входящих в эту группу, и сумма умножается на соответствующий коэффициент [3, 6]:

$$\Phi^p = \frac{1}{K_{сд,j}} \cdot \sum_j^p \Phi_j^1, \quad (7)$$

где $K_{сд,j}$ – коэффициент комбинации совместного гигиенического действия группы веществ, равный:

– $K_{сд,j} = 1$ – для групп веществ, обладающих эффектом суммации вредного действия;

– $K_{сд,j} = K_{кд}$ – для групп веществ, обладающих эффектом неполной суммации вредного действия, где $K_{кд}$ – значение коэффициента комбинированного действия рассматриваемой группы веществ (приведенной в списках Минздрава России);

– $K_{сд,j} = K_n$ для групп веществ, обладающих эффектом потенцирования вредного действия, где K_n – справочное значение коэффициента потенцирования рассматриваемой группы веществ, (приведенное в списках Минздрава России); p – число веществ в группе, при совместном присутствии которых в атмосферном воздухе проявляется эффект комбинации их совместного гигиенического действия (суммация, неполная суммация, потенцирование).

Параметр $\Phi_{пр}$ (для предприятия) соответствует наибольшему из всех Φ_j по отдельным веществам и группам суммации веществ:

$$\Phi_{пр} = \max\{\Phi_j^1\}. \quad (8)$$

К 4-й категории предприятий следует относить те, для которых выполняется условие:

$$\Phi_{пр} \leq 10. \quad (9)$$

Для предприятий, не отнесенных к 4-й категории, для каждого j -го вещества, выбрасываемого источниками предприятия, в k -м режиме его выбросов рассчитываются параметры $Z_{j,k}$ и $g_{j,k}$, позволяющие дать предварительную оценку воздействия на качество атмосферного воздуха выбросов j -го вещества в рассматриваемом режиме источниками этой площадки.

Параметр $Z_{j,k}$ вычисляется по следующим формулам [3, 6]:

а) для отдельного вредного вещества, выбрасываемого предприятием в этом режиме выбросов:

$$Z_{j,k} = \frac{\sum_{i=1}^n C_{j,k,i}}{\text{ПДК}_{\text{мп},j}}, \quad (10)$$

где $C_{j,k,i}$ – величина максимальной приземной концентрации j -го вещества в селитебной зоне, создаваемая выбросом его из i -го источника при k -м режиме выбросов предприятия без учета выбросов других источников загрязнения атмосферы. $C_{j,k,i}$ для выброса j -го вещества из i -го источника при k -м режиме выбросов предприятия рассчитывается с учетом метеорологических и орографических условий района расположения предприятия [3, 6];

б) для группы веществ, обладающих эффектом комбинированного совместного вредного действия [3, 6]:

$$Z_{j,k} = \frac{1}{K_{сг,j}} \cdot \sum_i^p Z_{j,k}. \quad (11)$$

Параметр $g_{j,k}$ рассчитывается по формуле

$$g_{j,k} = Z_{j,k} + \begin{cases} C_{\text{фм},j} & \text{при } Z_{j,k} > 0,1; \\ 0 & \text{при } Z_{j,k} \leq 0,1, \end{cases} \quad (12)$$

где $C_{\text{фм},j}$ – максимальное значение фоновой концентрации j -го вещества в зоне влияния источников выброса этого вещества. Зона влияния выбросов определяется в соответствии с [3, 6].

Параметр $g_{пр}$ (для предприятия) соответствует наибольшему из всех $g_{j,k}$ по отдельным режимам и веществам (группам веществ):

$$g_{j,k} = \max\{g_{j,k}\}. \quad (13)$$

Предприятия, не отнесенные к 4-й категории, для которых выполняется условие $g_{пр} \leq 1$, относятся к 3-й категории.

Для определения более значимых категорий (2-й и 1-й) целесообразно наряду с фактором непосредственного воздействия учесть и массу выбросов в атмосферу. Для предприятий, не отнесенных к 3-й категории, рассчитывается параметр K [3, 6]:

$$K = \sum_{j=1}^n \frac{M_j}{\text{ПДК}_{\text{сг},j}}, \quad (14)$$

где n – число веществ, выбрасываемых предприятием; M_j – масса выброса j -го вредного вещества источниками предприятия за год (т/год), при этом если $\text{ПДК}_{\text{сг},j}$ для какого-либо вещества не установлена, в знаменатель формулы (14) следует подставлять значение разовой предельно допус-

тимой концентрации этого вещества (ПДК_{мр, j}) или ОБУВ_j; в случае, когда и эти критерии для какого-либо вещества не установлены, но имеется установленное значение ПДК рабочей зоны, в знаменатель выражения (14) подставляется 0,1 величины этого критерия (0,1ПДК_{рз, j}).

Предприятия, для которых величина параметра K не превышает 104 (десять тысяч), относятся ко 2-й категории: $K \leq 104$.

Если значение критерия K превышает 104, то предприятие должно быть отнесено к 1-й категории: $K > 104$.

Примечание [3]: данные рекомендации ориентированы на гигиенические критерии качества атмосферного воздуха. По мере разработки и внедрения в практику воздухоохранной деятельности экологических нормативов в случаях, когда последние будут более жесткими, следует заменить значение гигиенических нормативов на соответствующие экологические нормативы.

Дифференциальные показатели загрязнения атмосферы воздуха [1–3, 6]. Атмосфера – один из элементов окружающей среды (ОС), который повсеместно подвержен воздействию человеческой деятельности. Последствия антропогенного воздействия на атмосферный воздух зависят от многих факторов и проявляются в изменении климата и химического состава атмосферы. Эти изменения являются существенным фактором влияния на биотическую составляющую среды, в том числе и на человека [1, 3].

Значение коэффициента эффекта совместного действия смеси веществ-загрязнителей, одновременно присутствующих в атмосферном воздухе населенных мест, представлено в табл. 3 [3, 6].

Более серьезное предположение для реализации комплексной оценки экологического со-

стояния окружающей среды выражается следующей системой уравнений [3, 6]:

$$\left. \begin{aligned} P &= f \cdot (P_0, P_1, P_2); \\ P^m &= 1 + \sqrt{\sum_{i=1}^{n_1} b_i \cdot (R_i^m - 1)^2} - \sqrt{\sum_{i=n_1+1}^n b_i \cdot (R_i^m - 1)^2}; \\ i &= \overline{1, N_1} \text{ при } R \geq 1; \quad i = \overline{1, N_1} \text{ при } R < 1; \end{aligned} \right\} (15)$$

где P – комплексный критерий оценки качества эколого-экономического пространства (территории); P_0 – стандарт качества;

$$P_1 = \sqrt{\sum_{i=1}^n b_i \cdot (R_i^m - 1)^2} - \text{сигнификатор меры}$$

ухудшения ОС для реципиентов m -го вида по отношению к базовому уровню;

$$P_2 = \sqrt{\sum_{i=1}^{n_1} b_i \cdot (R_i^m)^2} - \text{допустимый уровень ка-}$$

чества ОС для реципиентов m -го вида; b_i – весовой коэффициент для компоненты i -го типа; R_i^m – индекс ухудшения состояния i -й компоненты для реципиентов m -го вида.

Если для всех N компонентов среды их индексы R качества соответственно равны их стандартам, то принимается $P = P_0$. Если все индексы R всех компонентов не превышают их стандарты ($R_i < P_{0i}$), то принимается $P_0 = P_2$. Если все индексы R всех R_0 компонентов превышают их стандарты ($R_i > P_{0i}$), то принимается $P = P_0 + P_1$. Если для одних компонентов ($i = \overline{1, N_1}$) имеет место ухудшение качества ($R_i > P_{0i}$), а для других ($i = \overline{1, N_1, N}$) качество в пределах нормы ($R_i < P_{0i}$), тогда значение комплексной оценки вычисляется соответственно: $P = P_0 + P_1 + P_2$ [3, 6].

Таблица 3

Значение коэффициента эффекта совместного действия смеси веществ-загрязнителей, одновременно присутствующих в атмосферном воздухе населенных мест [3, 6]

Код	Эффект действия	Коэффициент эффекта (K_g)
1	Независимое действие примесей простой смеси из N веществ	N
2	Действие простой смеси из N веществ по типу суммации их эффектов при изолированном действии	1
3	Усиление эффектов действия веществ простой смеси по отношению к сумме их эффектов при изолированном действии	0,5
4	Ослабление эффектов действия веществ простой смеси	\sqrt{N}
5	Действие сложной смеси из N веществ с неизвестным характером их действия	\sqrt{N}
6	Комбинированное действие сложной смеси, состоящей из N_1 простых смесей (веществ), характер действия (K_g) которых известен, и из N_2 веществ с неизвестным характером действия с указанными смесями	$\sqrt{\sum_{i=1}^{n_1} K_{gi}^2 + N_2}$

Анализ и оценка источников выбросов загрязняющих веществ в атмосферу [6]. Для реализации по назначению приведенных выше методических подходов к анализу и оценке загрязнения атмосферного воздуха и основных природных сред необходима информация о различных параметрах загрязняющих веществ и, в первую очередь, об их массовых характеристиках. Это касается, прежде всего, расчета выбросов загрязняющих веществ (ЗВ) от автомобильных стоянок, передвижных средств транспорта (автотранспорта), от предприятий (источников) агропромышленного комплекса, химической промышленности (нефтеперерабатывающих и лакокрасочных предприятий), предприятий горячей обработки металлов, очистных сооружений и других объектов народного хозяйства, расчеты которых приведены в соответствующих нормативных и руководящих документах (РД).

Расчет выбросов загрязняющих веществ от стоянок автомобилей [3, 6]. Расчеты валовых и максимально разовых выбросов загрязняющих веществ проводятся с использованием удельных показателей, т. е. количества выделяемых загрязняющих веществ, приведенных к единицам использованного оборудования, времени работ автотранспортных средств или оборудования, пробега автотранспортных средств, массы расходуемых материалов.

