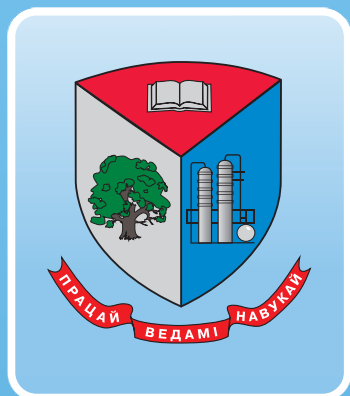


ISSN 2520-2669



ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал



Серия 2

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,
БИОТЕХНОЛОГИИ,
ГЕОЭКОЛОГИЯ**

№ 2 (259) 2022 год

Рубрики номера:

Химические технологии

Биотехнологии



Минск 2022

Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал

Издается с июля 1993 года

Серия 2

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,
БИОТЕХНОЛОГИИ,
ГЕОЭКОЛОГИЯ**

№ 2 (259) 2022 год

Выходит два раза в год

Минск 2022

Учредитель – учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

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

Редакционная коллегия журнала:

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

Редакционная коллегия серии:

Прокопчук Н. Р., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор (главный редактор), Республика Беларусь;
Ещенко Л. С., доктор технических наук, профессор (заместитель главного редактора), Республика Беларусь;
Цыганов А. Р., академик НАН Беларуси, доктор сельскохозяйственных наук, профессор, Республика Беларусь;
Левицкий И. А., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Вайтхович П. Е., доктор технических наук, доцент, Республика Беларусь;
Дормешкин О. Б., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Леонтьев В. Н., кандидат химических наук, доцент, Республика Беларусь;
Черная Н. В., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Паньков В. В., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Богданова В. В., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Воробьева Т. Н., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Акулич П. В., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Яглов В. Н., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Скрипюнас Г., доктор технических наук, профессор, Литовская Республика;
Жантасов К. Т., доктор технических наук, профессор, Республика Казахстан;
Харша Ратнавира, доктор наук, профессор, Королевство Норвегия;
Поткин В. И., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, Республика Беларусь;
Круль Л. П., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Решетников В. Н., академик НАН Беларуси, доктор биологических наук, профессор, Республика Беларусь;
Титок В. В., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор биологических наук, Республика Беларусь;
Каухова И. Е., доктор фармацевтических наук, профессор, Российская Федерация;
Кузьминский Е. В., доктор химических наук, профессор, Украина;
Мосей Йозеф, хабилированный доктор сельскохозяйственных наук, профессор, Республика Польша;
Стоянов О. В., доктор технических наук, профессор, Республика Татарстан, Российская Федерация;
Карманова О. В., доктор технических наук, профессор, Российская Федерация;
Горинштейн Ш., доктор наук, профессор, Государство Израиль;
Эркаев А. У., доктор технических наук, профессор, Республика Узбекистан;
Барановская Е. И., кандидат технических наук (ответственный секретарь), Республика Беларусь;
Флюрик Е. А., кандидат биологических наук, доцент (секретарь), Республика Беларусь.

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

Телефоны: главного редактора журнала – (+375 17) 343-94-32;

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

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

Свидетельство о государственной регистрации средств массовой информации

№ 1329 от 23.04.2010, выданное Министерством информации Республики Беларусь.

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

Educational institution
“Belarusian State Technological University”

PROCEEDINGS OF BSTU

Scientific Journal

Published monthly since July 1993

Issue 2

**CHEMICAL ENGINEERING,
BIOTECHNOLOGIES,
GEOECOLOGY**

No. 2 (259) 2022

Published biannually

Minsk 2022

Publisher – educational institution “Belarusian State Technological University”

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

Editorial (Journal):