Удельные показатели выделений (выбросов) загрязняющих веществ от производственных участков приведены на основании результатов исследований и наблюдений, проведенных различными научно-исследовательскими и проектными институтами.

В РД под стоянкой автомобилей понимается территория или помещения, предназначенные для хранения автомобилей в течение определенного периода времени. Автомобили могут размещаться:

- на обособленных открытых стоянках или в отдельных стоящих зданиях и сооружениях (закрытые стоянки), имеющих непосредственный въезд и выезд на дороги общего пользования;
- на открытых стоянках или в зданиях и сооружениях, не имеющих непосредственного въезда и выезда на дороги общего пользования и расположенных в границах объекта, для которого выполняется расчет.

Валовой и максимально разовый выброс загрязняющих веществ при выбранной расчетной схеме 1 определяются только для территории или помещения стоянки, а при схеме 2 – для каждой стоянки автомобилей и для каждого внутреннего проезда [3].

Расчет выбросов загрязняющих веществ выполняется для шести загрязняющих веществ:

оксида углерода – CO, углеводородов – CH, оксидов азота – NO_x, в пересчете на диоксид азота NO₂, твердых частиц – С, соединений серы, в пересчете на диоксид серы SO₂, и соединений свинца – Pb. Для автомобилей с карбюраторными двигателями на бензине рассчитывается выброс CO, CH, NO_x, SO₂ и Pb (Pb – только при использовании этилированного бензина); на сжатом и сжиженном газе – CO, CH, NO_x, SO₂; с дизелями – CO, CH, NO_x, С, SO₂.

Расчетная схема 1. Выбросы *i*-го вещества в граммах одним автомобилем *k*-й группы в сутки при выезде с территории или помещения стоянки (M_{1ik}) и возврате (M_{2ik}) рассчитываются по формулам (16) и (17) [3]:

$$M_{1ik} = m_{\text{пр}ik} \cdot t_{\text{пр}} + m_{\text{лик}} \cdot L_1 + m_{\text{хх}ik} \cdot t_{\text{хх}1}, \quad (16)$$

$$M_{2ik} = m_{\text{лик}} \cdot L_2 + m_{\text{хх}ik} \cdot t_{\text{хх}2}, \quad (17)$$

где $m_{\text{пр}ik}$ – удельный выброс *i*-го вещества при прогреве двигателя автомобиля *k*-й группы, г/мин; $t_{\text{пр}}$ – время прогрева двигателя, мин; $m_{\text{лик}}$ – пробеговый выброс *i*-го вещества автомобилем *k*-й группы при движении со скоростью 10–20 км/ч, г/км; L_1, L_2 – пробег автомобиля по территории стоянки, км; $m_{\text{хх}ik}$ – удельный выброс *i*-го вещества при работе двигателя автомобиля *k*-й группы на холостом ходу, г/мин; $t_{\text{хх}1}, t_{\text{хх}2}$ – время работы двигателя на холостом ходу при выезде с территории стоянки и возврате на нее, мин.

Значения удельных выбросов загрязняющих веществ $m_{\text{пр}ik}, m_{\text{лик}} > m_{\text{хх}ik}$ для различных типов автомобилей представлены в таблицах, в которых применяются следующие обозначения:

– тип двигателя: Б – бензиновый, Д – дизель, Г1 – газовый (сжатый природный газ), при использовании сжиженного нефтяного газа удельные выбросы загрязняющих веществ равны выбросам при использовании бензина, выброс Pb отсутствует;

– период года: Т – теплый, Х – холодный;

– условия хранения автомобилей: БП – открытая или закрытая неотапливаемая стоянка без средств подогрева; СП – открытая стоянка, оборудованная средствами подогрева. Для теплых закрытых стоянок удельные выбросы загрязняющих веществ в холодный и переходный периоды года принимаются равными удельным выбросам в теплый период.

При установке на автомобилях каталитических нейтрализаторов к данным удельным выбросам применяются понижающие коэффициенты.

Введение понижающих коэффициентов к удельным выбросам может осуществляться только по согласованию с региональными органами Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь.

Таблица 4

Значения коэффициентов снижения удельных выбросов

Тип двигателя	Значения k_i					
	CO	CH	NO ₂	C	SO ₂	Pb
Б	0,80	0,90	1,00	–	0,95	0,95
Д	0,90	0,90	1,00	0,80	0,95	–

При этом обязательным условием является наличие официального заключения независимой экспертизы, подтверждающего эффективность применения этих устройств на соответствующих моделях автомобилей в условиях, характерных для движения по территории стоянок.

При использовании на автотранспортных средствах двигателей, работающих по газодизельному циклу, удельные выбросы принимаются равными выбросам при работе на дизельном топливе.

Удельные выбросы загрязняющих веществ при прогреве и работе двигателя на холостом ходу соответствуют ситуации, при которой не осуществляется регулярный контроль и регулирование двигателей в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.2.03–87 «Охрана природы. Атмосфера. Нормы и методы измерения содержания оксида углерода и углеводородов в отработавших газах автомобилей с бензиновыми двигателями. Требования безопасности» и ГОСТ 21393–75 «Автомобили с дизелями. Дымность отработавших газов. Нормы и методы измерений».

При проведении экологического контроля удельные выбросы загрязняющих веществ автомобилями, г/мин, снижаются, следовательно $m_{прик}$ и $m_{ххик}$ должны рассчитываться по формулам (18, 19) [3, 6]:

$$m'_{прик} = m_{прик} \cdot k_i; \quad (18)$$

$$m''_{ххик} = m_{ххик} \cdot k_i, \quad (19)$$

где k_i – коэффициент, учитывающий снижение выброса i -го загрязняющего вещества при проведении экологического контроля (табл. 4) [3, 6].

Периоды года (холодный, теплый, переходный) условно определяются по величине среднемесячной температуры. Месяцы, в которых среднемесячная температура ниже -5°C , относятся к холодному периоду, месяцы со среднемесячной температурой выше $+5^\circ\text{C}$ – к теплому периоду, и с температурой от -5°C до $+5^\circ\text{C}$ – к переходному. Длительность расчетных периодов и среднемесячные температуры определяются с помощью «Справочника по климату Беларуси».

Время прогрева двигателя $t_{пр}$, мин, зависит от температуры воздуха (табл. 5) [3, 6].

Таблица 5

Время прогрева двигателя в зависимости от температуры воздуха (открытые и закрытые неотапливаемые стоянки), мин

Категория автомобиля	Время прогрева при температуре						
	выше $+5^\circ\text{C}$	$+5 \dots -5^\circ\text{C}$	$-5 \dots -10^\circ\text{C}$	$-10 \dots -15^\circ\text{C}$	$-15 \dots -20^\circ\text{C}$	$-20 \dots -25^\circ\text{C}$	ниже -25°C
Легковой автомобиль	3	4	10	15	15	20	20
Грузовой автомобиль или автобус	4	6	12	20	25	30	30

Примечания. 1. При хранении автомобилей на теплых закрытых стоянках принимаются значения $t_{пр} = 1,5$ мин.

2. Для маршрутных автобусов, хранящихся на открытых стоянках без средств подогрева при температуре воздуха ниже -10°C , принимается $t_{пр} = 8$ мин при условии периодического прогрева двигателя по 15 мин. Этот дополнительный выброс должен учитываться при расчете выбросов по формулам (18) и (19) [3, 6].

3. При хранении грузовых автомобилей и автобусов на открытых стоянках, оборудованных средствами подогрева, при температуре воздуха ниже -5°C $t_{пр} = 6$ мин, при хранении легковых автомобилей $t_{пр} = 4$ мин.

4. В неучтенных ситуациях $t_{пр}$ может приниматься по фактическим замерам.

Средний пробег автомобилей (в километрах) по территории или помещению стоянки L_1 (при выезде) и L_2 (при возврате) рассчитываются по формулам (20) и (21) [3, 6]:

$$L_1 = \frac{L_{1Б} + L_{1Д}}{2}, \quad (20)$$

$$L_2 = \frac{L_{2Б} + L_{2Д}}{2}, \quad (21)$$

где $L_{1Б}$, $L_{1Д}$ – пробег автомобиля от ближайшего к выезду и наиболее удаленного от выезда места стоянки до выезда со стоянки, км; $L_{2Б}$, $L_{2Д}$ – пробег автомобиля от ближайшего к въезду и наиболее удаленного от въезда места стоянки автомобиля до въезда на стоянку, км. Продолжительность работы двигателя на холостом ходу при выезде (въезде) автомобиля со стоянки $t_{xx1} = t_{xx2} = 1$ мин.

Валовой выброс i -го вещества M_{ij} автомобилями, т/год, рассчитывается отдельно для каждого периода года по формуле (22):

$$M_{ij} = \sum a_b \cdot (M_{1ik} + M_{2ik}) \cdot N_k \cdot D_p \cdot 10^{-6}, \quad (22)$$

где a_b – коэффициент выпуска (выезда); N_k – количество автомобилей k -й группы на территории или в помещении стоянки за расчетный период; D_p – количество дней работы в расчетном периоде (холодном, теплом, переходном); j – период года (Т – теплый, П – переходный, Х – холодный). Для холодного периода расчет M_{ij} выполняется для каждого месяца.

Коэффициент выпуска a_b определяется по формуле (23) [3, 6]:

$$a_b = \frac{N_{kb}}{N_k}, \quad (23)$$

где N_{kb} – среднее на расчетный период количество автомобилей k -й группы, выезжающих в течение суток со стоянки.

Для станций технического обслуживания a_b определяется как отношение фактического количества автомобилей k -й группы, прошедших техническое обслуживание или ремонт за расчетный период, к максимально возможному количеству автомобилей.

Влияние холодного и переходного периодов года на выбросы загрязняющих веществ учитывается только для выезжающих автомобилей, хранящихся на открытых и закрытых неотапливаемых стоянках.

Общий валовой выброс, т/год, M_i рассчитывается по формуле (24) путем суммирования валовых выбросов одноименных веществ по периодам года:

$$M_i = M_i^T + M_i^P + M_i^X. \quad (24)$$

Максимально разовый выброс i -го вещества G_i , г/с, рассчитывается для каждого месяца по формуле (25):

$$G_i = \frac{\sum M_{1ik} \cdot N_k}{3600}, \quad (25)$$

где N_k – количество автомобилей k -й группы, выезжающих со стоянки за 1 ч, характеризующийся максимальной интенсивностью выезда автомобилей. Из полученных значений G выбирается максимальное.

Расчетная схема 2 [3, 6]. Валовой выброс i -го вещества при движении автомобилей по внутреннему проезду расчетного объекта при выезде и возврате $M_{при}$ рассчитывается отдельно для каждого периода года по формуле (26):

$$M_{при}^j = \sum m_{1ik} \cdot L_p \cdot N_{kp} \cdot D_p \cdot 10^{-6}, \quad (26)$$

где L_p – протяженность внутреннего проезда, км; N_{kp} – среднее количество автомобилей k -й группы, проезжающих по внутреннему проезду в сутки; j – период года.

Общий валовой выброс МП_и, т/год, рассчитывают по формуле (27) путем суммирования выбросов одноименных веществ по периодам года:

$$M_{Pi} = \sum (M_{при}^T + M_{при}^P + M_{при}^X). \quad (27)$$

Максимально разовый выброс i -го вещества для внутреннего проезда G_{pi} , г/с, рассчитывается для каждого месяца по формуле (28):

$$G_{pi} = \frac{\sum m_{1ik} \cdot L_p \cdot N_{kp}}{3600}, \quad (28)$$

где N_{kp} – количество автомобилей k -й группы, проезжающих по проезду за 1 ч, характеризующийся максимальной интенсивностью движения.

Из полученных значений G_i выбирается максимальное.

Расчетная схема 3. Выброс i -го вещества, г, одним автомобилем k -й группы в сутки при выезде из многоэтажной стоянки (M_{1ik}) и возврате (M_{2ik}) рассчитывается по формулам (29), (30):

$$M_{1ik} = m_{приk} \cdot t_{пp} + m_{1ik} \times (L_1 + 0,5k_{ni} \cdot L_n) + m_{xxik}^x \cdot t_{xx1}, \quad (29)$$

$$M_{2ik} = m_{1ik} \cdot (L_2 + 0,5k \cdot L_n) + m_{xxik}^x \cdot t_{xx2}, \quad (30)$$

где L_n – длина пандуса многоэтажной стоянки, км; k_{ni} – коэффициент, учитывающий изменение выброса загрязняющих веществ при движении по пандусу при выезде и въезде на стоянку (табл. 6) [3, 6].

Валовой и общий валовой выброс i -го вещества, т/год, рассчитывается по формулам (29) и (30) [3, 6].

Таблица 6

Значения коэффициента изменения выброса загрязняющих веществ при движении по пандусу

Тип двигателя	Значения k_{ji}					
	CO	CH	NO _x	C	SO ₂	Pb
Б	$\frac{2,0}{0,5}$ *	$\frac{2,0}{0,5}$	$\frac{3,0}{0,2}$	–	$\frac{1,4}{0,5}$	$\frac{1,4}{0,5}$
Д	$\frac{1,5}{0,2}$	$\frac{1,5}{0,2}$	$\frac{3,5}{0,1}$	$\frac{4,0}{0,1}$	$\frac{2,0}{0,1}$	–

* В числителе приведены значения для подъема по пандусу, а в знаменателе – для спуска.

Максимально разовый выброс i -го вещества, г/с, G_i рассчитывается для каждого месяца по формуле (31) [3, 6]:

$$G_i = \frac{\sum (M_{1ik} \cdot N'_k + M_{2ik} \cdot N''_k)}{3600}, \quad (31)$$

где N'_k, N''_k – количество автомобилей k -й группы, выезжающих со стоянки и въезжающих на стоянку за 1 ч, характеризующийся максимальной интенсивностью выезда (для подземных многоэтажных стоянок) или въезда (для наземных многоэтажных стоянок). Из полученных значений G_i выбирается максимальное влияние на нижеуказанные территории:

- 1) территория или помещение стоянки;
- 2) дороги общего пользования;
- 3) въезд с дороги общего пользования;
- 4) выезд на дороги общего пользования;
- 5) внутренние проезды;
- 6) здания и сооружения, не предназначенные для стоянки автомобилей.

Расчет выбросов загрязняющих веществ (ЗВ) автомобильным транспортом. Расчет выбросов ЗВ автомобильным транспортом является логическим продолжением расчетов по выбросам от стоянок автомобилей. В основу методики расчетов выбросов ЗВ автомобильным транспортом заложен средний удельный выброс по автомобилям отдельных групп (грузовые, автобусы, легковые). При этом выброс ЗВ корректируется в зависимости от технического состояния, их среднего возраста, влияния природно-климатических условий.

В результате для автомобилей парка рассматриваемого города (региона) масса выброшенного за расчетный период τ загрязняющего j -го вещества (M_j^{τ}) при наличии в группе автомобилей с различными типами ДВС (бензиновыми, дизельными, газовыми и др.) определяется следующим образом [3, 6]:

$$M_j^i = \sum \sum m_{jik} \cdot L_{ik} \cdot \Pi_{\text{п}} \cdot R_{jik}, \quad (32)$$

где i – количество групп автомобилей; m_{jik} – удельный выброс j -го ЗВ автомобилем i -й группы с двигателем k -го типа на расчетный период (включает в себя пробеговый выброс с

учетом картерных выбросов и испарений топлива), г/км; L_{ik} – пробег автомобилей i -й группы с двигателем k -го типа за расчетный период, млн км; $\Pi_{\text{п}} \cdot R_{jik}$ – произведения коэффициентов влияния p -факторов на выброс ЗВ автомобилями i -й группы с двигателями k -го типа в рассматриваемом регионе.

Расчет ведется на основе статистической отчетности о наличии и работе автотранспорта (форма № 1 – автотранспорт) и учетной документации по расчетным формам «Выброс автотранспорта».

Для легковых автомобилей индивидуального пользования пробег рассчитывается по формуле (33) [3, 6]:

$$L_{\text{ин.л}} = 10 \text{ км/л} \cdot B, \quad (33)$$

где B – расход топлива легковых автомобилей индивидуального пользования, тыс. л.

Расход топлива этими легковыми автомобилями берется по данным региональных подразделений «Белнефтегаз» («Белтопгаз») как реализация бензина его рыночного фонда (по рыночным ценам).

Для расчета ожидаемого выброса в текущем году и на плановый период используется расчет данных за отчетный период, изложенный в разделе «Расчет данных за отчетный период» (формулы (29) и (30)). Расчет годового выброса ЗВ, ожидаемого в текущем году и на плановый период, проводится отдельно по группам автомобилей по формуле (34) [3, 6]:

$$M_{\text{пл}} = M_{\text{отч}} \frac{m_{\text{пл}} \cdot P_{\text{пл}}}{m_{\text{отч}} \cdot P_{\text{отч}}}, \quad (34)$$

где $M_{\text{отч}}$ – годовой выброс ЗВ за отчетный год, т/год; $m_{\text{пл}}$ – удельный выброс ЗВ на 1 км пробега одним средним автомобилем на плановый (текущий) период, г/км; $P_{\text{пл}}$ – плановый или ожидаемый грузооборот, млн т, км; $m_{\text{отч}}$ – удельный выброс ЗВ на 1 км пробега единым средним автомобилем за отчетный год, г/км; $P_{\text{отч}}$ – отчетный грузооборот, млн т, км.

Для автобусов годовой выброс того или иного ЗВ на плановый (текущий) период определяется по формуле (35) [3, 6]:

$$M_{\text{пл}} = M_{\text{отч}} \frac{m_{\text{пл}}}{M_{\text{отч}}} \cdot \frac{N_{1\text{пл}} + N_{2\text{пл}}}{N_{1\text{отч}} + N_{2\text{отч}}}, \quad (35)$$

где $N_{1\text{пл}}$, $N_{1\text{отч}}$ – среднемесячное (или ожидаемое) количество автобусов общего пользования на плановый или отчетный период, тыс. шт.; $N_{2\text{пл}}$, $N_{2\text{отч}}$ – среднемесячное или ожидаемое количество автобусов министерств и ведомств на плановый и отчетный периоды, тыс. шт.

Если расчет выбросов ЗВ проводится в масштабе какого-либо министерства или ведомства, то в формуле (35) третьим сомножителем является отношение соответствующих парков на плановый или отчетный периоды: для транспорта общего пользования только $N_{1\text{пл}}/N_{1\text{отч}}$, для ведомственного – $N_{2\text{пл}}/N_{2\text{отч}}$.

Заключение. Промышленная нагрузка на территории анализируемых районов – достаточно вариабельный показатель. Наибольшее значение промышленной нагрузки, выражаемой в территориальной доле зон ее воздействия, принадлежит Полоцкому району из-за не-

померно высоких выбросов Новополоцкого нефтеперерабатывающего комбината. Даже при трехкратном уменьшении площади зоны воздействия промышленных выбросов территориальная доля составляет около 20%. Высокая промышленная нагрузка также для Костюковичского и Молодечненского районов [6].

Транспортная нагрузка только по Юго-Западному региону имеет высокое значение варьирования, остальные выборки находятся на уровне низких значений. Очевидно, что это обусловлено высокой транспортной нагрузкой Брестского района, имеющего самую высокую интенсивность движения (порядка 6300 маш./сут). Среди достаточно нагруженных транспортных сетей следует отметить Полоцкий, Логойский, Вилейский и Молодечненский районы, однако уровень анализируемой нагрузки здесь составляет 50% от ежемесячного максимального. Низкие значения транспортной нагрузки отмечаются для районов Юго-Восточного региона – интенсивность движения на дорогах достаточно низкая [6].