Shet’ko S. V., PhD (Engineering), Associate Professor (deputy editor-in-chief), Republic of Belarus;
Zharskiy I. M., PhD (Chemistry), Professor (deputy editor-in-chief), Republic of Belarus;
Chernaya N. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Prokopchuk N. R., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Vodop’yanov P. A., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Philosophy), Professor, Republic of Belarus;
Novikova I. V., DSc (Economics), Professor, Republic of Belarus;
Narkevich I. I., DSc (Physics and Mathematics), Professor, Republic of Belarus;
Kulikovich V. I., PhD (Philology), Associate Professor, Republic of Belarus;
Torchik V. I., DSc (Biology), Republic of Belarus;
Barcik Štefan, DSc, Professor, Slovak Republic;
Zhantasov K. T., DSc (Engineering), Professor, Republic of Kazakhstan;
Harsha Ratnaweera, DSc, Professor, Kingdom of Norway;
Paivinen Risto, DSc, Professor, Republic of Finland;
Shklyar B. Sh., Professor, State of Israel;
Koch Barbara, DSc, Professor, Federal Republic of Germany;
Lakida P. I., DSc (Agriculture), Professor, Ukraine;
Golovko M. F., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine, DSc (Physics and Mathematics), Professor, Ukraine;
Beer Piotr, DSc (Engineering), Professor, Republic of Poland;
Savel’yev A. G., PhD (Engineering), Professor, Republic of Latvia;
Agyrakis Panos, DSc, Republic of Greece;
Gorinshteyn Sh., DSc, Professor, State of Israel;
Erkayev A. U., DSc (Engineering), Professor, Republic of Uzbekistan;
Bashkirov V. N., DSc (Engineering), Professor, Russian Federation;
Kaklauskas A., DSc (Economics), Professor, Republic of Lithuania;
Kaukhova I. E., DSc (Pharmaceutics), Professor, Russian Federation;
Hassel L. G., DSc, Professor, Kingdom of Sweden;
Flyurik E. A., PhD (Biology), Associate Professor (secretary), Republic of Belarus.

Editorial (Issue):

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

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

Telephones: editor-in-chief (+375 17) 343-94-32;

managing editor (+375 17) 379-65-62.

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

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

CHEMICAL ENGINEERING

УДК 666.655:537.226

Г. К. Савчук¹, А. К. Летко², Т. А. Шичкова³

¹Белорусский национальный технический университет

²Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению

³Белорусский государственный технологический университет

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЬЕЗОКЕРАМИК РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Изучены условия получения пьезокерамических материалов на основе двойной системы $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})\text{O}_3 - 0,8\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$, а также бессвинцовых керамик на основе соединения $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$. Установлено, что использование механохимической активации позволяет снизить температуру синтеза и спекания получаемых керамик. Выявлено, что керамики двойной системы $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})\text{O}_3 - 0,8\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$, легированной ионами галлия Ga^{3+} и марганца Mn^{2+} , имеют высокие значения пьезоэлектрических параметров – это позволит использовать их в многослойных изделиях различного назначения (например, в многослойных конденсаторах устройств телекоммуникаций, медицины и др.). Показано, что керамический бессвинцовый материал состава $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,91}\text{Cd}_{0,09}\text{TiO}_3$ может успешно применяться в датчиках и актуаторах.

Ключевые слова: пьезоэлектрические керамические материалы, бессвинцовые пьезоматериалы, синтез, спекание, пьезоэлектрические параметры.

Для цитирования: Савчук Г. К., Летко А. К., Шичкова Т. А. Влияние условий получения на физические свойства пьезокерамик различного назначения // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 5–12.

G. K. Sauchuk¹, A. K. Letko², T. A. Shichkova³

¹Belarusian National Technical University

²Scientific and Practical Materials Research Center of the National Academy
of Sciences of Belarus

³Belarusian State Technological University

INFLUENCE OF OBTAINING CONDITIONS ON PHYSICAL PROPERTIES OF PIEZOCERAMIC MATERIALS FOR VARIOUS PURPOSES

In this work the conditions for obtaining of piezoceramic materials based on double system $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})\text{O}_3 - 0,8\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$ and lead-free ceramic based on $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ compound were investigated. It has been found that usage of mechanochemical activation before the synthesis process leads to decrease of synthesis and sintering temperature of obtaining ceramics. It was received that ceramics based on double system $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})\text{O}_3 - 0,8\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$ which alloyed by Ga^{3+} and Mn^{2+} ions had a high piezoelectrical parameters and that's why this materials can be used in multilayer devices for various purposes (for example in multilayer capacitors in telecommunication, medical devices and etc.). It was established that the lead-free ceramic materials $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,91}\text{Cd}_{0,09}\text{TiO}_3$ can be successfully used in sensors and actuators.