Литература

1. Методология развития инновационных производств на основе технологического прогнозирования и оценки использования природных ресурсов / И. В. Войтов [и др.]; под ред. И. В. Войтова. Минск: Беларус. навука, 2012. 439 с.
2. Войтов И. В., Гатих М. А., Рыбак В. А. Научно-методические основы анализа и оценок технологического прогнозирования развития новых высокотехнологичных промышленных производств. Минск: БГТУ, 2015. 532 с.
3. Войтов И. В. Научные основы анализа и прогнозных оценок состояния природопользования и охраны окружающей среды как основных функций экологической «зеленой» экономики. Минск: БГТУ, 2017. 578 с.
4. О промышленной безопасности: Закон Респ. Беларусь, 5 янв. 2016 г., № 354-З [Электронный ресурс] // Kodeksy-by.com. Законодательство Беларуси: сайт. URL: http://kodeksy-by.com/zakon_rb_о_промышленной_безопасности.htm (дата обращения: 01.08.2018).
5. О некоторых мерах по реализации Закона Республики Беларусь «О промышленной безопасности»: постановление Совета Министров Респ. Беларусь, 5 авг. 2016 г. № 613 [Электронный ресурс] // Национальный правовой Интернет-портал Республики Беларусь. URL: <http://www.pravo.by/document/?guid=12551&p0=C21600613&p1=1> (дата обращения: 01.08.2018).
6. Методология эколого-экономической оценки состояния природно-ресурсного потенциала и экологической напряженности регионов и городов Республики Беларусь: отчет о НИР / ГУ «БелНИЦ «Экология»; рук. НИР М. А. Гатих. Минск, 2003. 230 с.

References

1. Voitau I. V., Gatikh M. A., Topol'tsev A. L., Rybak V. A. *Metodologiya razvitiya innovatsionnykh proizvodstv na osnove tekhnologicheskogo prognozirovaniya i otsenki ispol'zovaniya prirodnikh resursov* [Methodology of development of innovative productions on the basis of technological prognostication and estimation of the use of natural resources]. Ed. by I. V. Voitau. Minsk, Belarus. navuka Publ., 2012. 439 p.
2. Voitau I. V., Gatikh M. A., Rybak V. A. *Nauchno-metodicheskie osnovy analiza i otsenok tekhnologicheskogo prognozirovaniya razvitiya novykh vysokotekhnologichnykh promyshlennykh proizvodstv* [Scientific-methodical bases of analysis and estimations of technological prognostication of development of new hi-tech industrial productions]. Ed. by I. V. Voitau. Minsk, BGTU Publ., 2015. 532 p.
3. Voitau I. V. *Nauchnye osnovy analiza i prognoznnykh otsenok sostoyaniya prirodnopol'zovaniya i okhrany okruzhayushchey sredy kak osnovnykh funktsiy ekologo-bezopasnoy «zelenoy» ekonomiki* [Scientific bases of the analysis and forecast estimations of a condition of nature management and environmental protection as the main functions of ecologic safe land economy]. Minsk, BGTU Publ., 2017. 578 p.

4. *O promyshlennoy bezopasnosti: Zakon Resp. Belarus, 05.01.2016, № 354-3* [About industrial safety: Law of the Republic of Belarus, 05.01.2016, no. 354-3]. Available at: http://kodeksy-by.com/zakon_rb_o_promyshlennoj_bezopasnosti.htm. (accessed 01.08.2018).

5. *O nekotorykh merakh po realizatsii Zakona Respubliki Belarus' «O promyshlennoy bezopasnosti»: postanovlenie Soveta Ministrov Respubliki Belarus, 05.08.2016, № 613* [About some measures on realization of Law of the Republic of Belarus “About industrial safety”: decision of Council of Ministers of the Republic of Belarus, 05.08.2016, no. 613]. Available at: <http://www.pravo.by/document/?guid=2551&p0=C21600613&p1=1> (accessed 01.08.2018).

6. *Metodologiya ekologo-ekonomicheskoy otsenki sostoyaniya prirodno-resursnogo potentsiala i ekologicheskoy napryashennosti regionov i gorodov Respubliki Belarus: otchyot o NIR* [Methodology of ecology-economical estimation of the state of naturally-resource potential and ecological tension of regions and cities of the Republic of Belarus: report on SIR]. Leader of SIR M. A. Gatikh. Minsk, 2003. 230 p.

Информация об авторе

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

Information about the author

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

Поступила 13.08.2018

УДК 502.51:008

И. И. Адиканко, С. А. Дубенок

Республиканское унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт комплексного использования водных ресурсов»

ПРОБЛЕМЫ СОКРАЩЕНИЯ СБРОСА ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ СТОЧНЫХ ВОД НА ОБЪЕКТАХ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ

В настоящее время основным источником водоснабжения на производственные нужды объектов теплоэнергетики Республики Беларусь являются поверхностные воды. Из-за высоких требований к показателю качества воды для нужд производства неотъемлемой частью основных производственных процессов на объектах теплоэнергетики становится водоподготовка. Водоподготовка, как совокупность процессов, на объектах теплоэнергетики может включать следующие этапы: предварительная очистка, умягчение, обессоливание, обеззараживание. Схемы водоподготовки, применяемые на объектах теплоэнергетики Республики Беларусь, разработаны в 60–70-х гг. прошлого века, при этом, как показывает анализ исследований объектов теплоэнергетики, Российская Федерация активно производит модернизацию разработанных в СССР технологий и схем водоподготовки с переходом на более современные мембранные технологии. Для использования в условиях Республики Беларусь передовых научно-технических разработок в области водоподготовки объектов теплоэнергетики актуальным становится вопрос об анализе существующих методов, технологий и схем водоподготовки, а также разработка рекомендаций по их оптимизации с учетом экономических и экологических показателей с целью снижения воздействия объектов теплоэнергетики на окружающую среду и получения экономической выгоды от использования сточных вод водоподготовки в технологических процессах. В результате подготовлен проект национального справочного руководства по наилучшим доступным техническим методам для топливосжигающих установок.

Ключевые слова: водоподготовка, теплоэнергетика, умягчение, обессоливание, сточные воды.

I. I. Adzikanko, S. A. DubenokRepublican Unitary Enterprise
“Central Research Institute for Complex Use of Water Resources”**THE PROBLEMS OF REDUCING THE DISCHARGE OF HIGH-MATERIALIZED WASTEWATER ON THE OBJECTS OF HEAT-POWER ENGINEERING**

At present, surface water is the main source of water supply for the production needs of thermal power facilities of the Republic of Belarus. Due to the high requirements to the water quality index for the needs of production of an integral part of the main production processes, water treatment facilities are becoming the objects of heat power engineering. Water treatment, as a set of processes, at the sites of heat power engineering can include the following stages: preliminary preparation, softening, desalination, disinfection. Water treatment schemes used at power facilities of the Republic of Belarus in the 60–70's. Past times, at the same time, as analysis of research of heat power facilities shows. The Russian Federation is actively developing modernization in technologies and water treatment systems with the transition to more modern membrane technologies. For the use in the Republic of Belarus of advanced scientific and technical developments in the field of water treatment of thermal power facilities, the issue of analyzing existing methods, technologies and water treatment schemes, as well as developing recommendations for their optimization, taking into account economic and environmental indicators, in order to reduce the impact of heat power facilities on environment and obtaining economic benefits from the use of wastewater treatment in the process. As a result, a draft national manual on best available technical methods for large combustion plants has been prepared.

Key words: water treatment, heat power engineering, softening, desalination, waste water.

Введение. В соответствии со статьей 3 Водного кодекса Республики Беларусь основными принципами охраны и использования вод являются: рациональное использование водных ресурсов, комплексное использование водных ре-

сурсов, предупреждение загрязнения и засорения вод, что подтверждает актуальность выбранной проблемы [1]. Также, в соответствии со статьями 37 и 42 Водного кодекса, объекты теплоэнергетики, как водопользователи, осуществ-

ляющие использование поверхностных водных объектов, обязаны рационально использовать воду, принимать меры по снижению ее потерь, внедрять системы оборотного и повторно-последовательного водоснабжения в целях снижения количества сбрасываемых сточных вод и уменьшения потребления воды [1].

В настоящее время основным источником водоснабжения на производственные нужды объектов теплоэнергетики Республики Беларусь являются поверхностные воды. Из-за высоких требований к показателю качества воды для нужд производства неотъемлемой частью основных производственных процессов на объектах теплоэнергетики становится водоподготовка. Очищенная вода необходима для питания паровых котлов, подпитки тепловых сетей. Для приготовления воды требуемого качества на объектах теплоэнергетики внедряется водоподготовка в целях обессоливания и умягчения исходной воды до технологических показателей. Сточные воды, образующиеся на различных этапах водоподготовки, могут быть загрязнены взвешенными веществами, кислотами, щелочами и солями. Воздействие на окружающую среду, оказываемое сточными водами от различных этапов водоподготовки, зависит от множества факторов, основными из которых являются объем обрабатываемой исходной воды и ее качество, тип применяемых технологий, использование реагентов.

Используемые технологии на крупных объектах теплоэнергетики (тепловые электрические станции и другие установки по получению электроэнергии, пара и горячей воды проектной суммарной (тепловой и электрической) установленной мощностью 100 МВт и более), в соответствии с законодательством Республики Беларусь, должны соответствовать наилучшим доступным техническим методам (НДТМ) [2]. В настоящее время в Республике Беларусь от-

сутствуют нормативные документы, описывающие НДТМ в области водоподготовки на объектах теплоэнергетики, в результате чего приобретает актуальность анализ НДТМ, применяемых в других странах.

Основная часть. Целью статьи является анализ существующих схем водоподготовки и предложения по их оптимизации на объектах теплоэнергетики Республики Беларусь для сокращения сброса высокоминерализованных сточных вод.

Водоподготовка, как совокупность процессов, на объектах теплоэнергетики может включать следующие этапы: предварительная очистка, умягчение, обессоливание, обеззараживание.