Key words: piezoelectrical ceramic materials, lead-free piezomaterials, synthesis, sintering, piezoelectrical parameters.

For citation: Sauchuk G. K., Letko A. K., Shichkova T. A. Influence of obtaining conditions on physical properties of piezoceramic materials for various purposes. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 5–12 (In Russian).

Введение. Пьезокерамические материалы до настоящего времени широко используются при изготовлении различных устройств, которые позволяют в условиях интенсивной компьютеризации разнообразных производств согласовывать механические системы с электронными системами контроля и управления [1, 2].

Требования по энергосбережению, адаптивности к компьютерным системам управления, миниатюризации устройств и отдельных узлов приводят к необходимости осуществления поиска новых и совершенствования уже известных пьезокерамических материалов. При разработке технологий получения пьезоматериалов в современных условиях с учетом удешевления готовых изделий за счет использования более дешевого сырья, высокой степени экологичности его производства исследователи уделяют повышенное внимание изучению методов снижения температур синтеза и спекания существующих материалов. Понижение температур делает технологию получения керамик более энергосберегающей.

Исследование условий получения и свойств пьезокерамик, не содержащих свинец, является важнейшей задачей, поскольку летучесть свинца в процессе получения материалов нарушает соблюдение высокой степени экологичности технологических процессов. Наиболее вероятной альтернативой свинецсодержащей пьезокерамике являются материалы на основе соединения $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ [3–8].

Последнее представляет собой сегнетоэлектрик-релаксор, для которого характерно существование трех фаз: ромбоэдрической (ниже 200°C), тетрагональной (выше 350°C) и кубической (выше 540°C) [3, 4].

Основная часть. Целью данной работы являлось изучение особенностей условий получения пьезоэлектрических материалов с низкими температурами синтеза и спекания на основе твердых растворов состава $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})\text{O}_3 - 0,8\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$, а также бессвинцовых керамик состава $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$.

Керамические материалы таких составов, как $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{0,66}\text{Zn}_{0,33})\text{O}_3 - 0,8\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$ (далее $0,2\text{PNZ} - 0,8\text{PZT}$) и $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ (далее $(\text{NB})_{1-x}\text{Cd}_x\text{T}$) для исследования были получены по двухстадийной технологии [6]. Для снижения температур синтеза использовался метод механохимической активации в вибромельнице [6, 8, 9]. Время помола варьировалось от 2 до 72 ч. Температуры спекания понижались путем введения перед стадией спекания в синтезированные порошки ионов, которые впоследствии являлись дефектами замещения. Легирование составов $0,2\text{PNZ} - 0,8\text{PZT}$ производилось ионами Ga^{3+} , имеющими радиус, близкий по величине к радиусу иона цинка Zn^{2+} , и ионами Mn^{2+} для замещения ионов Nb^{5+} .

В табл. 1 представлены составы и условия процессов их синтеза и спекания, на основе которых были получены исследуемые пьезокерамики. В качестве исходных реактивов для получения керамик составов $0,2\text{PNZ} - 0,8\text{PZT}$ использовались оксиды марки «ч.д.а.»: PbO , Nb_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Ga_2O_3 , MnO .

Таблица 1

Составы, температуры получения и размеры зерен пьезокерамик

Состав	Синтез, $T, ^\circ\text{C}$	Спекание $T, ^\circ\text{C}$	Размер зерен, мкм
$(0,2\text{PNZ} - 0,8\text{PZT}) + 3\text{мас. \% Ga}_2\text{O}_3 + 1\text{мас. \% MnO}$	800–850	950–1100	1–3
$(\text{NB})_{1-x}\text{Cd}_x\text{T}$	800–850	1120–1180	1–4

Бессвинцовые керамические пьезоматериалы были получены на основе соединения $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$, в котором расположенные в катионных А-позициях ионы кадмия Cd^{2+} выступают в качестве дефектов замещения. Исходными реактивами в данном случае также являлись оксиды марки «ч.д.а.» и карбонат натрия: Bi_2O_3 , TiO_2 , CdO , Na_2CO_3 .

Для получения керамик такого состава, как $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ сначала производился синтез соединения $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT), при этом температуры синтеза составляли $800 - 850^\circ\text{C}$. Затем синтезированный порошок размалывался, в него добавлялся оксид кадмия и далее производилось перетирание в среде изопропилового спирта, высушивание и прессование при давлении 100 МПа в таблетки диаметром 8 или 12 мм. Спекание керамик осуществлялось при температурах $1120 - 1180^\circ\text{C}$. Время спекания варьировалось от 2 до 8 ч.

Фазовый состав образцов после процессов синтеза и спекания контролировался с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре Дрон-4-07. Рентгенограммы для определения фазового состава образцов снимались в интервале углов $2\theta - 70^\circ$. Для уточнения параметров кристаллической структуры использовался метод Ритвельда (программа GSAS).

Изучение влияния микродобавок галлия и марганца на кристаллическую структуру керамик $0,2\text{PNZ} - 0,8\text{PZT}$ осуществлялось путем анализа формы дифракционных рентгеновских пиков с индексами (002), (200) и (222), которые прописывались с шагом сканирования $0,01^\circ$ и временем экспозиции в точке 10 с в интервалах углов $2\theta = (43 - 46^\circ)$ и $2\theta = (81 - 84^\circ)$.

Температурные диэлектрические измерения производились на частоте 1 кГц с помощью моста Е7-8 по стандартной методике.

Микроанализ образцов был проведен с помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (*EDX* – анализ) с применением микроанализатора Röntec Edwin (диаметр зондирующего участка – 3 мкм). Наблюдение морфологии поверхности и определение размеров зерен керамических материалов осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа марки *LEO 1455 VP* фирмы «Карл Цейсс» (Германия).

Результаты и их обсуждение. Для получения пьезокерамик с низкими температурами синтеза и спекания на основе состава двойной системы 0,2PNZ – 0,8PZT, для которых при обычной двухстадийной технологии температура синтеза составляет не ниже 1000°C, а температура спекания не ниже 1225°C, был применен метод *механохимической активации* перед процессом синтеза в течение 12–72 ч. Механоактивация позволила существенно снизить температуру синтеза данного твердого раствора и получить его со структурой перовскита уже при температуре 800°C. При времени активации в течение 40 ч и выше в процессе синтеза при температуре 800°C наряду с фазой, имеющей структуру перовскита, наблюдалось образование фазы со структурой пироклора (рис. 1), наличие которой ухудшало некоторые физические свойства получаемых керамик.

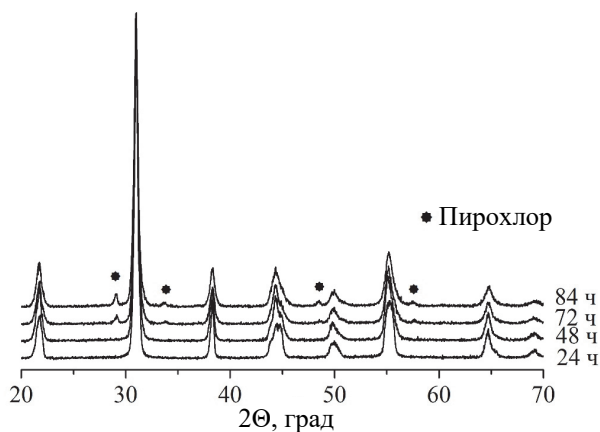


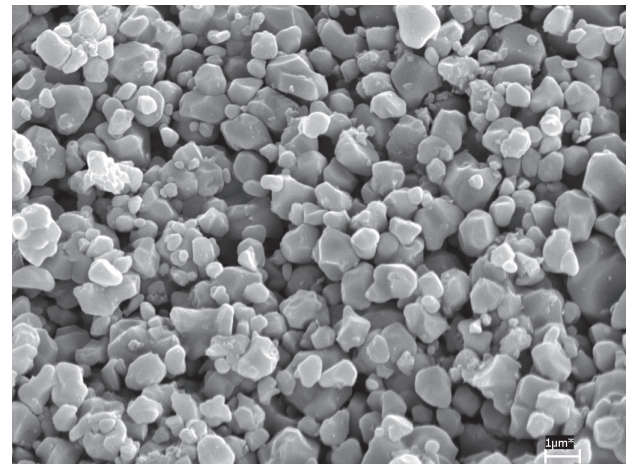
Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы для твердых растворов состава 0,2PNZ – 0,8PZT ($T_{\text{син}} = 800^\circ\text{C}$) в зависимости от времени активации (необозначенные пики представляют фазу перовскита)