Предварительная очистка, в первую очередь, зависит от источника водоснабжения и качества исходной воды. Для крупных объектов теплоэнергетики Республики Беларусь основным источником воды на производственные нужды являются поверхностные водные объекты, реже сети городского водопровода. Для котельных характерно использование подземных вод и вод из сетей городского водопровода. По данным государственной статистической отчетности по форме 1-вода (Минприроды) «Отчет об использовании воды» за 2016 г. объектами теплоэнергетики изъято, добыто и получено 122008,38 тыс. м³ воды, в том числе 71609,98 тыс. м³ изъято из поверхностных водных объектов.

Данные по крупнейшим объектам теплоэнергетики, оказывающим воздействие на водные объекты за счет добычи (изъятия) воды и сброса сточных вод, представлены в табл. 1.

Целью предварительной очистки является удаление грубых примесей, взвешенных веществ, а также органических загрязнений из подаваемой воды. При этом в качестве предварительной очистки могут использоваться следующие технологии: грубая фильтрация, биологическая очистка, реагентная обработка, флотация, отстаивание, фильтрация, мембранные технологии.

Таблица 1

Данные по водопользованию за 2016 г.
на обследованных крупных объектах теплоэнергетики Республики Беларусь

Наименование объекта	Добыто и изъято воды, тыс. м ³	Сброшено сточных вод в водный объект, тыс. м ³
Новополоцкая ТЭЦ	52919,65	24817,13
Лукомльская ГРЭС	5927,3	235,07
Минская ТЭЦ-5	3383,98	457,748
Витебская ТЭЦ	2807,09	2295,13
Минская ТЭЦ-2	1695,83	476,60
Минская ТЭЦ-3	1060,39	0
Полоцкая ТЭЦ	147,80	0
Оршанская ТЭЦ	34,73	134,61

Для крупных объектов теплоэнергетики, использующих значительное количество водных ресурсов, характерно применение полного перечня технологий предварительной очистки, что связано с использованием на технологические нужды воды из поверхностных источников. Для котельных, как правило, в качестве предварительной очистки используют технологию механической фильтрации или мембранные технологии. Мембранные технологии являются наиболее новой технологией водоподготовки. В качестве предварительной очистки может использоваться микро- и ультрафильтрация.

Умягченная вода на объектах теплоэнергетики используется для подпитки тепловой сети. Для умягчения воды используются следующие технологии: реагентное умягчение, термическое умягчение, ионный обмен, нанофильтрация, электрохимическое умягчение. Реагентное умягчение, термическое умягчение и ионный обмен являются более старыми, но отработанными технологиями, широко применяемыми в настоящее время на объектах теплоэнергетики Республики Беларусь. Методы нанофильтрации и электрохимического умягчения являются более современными, но пока широко не используются на объектах теплоэнергетики.

Обессоленная вода на объектах теплоэнергетики используется для производства пара. Для обессоливания применяют: метод ионного обмена, электродиализ, электродеионизацию, обратный осмос. Наиболее часто применяемым методом обессоливания воды в сфере теплоэнергетики Республики Беларусь является метод ионного обмена. Обессоливание может проводиться в одну, две, три ступени или смешанным слоем ионитов. Для технологии ионного обмена характерны: возможность получения сверхчистой воды; отработанность и надежность; способность работать при резко меняющихся параметрах питательной воды; минимальные капитальные и энергетические затраты; меньший расход питательной воды; минимальный объем отходов, обеспечивающий возможность их переработки, а также высокий расход агрессивных реагентов; эксплуатационные расходы, растущие пропорционально содержанию исходной воды; необходимость обработки регенерационных растворов и сложности с их отведением в сети коммунальной канализации и водные объекты.

В последние десятилетия в большинстве стран Европейского Союза происходит ужесточение природоохранных требований в отношении запрещения сброса сточных вод и усиления штрафных санкций в отношении токсичных и вредных веществ в их составе – тяжелых металлов, органических соединений.

Во многих известных европейских публикациях подчеркивается важность оценки затрат на утилизацию сточных вод на объектах теплоэнергетики [3, 4]. Указывалось также на необходимость максимально возможного сокращения количества сточных вод. При этом технологические схемы для полной утилизации сточных вод с получением в той или иной форме сухих солевых отходов в европейской практике отсутствуют.

Таким образом, европейская концепция в области снижения воздействия сточных вод теплоэнергетики на окружающую среду сводится к необходимости сокращения объема полученных сточных вод, удаления из них токсичных и вредных веществ с последующим сбросом солей в водные объекты [5].

На сегодняшний день наиболее строгим в области обработки сточных вод, образовавшихся в процессе водоподготовки на объектах теплоэнергетики, является законодательство США.

Для рационализации водопотребления и водоотведения на объектах теплоэнергетики США представляет интерес опыт, накопленный на мощных электростанциях, которые в соответствии с местными требованиями имеют ограниченный или нулевой сброс сточных вод [6].

Выбор тех или иных решений проблем отведения и утилизации сточных вод на объектах теплоэнергетики в США определяется двумя основными факторами: регионом расположения и экономикой. В прибрежных районах сточные воды сбрасываются в океаны, причем в случае необходимости их предварительно обезвреживают. Значения концентраций загрязняющих веществ при этом не ограничиваются. Концентрации по содержанию солей в сбрасываемой сточной воде также не ограничиваются.

В континентальных регионах США решение проблемы зависит от экологической «напряженности» ситуации и климатических условий. Здесь имеется в виду соотношение интенсивности (суммарной за год) солнечного излучения и количества выпадающих атмосферных осадков. В зависимости от местных условий выбирается одно из трех возможных решений:

– сброс остаточных (максимально уменьшенных) сточных вод в природные водные объекты;

– выпаривание сточных вод в прудах-испарителях (по мере необходимости сухой остаток удаляется из пруда и вывозится);

– механическое выпаривание остаточных сточных вод в «концентраторах рассола» и кристаллизаторах с получением обезвоженного солевого остатка.

Наиболее распространенным решением стало сокращение объема сточных вод с

помощью мембранных способов водообработки, таких как обратный осмос, электродиализ и их сочетание.

В Японии проблема переработки сточных вод, как таковая, не существует, поскольку все объекты теплоэнергетики этой страны либо являются приморскими, либо расположены вблизи морского побережья. Поэтому сточные воды сбрасываются в океан [5].

Как видно из приведенного выше зарубежного опыта, содержание минеральных солей в сточных водах теплоэнергетики нормируется не всегда и не везде, и необходимость соответствующей очистки определяется технико-экономическим путем [6].

В области водоподготовки полностью безотходных технологий пока не существует, и поэтому обычно речь идет о бессточных водоподготовительных установках, при работе которых отсутствует сброс сточных вод, но допускается образование твердых отходов (шлам, сухие соли). Твердые отходы могут быть реализованы потребителям в качестве товарных продуктов, поступать в отвалы или на захоронение [7].

Создание бессточных водоподготовительных установок ведется по двум направлениям: усовершенствование схемы водообработки для максимального сокращения сточных вод и переработка отходов станций водоподготовки. Переработка отходов развивается по двум путям:

- повторное использование сточных вод после их переработки;

- переработка сточных вод с получением твердых товарных продуктов или твердых отходов для последующей переработки, складирования, захоронения или вывоза.

Наименее опасен из методов этого типа вывоз сухих нейтральных солей или их концентрированных растворов в моря и океаны [8], однако данный метод не подходит для условий Республики Беларусь.

Есть мнение, что настоящая бессточность водоподготовительной установки достигается лишь в тех случаях, когда соли исходной воды и применяемые для ее обработки реагенты либо поступают в отвалы в виде нерастворимых в воде соединений (карбонаты, гидроксиды и оксиды), либо

превращаются в сухие соли (хлорид-ион, сульфат-ион), используемые в качестве товарных продуктов (NaCl, Na₂SO₄, CaSO₄) на других производствах [9]. Условие бессточности выполняется и при захоронении этих сухих солей (или вывозе их в море), хотя это связано с большими затратами.

В рамках исследований проведен патентный поиск технологий и технических решений в области сокращения сброса сточных вод на станциях водоподготовки. Поиск осуществлялся по трем направлениям. Это сокращение сброса сточных вод за счет:

- снижения объемов используемых реагентов;
- оптимизации технологий водоподготовки;
- оптимизации технологий очистки сточных вод.

Поскольку законодательство Республики Беларусь идет по пути гармонизации с законодательством стран Европейского Союза и Российской Федерации, патентный поиск по данным направлениям проводился в Республике Беларусь, Российской Федерации, странах Европейского Союза. Рассматривались действующие патенты, заявленные после 01.01.1980.

Результаты поиска показали, что наиболее широко вопрос сокращения сброса сточных вод изучен в странах Европейского Союза, где зарегистрированы десятки тысяч патентов только по технологиям водоподготовки. Количество патентов, зарегистрированных в Российской Федерации и Республике Беларусь, использование которых актуально для объектов теплоэнергетики, а также количество патентов, зарегистрированных в странах Европейского Союза, применение которых направлено исключительно на объекты теплоэнергетики, представлено в табл. 2. Данные патентного поиска демонстрируют, что в Республике Беларусь проблема сокращения сброса сточных вод от объектов водоподготовки изучена слабо, при этом вопрос сокращения сброса сточных вод за счет снижения объемов используемых реагентов практически не исследован.

Для изучения возможности сокращения объемов сброса сточных вод водоподготовки необходимо оценить объемы, состав и свойства сточных вод, образующихся на различных этапах.