Изучение зависимости уширения дифракционных пиков рентгенограмм (рис. 1) от времени помола показало рост уширения линий при увеличении времени активации от 12 до 48 ч. Это свидетельствует о том, что наряду с уменьшением размера частиц при помоле происходит рост количества точечных дефектов в кристаллитах. Средний размер зерен при помоле в течение 48 ч близок к 0,1 мкм. Керамика с наибольшей плотностью была получена при использовании пред-

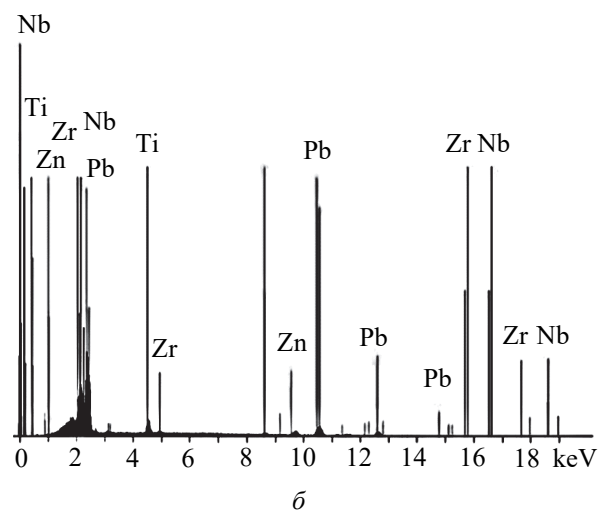
варительной активации исходных реактивов в течение 16 ч. Микроструктура и результаты *EDX* анализа твердого раствора состава 0,2PNZ – 0,8PZT, синтезированного при температуре 800°C, представлены на рис. 2.

Следует отметить, что легирование керамик 0,2PNZ – 0,8PZT ионами Ga^{3+} (замещающими более низкочargedные ионы Zn^{2+}) увеличивает положительный заряд элементарной ячейки, что приводит к увеличению дипольного момента и, соответственно, повышению значений диэлектрической проницаемости керамик ϵ (рис. 3) и значений пьезомодуля d_{31} (табл. 2).

При замещении ионов Nb^{5+} более низкочargedными ионами Mn^{2+} происходит уменьшение дипольного момента и, соответственно, диэлектрической проницаемости ϵ , что в результате приводит к снижению температуры фазового перехода T_c сегнетоэлектрик – параэлектрик (T_c соответствует максимуму на кривых, рис. 3).



а



б

Рис. 2. Микрофотография зернистой структуры (а) и спектр *EDX*-анализа (б) твердых растворов состава 0,2PNZ – 0,8PZT, синтезированных при 800°C (время активации – 16 ч)

Таблица 2
Пьезоэлектрические параметры керамик состава 0,2PZN – 0,8PZT, легированного ионами галлия и марганца ($T_{\text{син}} = 800^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{спек}} = 980^{\circ}\text{C}$)

Параметры	0 мас. %	0,5 мас. % Ga	0,5 мас. % Ga + + 0,5 мас. % Mn
ϵ	1815	1850	1800
$d_{31}, 10^{-12}$, C/N	167	170	176
k_p	0,56	0,57	0,58
Q	95	90	300
$\text{tg}\delta$	0,019	0,016	0,010
$T_c, ^{\circ}\text{C}$	313	313	297

При этом наличие марганца в процессе спекания изменяет скорость переноса вещества (по-видимому, в определенном температурном интервале образуется подплав, создающий жидкообразную прослойку), что позволило получить пьезоKERAMИКУ высокой плотности при более низких температурах спекания ($\sim 980^{\circ}\text{C}$). Увеличение плотности способствует снижению тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (рис. 3, б), что согласуется с данными [10].