Таблица 2

Результаты патентного поиска в области сокращения сброса сточных вод, образовавшихся в процессе водоподготовки

Объект патентного поиска	Снижение объемов используемых реагентов	Оптимизация технологий водоподготовки	Оптимизация технологий очистки сточных вод
Республика Беларусь	1	4	8
Российская Федерация	17	36	27
Европейский Союз	2	16	19

Таблица 3

Перечень применяемых технологий на рассматриваемых объектах теплоэнергетики

Технология	Количество объектов в Республике Беларусь	Количество объектов в Российской Федерации
Предварительная очистка		
Реагентная обработка	6	–
Отстаивание	6	–
Фильтрация	7	5
Мембранные технологии	1	2
Умягчение воды		
Реагентное умягчение	1	–
Ионный обмен	16	–
Нанофильтрация	1	–
Обессоливание		
Ионный обмен	15	8
Электродиализ	–	1
Обратный осмос	–	9
Обеззараживание		
Ультрафиолетовое облучение	1	–

В рамках исследования изучены процессы водоподготовки, реализованные на 17 объектах теплоэнергетики Республики Беларусь (7 крупных объектах теплоэнергетики и 10 районных котельных) и 13 объектах теплоэнергетики Российской Федерации. Данные по объектам теплоэнергетики Российской Федерации выбраны в основном по источникам о модернизации существующих технологий, проводимых компаниями Dow и Mediana-filters.

Составлен перечень применяемых технологий водоподготовки на 30 рассмотренных объектах энергетики, приведенный в табл. 3.

Анализ применяемых технологий водоподготовки позволяет сделать вывод о том, как происходят процессы умягчения и обессоливания на объектах теплоэнергетики Республики Беларусь и Российской Федерации:

– типовая схема умягчения: известкование с коагуляцией в осветлителе, фильтрование через механические фильтры, Na-катионирование;

– типовая схема обессоливания: известкование с коагуляцией в осветлителе, фильтрование через механические фильтры, H-катионитовые и анионитовые фильтры первой ступени, декарбонизация, H-катионитовые и анионитовые фильтры второй ступени.

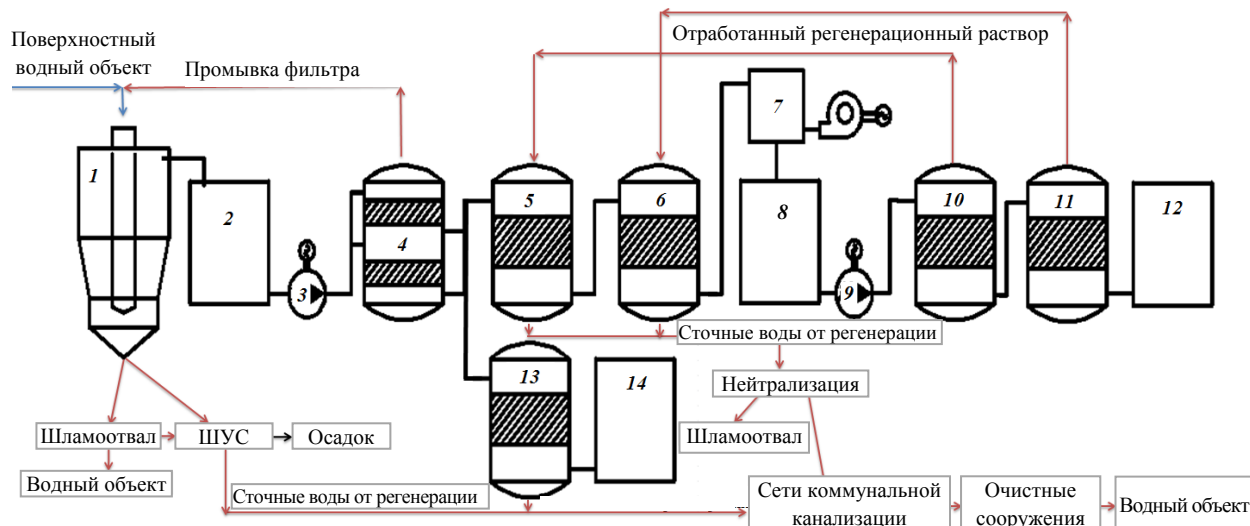
Данные типовые схемы разработаны в 60–70-х гг. прошлого века, при этом, как показывает анализ табл. 2, Российская Федерация активно производит модернизацию разработанных в СССР технологий и схем водоподготовки с переходом на более современные мембранные технологии.

Для использования в условиях Республики Беларусь передовых научно-технических разработок в области водоподготовки объектов теплоэнергетики актуальным становится вопрос об анализе существующих методов, технологий и схем водоподготовки, а также разработке рекомендаций по их оптимизации с учетом экономических и экологических показателей с целью снижения воздействия объектов теплоэнергетики на окружающую среду и получения экономической выгоды от использования сточных вод водоподготовки в технологических процессах.

Принципиальная схема водоподготовки для объектов теплоэнергетики Республики Беларусь представлена на рисунке.

Потоки сточных вод, обозначенные на схеме, показывают, что на объектах теплоэнергетики Республики Беларусь широко применяются система повторного использования регенерационного раствора, предназначенного для регенерации ионообменных фильтров обессоливания (H-катионитовые и анионитовые фильтры), и схема возврата промывных вод механических фильтров. При этом повторное использование регенерационных растворов Na-катионитовых фильтров умягчения или их обработка отсутствуют.

Качество сточных вод, образовавшихся в процессе водоподготовки, формируется как за счет концентрирования загрязняющих веществ, так и за счет добавления химических реагентов. За исключением фильтрования воды через механические фильтры все этапы водоподготовки производятся с использованием реагентов.



Принципиальная схема водоподготовки для объектов теплоэнергетики Республики Беларусь:

- 1 – осветлитель; 2 – бак коагулированной воды; 3 – насос коагулированной воды;
 4 – механический фильтр; 5 – Н-катионитовый фильтр I ступени; 6 – анионитовый фильтр I ступени;
 7 – декарбонизатор; 8 – бак частично обессоленной воды; 9 – насос частично обессоленной воды;
 10 – Н-катионитовый фильтр II ступени; 11 – анионитовый фильтр II ступени;
 12 – бак обессоленной воды; 13 – Na-катионитовый фильтр; 14 – бак умягченной воды

По данным государственной статистической отчетности по форме 1-вода (Минприроды) «Отчет об использовании воды» за 2016 г. объектами теплоэнергетики Республики Беларусь сброшено 32385,66 тыс. м³ сточных вод в водные объекты, содержащих значительное количество минеральных загрязнений и трудноокисляемых органических веществ (табл. 4). На объектах теплоэнергетики Республики Беларусь в качестве загрузки для Na-катионитовых и Н-катионитовых фильтров наиболее часто используется катионит КУ-2-8 в виде сильнокислотной ионообменной смолы с гелевой структурой. Катионит характеризуется высокой осмотической стабильностью и химической стойкостью к воздействию щелочей, кислот, окислителей. Для регенерации катионита КУ-2-8 на Na-катионитовых фильтрах готовят соле-

вой раствор хлорида натрия – 8–12%-ного NaCl. На регенерацию одного кубометра загрузки в среднем уходит 150–200 кг хлорида натрия. Основным недостатком данного метода регенерации является увеличение концентрации хлорид-ионов в составе сточных вод, образующихся в процессе регенерации Na-катионитовых фильтров.

В итоге содержание хлорид-ионов в сточной воде существенно превышает допустимые концентрации, установленные как на сброс в сети городской хозяйственной канализации, так и на сброс в поверхностные водные объекты. Большинство объектов энергетики в данной ситуации снижают концентрацию хлорид-ионов путем разбавления сточных вод условно чистыми водами, взятыми из технологического процесса, что ведет к перерасходу ресурсов, как сырьевых, так и финансовых.

Таблица 4

Масса загрязняющих веществ в составе сточных вод за 2016 г.

Наименование показателя	Масса веществ, т
Взвешенные вещества	278,924
Минерализация (по сухому остатку)	6898,02
Сульфат-ион	306,536
Хлорид-ион	263,849
БПК5	51,13
ХПК	944,773
СПАВ анион.	0,30549
Нефтепродукты	1,31755
Фосфат-ион	0,473
Фосфор общий	2,31
Аммоний-ион	0,261
Железо общее	0,7
Медь	0,003

Для регенерации катионита КУ-2-8 на Н-катионитовых фильтрах используют раствор серной кислоты – 1–1,5%-ной H_2SO_4 . На регенерацию одного кубометра загрузки Н-катионитовых фильтров первой ступени в среднем уходит 100–150 кг 100%-ной серной кислоты, а на регенерацию одного кубометра загрузки Н-катионитовых фильтров второй ступени – 200–250 кг 100%-ной серной кислоты. При использовании данного метода регенерации в составе сточных вод повышается содержание сульфат-ионов.

В качестве загрузки для анионитовых фильтров чаще всего используется анионит АВ-17-8 в виде гелевой анионообменной смолы на основе сополимера стирола и дивинилбензола с бензилтриметиламмониевыми функциональными группами. Данный анионит отличается высокой химической стойкостью к воздействию щелочей, кислот, окислителей, обладает высокой механической прочностью и осмотической стабильностью, устойчив к действию температур. Для регенерации анионита АВ-17-8 первой ступени используют раствор гидроксида натрия – 4–6%-ного NaOH, а для регенерации второй ступени 6–8%-ного NaOH. На регенерацию одного кубометра загрузки анионитовых фильтров первой ступени в среднем уходит 80–100 кг 100%-ного гидроксида натрия, а на регенерацию 1 м³ загрузки анионитовых фильтров второй ступени – 100–150 кг 100%-ного гидроксида натрия.

Высокоминерализованные сточные воды, образовавшиеся в процессе реагентной регенерации Н-катионитовых и анионитовых фильтров на объектах теплоэнергетики, обязательно подаются на станцию нейтрализации, а после процесса нейтрализации разбавляются преимущественно водой от охлаждения оборудования и отводятся в сети городской хозяйственной канализации или на соответствующую карту шламонакопителя, после отстаивания на котором сбрасываются в водные объекты.