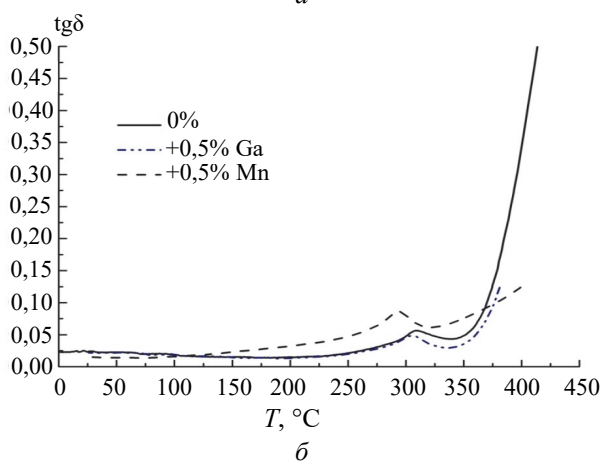
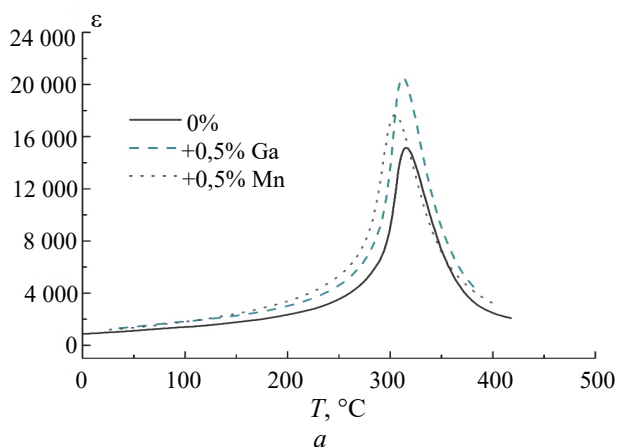


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) керамик, полученных на основе легированных составов 0,2PZN – 0,8PZT

Исследования показали, что при одновременном введении в керамику оксидов галлия и марганца проявляется аддитивность их действия, о чем свидетельствуют полученные данные для значений коэффициента электро механической связи k_p , пьезомодулей d_{31} и добротности Q (табл. 2).

ПьезоKERAMИКИ состава 0,2PZN – 0,8PZT, полученные при оптимальных условиях (помол 16 ч, температура синтеза – 800°C , температура спекания – 980°C), имели как тетрагональную (Т) с элементарной кристаллической ячейкой пространственной группы $P4mm$, так и ромбоэдрическую (R) – с группой $R3m$ кристаллическую решетку (табл. 3).

Таблица 3
Соотношение ромбоэдрической и тетрагональной фаз для керамик 0,2Pb(Nb_{0,66}Zn_{0,33})O₃–0,8Pb(Zr_{0,5}Ti_{0,5})O₃

Ионы легирования	Соотношение фаз		Отношение ромбоэдрической R-фазы к тетрагональной T-фазе
	R-фаза, %	T-фаза, %	
–	52,3	47,7	1,096
0,5% Ga	53,7	46,3	1,160
0,5% Mn	63,7	36,3	1,750
0,5% Ga + + 0,5% Mn	Псевдокубическая, 53,0	47,0	1,130

Анализ формы дифракционных рентгеновских рефлексов показал, что пики (002), характерные для T-фазы, сильно размыты и перекрываются с рефлексами R-фазы. При введении ионов Mn^{2+} максимальное содержание R-фазы составляло ~ 63 – 64% при 0,5 мас. % Mn.

При одновременном содержании в керамиках 0,5 мас. % Mn и 0,5 мас. % Ga кристаллическая решетка R-фазы становилась псевдокубической.

Полученные экспериментальные данные говорят о том, что увеличение механической добротности Q связано с увеличением в керамических образцах 0,2PZN – 0,8PZT содержания R-фазы, а увеличение диэлектрической проницаемости ϵ , коэффициента электро механической связи k_p и пьезомодуля d_{31} – с увеличением содержания T-фазы (см. табл. 2).

Таким образом, величина соотношения T- и R-фаз в керамиках может служить индикатором для контроля физических свойств получаемых керамик. Согласно данным, полученным при уточнении параметров кристаллической структуры в зависимости от природы и количества легирующих ионов (табл. 4), изменение

проницаемости ϵ керамик связано с изменениями как укороченных, так и длинных связей титан – кислород. Чем меньше короткая связь титан – кислород и чем больше длинная, тем более высокие значения диэлектрической проницаемости ϵ имеют образцы.

$$t = \frac{(r_a + r_o)}{\sqrt{2}(r_b + r_o)},$$

где r_a , r_b и r_o – ионные радиусы катионов и кислорода соответственно, показали, что для бевинцовых керамик $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ в пределах добавки кадмия 0–15 мас. % нельзя получить керамики с максимально возможными диэлектрическими, а следовательно, и пьезоэлектрическими параметрами.

Для оксидных соединений $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ со структурой перовскита [10] значения толеранс-фактора t (критерий устойчивости) выступают в качестве индикатора определения оптимальности их физических свойств. Данные для толеранс-фактора t (табл. 5) вычислены по формуле [10].

Данные для радиусов элементов взяты из источника [11]. Для керамик состава $(\text{NB})_{1-x}\text{Cd}_x\text{T}$ результаты исследований диэлектрических свойств при комнатной температуре в зависимости от температур спекания и содержания в них ионов кадмия представлены в табл. 6.

Как следует из таблицы, оптимальной добавкой является микродобавка с содержанием кадмия $x = 0,09$, при этом температура спекания керамик составляет 1160°C .

Таблица 4

Основные межплоскостные расстояния керамик в зависимости от природы и содержания легирующей добавки

Тип связи	0,2Pb(Nb _{0,66} Zn _{0,33})O ₃ – 0,8Pb(Zr _{0,5} Ti _{0,5})O ₃ (ромбоэдрическая фаза)		
	Содержание легирующей добавки		
	0%	0,5%Ga	0,5%Ga + 0,5%Mn
	Расстояния, Å		
Pb–Nb (Zn, Zr, Ti)	3,3298(12)	3,4102(8)	3,2978 (8)
Pb–Nb (Zn, Zr, Ti)	3,4587(5)	3,48779(4)	3,4564 (4)
Pb–Nb (Zn, Zr, Ti)	3,5967(4)	3,58379(3)	3,61987 (3)
Nb (Zn, Zr, Ti)–O	2,18866(19)	2,196 88(7)	2,15750 (7)
Nb (Zn, Zr, Ti)–O	1,91408(17)	1,92038(1)	2,02286(17)
Pb–O	2,47413(6)	2,53282(6)	2,24382(21)
Pb–O	2,9167(5)	2,9150(4)	2,96228(33)
	Углы, град.		
O–Pb–O	69,385(3)	67,774(6)	68,043(17)
O–Nb (Zn, Zr, Ti)–O	165,775(3)	165,765(2)	154,863(3)
O–Nb (Zn, Zr, Ti)–O	100,012(6)	99,953(0)	106,403(8)
O–Nb (Zn, Zr, Ti)–O	89,056(2)	89,128(2)	88,209(12)
O–Nb (Zn, Zr, Ti)–O	80,090(3)	80,004(5)	71,577(3)
Pb–O–Nb (Zn, Zr, Ti)	90,931(11)	91,999(2)	97,038(21)
Pb–O–Nb (Zn, Zr, Ti)	103,293(10)	102,235(1)	108,099(2)
Тип связи	0,2Pb(Nb _{0,66} Zn _{0,33})O ₃ – 0,8Pb(Zr _{0,5} Ti _{0,5})O ₃ (тетрагональная фаза)		
	Содержание легирующей добавки		
	0%	0,5%Ga	0,5%Ga + 0,5%Mn
	Расстояния, Å		
Pb–Nb (Zn, Zr, Ti)	3,5184(6)	3,5259(5)	3,5214(4)
Pb–Nb (Zn, Zr, Ti)	3,5188(4)	3,5263(5)	3,52219(4)
Nb (Zn, Zr, Ti)–O2	2,0205(4)	2,02486(3)	2,02175(2)
Nb (Zn, Zr, Ti)–O1	0,00041(0)	0,00041(0)	0,00041(0)
Pb–O2	2,8809(5)	2,8867(5)	2,88351(1)
O1–O2	2,0201(4)	2,02486(3)	2,02175(2)
	Углы, град.		
O2–Nb (Zn, Zr, Ti)–O2	90(0)	90(0)	90(0)
O2–Nb (Zn, Zr, Ti)–O2	180(0)	180(0)	180(0)
O1–Nb (Zn, Zr, Ti)–O2	89,994(4)	89,994(4)	89,994(4)

Таблица 5

Значения толеранс-фактора t для керамик составов $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$

Состав	t	Состав	t
NBT	0,986		
0,98NBT–0,02Cd	0,989	0,94NBT–0,06Cd	0,984
0,97NBT–0,03Cd	0,990	0,93NBT–0,07Cd	0,983
0,96NBT–0,04Cd	0,991	0,91NBT–0,09Cd	0,983
0,95NBT–0,05Cd	0,992	0,85NBT–0,15Cd	0,981

Изучение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь показало, что для керамик состава $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ характерно сильное размытие и смещение максимумов зависимости $\varepsilon = \varepsilon(T_c)$ в сторону более низких температур (рис. 4).