Высокоминерализованные сточные воды, образовавшиеся в процессе реагентной регенерации Na-катионитовых фильтров на объектах теплоэнергетики малой мощности, могут отводиться без нейтрализации в сети коммунальной канализации. Из вышеуказанного следует, что наибольшее влияние на водные объекты Республики Беларусь из общего процесса водоподготовки будет оказывать процесс регенерации ионообменных смол ионообменных фильтров. При применении ионообменных фильтров (Na-катионитные, Н-катионитовые и анионитовые) для умягчения или обессоливания воды в результате регенерации их загрузок увеличивается содержание сульфат-иона и хлорид-иона в составе сточных вод. В процессе регенерации Na-катионитовых фильтров в среднем образуется 100–150 м³ сточных вод, средняя

концентрация сульфат-иона в которых составляет 400–600 мг/л, а концентрация хлорид-иона достигает 30 000 мг/л.

В процессе регенерации Н-катионитовых фильтров первой ступени образуется 120–200 м³ сточных вод, анионитовых фильтров первой ступени – 200–300 м³ сточных вод. В процессе регенерации Н-катионитовых фильтров и анионитовых фильтров второй ступени суммарно образуется 100–150 м³ сточных вод. Сточные воды, образовавшиеся в процессе регенерации Н-катионитовых и анионитовых фильтров первой и второй ступени, смешиваются между собой в баке-нейтрализаторе, в результате чего итоговая средняя концентрация сточных вод достигает следующих значений: сульфат-ион – 4000 мг/л, хлорид-ион – 450 мг/л. С целью оптимизации водоподготовки на объектах теплоэнергетики и сокращения воздействия на окружающую среду следует рассмотреть снижение объемов применяемых реагентов в процессе регенерации ионообменных фильтров. Снизить объем применяемых реагентов возможно путем использования ступенчатой регенерации, когда сначала производится регенерация фильтра второй ступени, а затем отработанный регенерационный раствор пропускается перед подачей свежего регенерационного раствора на первую ступень, нейтрализацию регенерационных растворов Н-катионитовых фильтров целесообразно производить отработанным регенерационным раствором анионитовых фильтров, что позволит экономить объемы используемой щелочи. Снизить объем используемых реагентов возможно также путем перехода к более современным установкам обессоливания на основе мембранных технологий или перехода к комбинированным методам обработки воды.

Наиболее простым и наименее затратным способом экономии реагентов является метод ступенчатой регенерации. В настоящее время на ряде объектов рассматриваются вопросы по снижению объемов сточных вод, массы и концентрации загрязняющих веществ в их составе. Использование нейтрализованных сточных вод от установки обессоливания для регенерации Na-катионитовых фильтров на одной из ТЭЦ Республики Беларусь позволяет практически полностью отказаться от приготовления регенерационного раствора HCl и существенно сократить в составе сточных вод от регенерации фильтров водоподготовки концентрацию хлорид-иона более чем в 60 раз. Данный процесс не получил широкого применения на территории Республики Беларусь вследствие того, что в действующем законодательстве нет описания данной схемы повторного использования сточных вод.

Заключение. Проведенное исследование позволяет сделать вывод о том, что объекты теплоэнергетики при сбросе сточных вод в окружающую

среду привносят значительное количество минеральных загрязнений и трудноокисляемых органических веществ, образующихся в основном в процессе водоподготовки. При этом проблема сокращения сброса сточных вод от водоподготовки изучена слабо, а вопрос снижения объемов используемых реагентов практически не исследован. По результатам исследований систематизи-

рованы современные мировые подходы в области НДТМ для топливосжигающих установок и предложены принципиальные схемы водоподготовки для объектов теплоэнергетики, позволяющие сократить сброс высокоминерализованных сточных вод. Подготовлен проект национального справочного руководства по НДТМ для топливосжигающих установок.

Литература

1. Водный кодекс Республики Беларусь от 30 апреля 2014 № 149-З. URL: <http://kodeksy.by/vodnyy-kodeks> (дата обращения: 06.03.2018).
2. О комплексных природоохранных разрешениях: Указ Президента Республики Беларусь от 17 ноября 2011 г. № 528 (с изм. от 9 марта 2016 г.). URL: <http://pravo.by/document/?guid=3871&p0=P31100528> (дата обращения: 06.03.2018).
3. Комплекс по предотвращению и контролю загрязнений. Справочный документ по наилучшим доступным техническим методам для крупных топливосжигательных установок, июль 2006 г. URL: http://burondt.ru/NDT/NDTDocsDetail.php?UrlId=1132&etkstructure_id=1872 (дата обращения: 06.03.2018).
4. Технический справочник по обработке воды. В 2 т. Т. 2 / М. И. Алексеев [и др.]. СПб.: Новый журнал, 2007. 921 с.
5. Мамет А. П., Юрчевский Е. Б. О возможных решениях проблемы стоков систем водоподготовки на ТЭС // Теплоэнергетика. 1996. № 8. С. 2–6.
6. Мартынова О. И., Седлов А. С., Федосеев Б. С. Проблемы и некоторые пути экологического совершенствования водопользования на тепловых электростанциях. // Теплоэнергетика, 1995. № 2. С. 2–8.
7. Мамет А. П., Юрчевский Е. Б. Технология переработки стоков водоподготовительных установок ТЭС. М.: ЦНИИТЭИТЯЖМАШ, 1990. 38 с.
8. Мамет А. П., Юрчевский Е. Б. К вопросу о создании «бессточных» электрических станций // Теплоэнергетика. 1981. № 4. С. 59–60.
9. Кострикин Ю. М., Кременевская Е. А., Федосеев Б. С. Об экологичности технологии вод приготовления // Электрические станции. 1990. № 6'. С. 33–36.

References

1. *Vodnyy kodeks Respubliki Belarus ot 30 aprelya 2014 № 149-Z* [Water Code of the Republic of Belarus of April 30, 2014, no. 149-Z]. Available at: <http://kodeksy.by/vodnyy-kodeks> (accessed 06.03.2018).
2. *O kompleksnykh prirodookhrannykh razresheniyakh, 17 noyabrya 2011 g., no. 528* [On Integrated Environmental Permits, November 17, 2011, no. 528]. Available at: URL: <http://pravo.by/document/?guid=3871&p0=P31100528> (accessed 06.03.2018).
3. *Kompleks po predotvrashcheniyu i kontrolyu zagryazneniy. Spravochnyy dokument po nailuchshim dostupnym tekhnicheskim metodam dlya krupnykh toplivoszhigatel'nykh ustanovok, iyul 2006 g.* [Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants, July 2006]. Available at: http://burondt.ru/NDT/NDTDocsDetail.php?UrlId=1132&etkstructure_id=1872 (accessed 06.03.2018).
4. Alekseev M. I., Ivanov V. G., Kurganov A. M., Medvedev G. P., Mishukov B. G., Feofanov Yu. A., Tsvetkova L. I., Chernikov N. A. *Tekhnicheskyy spravochnik po obrabotke vody. V 2 m. T. 2* [Technical handbook on water treatment. in 2 vol. Vol. 2]. St. Petersburg, Novyy zhurnal Publ., 2007. 921 p.
5. Mamet A. P., Yurchevskiy Ye. B. On possible solutions to the problem of sewage water treatment systems at TPPs. *Teploenergetika* [Heat power engineering], 1996, no 8, pp. 2–6 (In Russian).
6. Martynova O. I., Sedlov A. S., Fedoseev B. S. Problems and some ways of ecological improvement of water use at thermal power stations. *Teploenergetika* [Heat power engineering], 1995, no 2, pp. 2–8 (In Russian).
7. Mamet A. P., Yurchevskiy Ye. B. *Tekhnologiya pererabotki stokov vodopodgotovitel'nykh ustanovok TES* [Technology of processing of effluents of water treatment plants of thermal power plants]. Moscow, TSNIITEITYAZHMASH, Publ., 1990. 38 p.
8. Mamet A. P., Yurchevskiy Ye. B. On the issue of creating “drainless” power plants. *Teploenergetika* [Heat power engineering], 1981, no 4, pp. 59–60 (In Russian).
9. Kostrikin Yu. M., Kremenevskaya Ye. A., Fedoseev B. S. On the ecology of water technology on cooking. *Elektricheskiye stantsii* [Electric stations], 1990, no. 6', pp. 33–36 (In Russian).

Информация об авторах

Адиканко Иван Игоревич – аспирант, научный сотрудник РУП «ЦНИИКИВР» (220086, г. Минск, ул. Славинского, 1/2, Республика Беларусь). E-mail: Adikanko.Ivan@gmail.com

Дубенок Снежана Анатольевна – кандидат технических наук, заместитель директора по научной работе РУП «ЦНИИКИВР» (220086, г. Минск, ул. Славинского, 1/2, Республика Беларусь). E-mail: dsnega@list.ru

Information about the authors

Адиканко Иван Игоревич – PhD student, researcher RUE “CRICUWR” (1/2, Slavinskogo str., 220086, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Adikanko.Ivan@gmail.com

Дубенок Снежана Анатольевна – PhD (Engineering), deputy director for scientific work of RUE “CRICUWR” (1/2, Slavinskogo str., 220086, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dsnega@list.ru

Поступила 15.03.201

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ.....	5
Квеско А. А., Флейшер В. Л., Чернышева Т. В. Получение терпеновых спиртов методом кислотно-каталитической гидратации живичного скипидара	5
Некрасова Г. Н., Кузьменков Д. М. Исследование термохимических превращений доломита месторождения «Руба».....	10
Зильберглейт М. А., Шевчук М. О. Моделирование и оптимизация процесса интеграции тепловых потоков в среде Hint Heatintegration	16
Долинская Р. М., Прокопчук Н. Р. Разработка полиуретановых композиций на основе линейного полимера с концевой изоцианатной группой.....	25
Долинская Р. М., Прокопчук Н. Р. Изменение свойств эластомерных композиций при различных видах старения	30
Вайтехович П. Е. Определение условий самофутеровки лопастей ударно-центробежных мельниц.....	35
Прокопчук Н. Р., Крутько Э. Т., Журавлева М. В., Глоба А. И. Модифицированный поликапроамид и клей-расплав на его основе	40
Дернович А. В., Антонович В. А. Обезвоживание коагулированного осадка в текстильной промышленности методом последовательного замораживания и оттаивания.....	46
Макеенко А. А., Наумова Г. В., Хмызов И. А., Соловьева Т. В. Упрочняющие добавки для формованного древесного топлива	51
Левиев Л. В., Прокопчук Н. Р. Влияние стеклянных чешуек на физико-механические свойства химически стойких покрытий.....	55
Левиев Л. В., Прокопчук Н. Р. Лакокрасочные композиции для химически стойких покрытий.....	62
Хотянович О. Е. Пропиточный состав на основе гексафторсиликата цинка для улучшения эксплуатационных свойств бетона.....	71
Барановская Е. И., Мечай А. А., Довжик Н. С., Колпащиков В. Л. Исследование влияния органических добавок на основе поликарбоксилатного лигнина на реологические свойства ячеистобетонных смесей	77
Латышев С. С., Юсевич А. И. Особенности проектирования объектов нефтехимической промышленности с применением технологии BIM.....	83
Сумич А. И., Ещенко Л. С. Исследование состава солей кислот (H_xAn), образующихся при «сухой» нейтрализации в системе $Na_2CO_3 - H_xAn - H_2O$	89
Папко Л. Ф., Дяденко М. В., Кузьмин А. В., Поротникова Н. М. Высокотемпературные стеклогерметики для твердооксидных топливных элементов.....	94
Павлечко В. Н., Францкевич В. С. Влияние концентрации кислорода на процесс сжигания газообразного топлива.....	100
Давыдова О. В., Дробышевская Н. Е., Подденежный Е. Н. Синтез иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия, термохимическим методом.....	106
Ещенко Л. С., Мечай А. А., Новик Д. М., Бородина К. В. Получение пигментного материала в системе $FeSO_4 - CaO - H_2O$ для окрашивания силикатного кирпича	113
Володин В. И., Костеневич А. Е. Особенности теплового проектирования испарителей азротермальных тепловых насосов	118
Терещенко И. М., Дормешкин О. Б., Кравчук А. П., Жих Б. П. Проблемы и перспективы использования кремнегеля в многотоннажных производствах	126
Левицкий И. А., Шиманская А. Н. Металлизированные глазурные покрытия для керамогранита, обладающие биоцидными свойствами	132
Левицкий И. А., Хоружик О. Н. Исследование процессов спекания поликомпонентной сырьевой смеси на основе минерального сырья Республики Беларусь.....	140
Ковчур А. С., Гречаников А. В., Ковчур С. Г., Тимонов И. А., Потоцкий В. Н. Керамический кирпич с добавлением осадков химической водоподготовки теплоэлектроцентралей	146

БИОТЕХНОЛОГИИ	154
Игнатенко А. В. Биотестирование токсичности водных сред методом редуктазной пробы.....	154
Игнатовец О. С., Феськова Е. В., Ахрамович Т. И., Леонтьев В. Н. Изучение микробной деградации 2,4-Д и пестицидов группы сульфонилмочевины в модельных системах.....	161
Феськова Е. В., Игнатовец О. С., Тычина И. Н., Савич И. М., Свितящук Д. С. Определение компонентного состава семян чернушки посевной (<i>Nigella Sativa</i>).....	167
Скаковский Е. Д., Тычинская Л. Ю., Шиш С. Н., Шутова А. Г., Ламоткин С. А. Состав водных экстрактов семян растений рода <i>Nigella</i> L., установленный методом ЯМР	171
Скаковский Е. Д., Тычинская Л. Ю., Латышевич Д. Н., Шиш С. Н., Ламоткин С. А. ЯМР анализ сока и экстрактов семян клюквы	176
Дубовик О. С., Сороговец В. В., Гребенчикова И. А., Маркевич Р. М. Удаление соединений азота и фосфора из сточных вод, содержащих нефтепродукты.....	183
ГЕОЭКОЛОГИЯ	190
Войтов И. В. Анализ методов оценки показателей управления экологическим состоянием природной окружающей среды и ресурсообеспеченности современных инновационных производств	190
Войтов И. В. Научно-методические основы анализа, оценок расчетов показателей источников загрязнения окружающей среды как важных факторов, влияющих на развитие «зеленой» экономики в Республике Беларусь.....	202
Адиканко И. И., Дубенок С. А. Проблемы сокращения сброса высокоминерализованных сточных вод на объектах теплоэнергетики.....	213

CONTENTS

CHEMICAL ENGINEERING	5
Kvesko A. A., Fleisher V. L., Chernysheva T. V. Obtaining terpene alcohols by the method of acid-catalytic hydration of turpentine.....	5
Nekrasova G. N., Kuzmenkov D. M. Study of thermochemical transformations of dolomite deposits “Ruba”.....	10
Zilbergleyt M. A., Shauchuk M. A. Modeling and optimization of the process of integration of thermal flows in the Hint Heatintegration program.....	16
Dolinskaya R. M., Prokopchuk N. R. Development of polyurethane compositions based on the linear polymer with the end of isocyanate groups.....	25
Dolinskaya R. M., Prokopchuk N. R. Changes of the properties of elastomer compositions in different agings.....	30
Vaytekovich P. Ye. The determination of the conditions of self-lining of the blades of the centrifugal mills.....	35
Prokopchuk N. R., Krutko E. T., Zhuravleva M. V., Hloba N. I. Modified polycapromide for the hot melt adhesive.....	40
Dernovich A. V., Antonovich V. A. Dehydration coagulated sediment in textile industry by sequential freezing and steading.....	46
Makeyenko A. A., Naumova G. V., Khmyzov I. A., Solov'yeva T. V. Strengthening additives for formated wood fuel.....	51
Leviev L. V., Prokopchuk N. R. Influence of glass flakes addition on physico-mechanical properties of chemical resistant coating.....	55
Leviev L. V., Prokopchuk N. R. Chemical resistant coating compositions.....	62
Khotyanovich O. Ye. Impregnating composition on the basis of zinc fluorosilicate to improve the performance properties of concrete.....	71
Baranovskaya Ye. I., Mechay A. A., Dovzhik N. S., Kolpashchikov V. L. Research of the influence of polycarboxylate lignin-based organic additives on rheological properties of aerated concrete mixtures.....	77
Latyshau S. S., Yusevich A. I. The design peculiarities of the petrochemical industry units using BIM technology.....	83
Sumich A. I., Yeshchenko L. S. Study of the composition of acid salts formed in “dry” neutralization in $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_x\text{An} - \text{H}_2\text{O}$ system.....	89
Papko L. F., Dyadenko M. V., Kuzmin A. V., Porotnikova N. M. High-temperature sealants for solid oxide fuel cells.....	94
Pavlechko V. N., Frantskevich V. S. Influence of oxygen concentration on the process of combustion gas fuel.....	100
Davydova O. V., Drobyshevskaya N. Ye., Poddenezhny Ye. N. Synthesis of yttrium-aluminum garnet doped with cerium, thermochemical method.....	106
Eshchenko L. S., Mechay A. A., Novik D. M., Borodina K. V. Obtaining of pigment material in the system $\text{FeSO}_4 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ for coloring of silicate bricks.....	113
Volodin V. I., Kostenevich A. Ye. Features of thermal design of the evaporators of aerothermal heat pumps.....	118
Tereshchenko I. M., Dormeshkin O. B., Kravchuk A. P., Zhih B. P. Problems and perspectives of silica gel using in the large-tonnage productions.....	126
Levitskiy I. A., Shimanskaya A. N. Biocidal metallic glazes for porcelain floor tiles.....	132
Levitskiy I. A., Khoruzhik O. N. Study of clinkering of polycomponent raw mixture using the minerals available in the Republic of Belarus.....	140
Kauchur A. S., Hrachanikau A. V., Kauchur S. R., Tsimanav I. A., Patotski V. M. Ceramic brick with addition of rainfall of chemical water treatment of combined heat and power plants.....	146

BIOTECHNOLOGY	154
Ignatenko A. V. Biotesting of water media toxicity by method of reductase probe.....	154
Ignatovets O. S., Feskova A., Akhramovich T. I., Leontiev V. N. Study of microbial degradation of 2,4-D and pesticides of sulphonylurea group in model systems.....	161
Feskova A., Ignatovets O. S., Tychina I. N., Savich I. M., Svitsiashchuk D. S. Determination of the component composition of <i>Nigella Sativa</i> seeds	167
Skakovskii E. D., Tychinskaya L. Yu., Shysh S. N., Shutava A. G., Lamotkin S. A. Composition of water extracts of seeds of plants of the genus <i>Nigella</i> L., determined by NMR.....	171
Skakovskii E. D., Tychinskaya L. Yu., Latyshevich D. N., Shysh S. N., Lamotkin S. A. NMR analysis of cranberry juice and seeds extracts	176
Dubovik O. S., Sorogovets V. V., Grebenchikova I. A., Markevich R. M. Nitrogen and phosphorus removal from wastewater containing oil products.....	183
GELEOGY.....	190
Voitau I. V. Analysis of management performance evaluation methods Ecological state of the natural environment and resource Supply modern innovative industries	190
Voitau I. V. Scientific and methodological basis of analysis, evaluation and calculation of indicators sources of environmental pollution as important factors, influencing the development of the “green” economy in the Republic of Belarus.....	202
Adzikanko I. I., Dubenok S. A. The problems of reducing the discharge of high-materialized wastewater on the objects of heat-power engineering	213

Редакторы: *О. П. Приходько, Р. М. Рябая*
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко, О. А. Солодкевич, А. А. Селиванова*
Корректоры: *О. П. Приходько, Р. М. Рябая*

Подписано в печать 15.08.2018. Формат 60×84¹/₈.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 26,3. Уч.-изд. л. 28,1.
Тираж 100 экз. Заказ 370.

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.