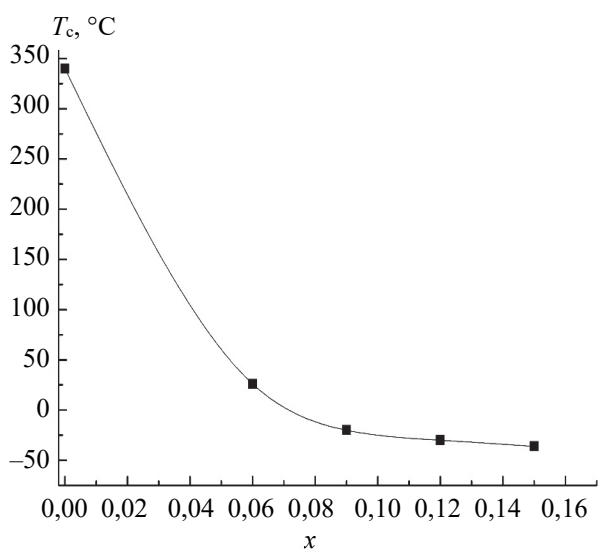


Рис. 4. Концентрационная зависимость температуры фазового перехода T_c (соответствует максимуму ε) керамик состава $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$

Концентрационная зависимость температуры фазового перехода T_c от содержания кадмия имеет убывающий характер, но не является ли-

нейной (рис. 4), что свидетельствует о композиционной неупорядоченности ионов Na, Bi и Cd в кристаллической решетке [4]. При этом, если содержание кадмия составляет от 6 до 9 мас. %, то размытость значений диэлектрической проницаемости наблюдается в области комнатных температур. Значения тангенса угла диэлектрических потерь при комнатной температуре находятся в пределах (0,5–1,0)% при более высоких значениях ε по сравнению с образцами NBT, не содержащими ионов кадмия.

Таким образом, для керамик NBT, легированных ионами кадмия, наблюдается как рост значений ε (при $T = 20^\circ\text{C}$), так и значительное снижение тангенса диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$.

Вид зернистой структуры исследованных керамик, полученных при оптимальных температурах синтеза и спекания и имеющих наиболее высокие значения пьезоэлектрических характеристик, представлен на рис. 5.

Зерна керамики $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{0,66}\text{Zn}_{0,33})\text{O}_3 - 0,8\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3 + 0,5\%\text{Ga} + 0,5\%\text{Mn}$ имеют форму, близкую к форме многогранников (пентагондодекаэдров) (рис. 5а) и несколько мельче, чем зерна $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,91}\text{Cd}_{0,09}\text{TiO}_3$, которые близки по форме к искаженным призмам с размерами сечения 1–3 мкм (рис. 5, б).

Плотная упаковка зерен обеспечивает высокую (98–99% от теоретической) плотность образцов, что приводит к снижению в керамиках диэлектрических потерь по сравнению с образцами, не содержащими ионы кадмия.

Таблица 6

Значения диэлектрических параметров при 20°C для керамик состава $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ в зависимости от температур спекания

Температура спекания, $^\circ\text{C}$	Диэлектрические параметры	Содержание кадмия, x				
		0	0,06	0,09	0,12	0,15
1120	ε	760	1027	1100	960	960
	$\text{tg } \delta$	0,18	0,025	0,024	0,013	0,012
1140	ε	830	1100	1150	1115	1140
	$\text{tg } \delta$	0,033	0,031	0,022	0,028	0,011
1160	ε	800	1212	1660	1180	1160
	$\text{tg } \delta$	0,026	0,01	0,005	0,011	0,01
1180	ε	800	1295	1270	1300	1400
	$\text{tg } \delta$	0,26	0,012	0,05	0,012	0,009

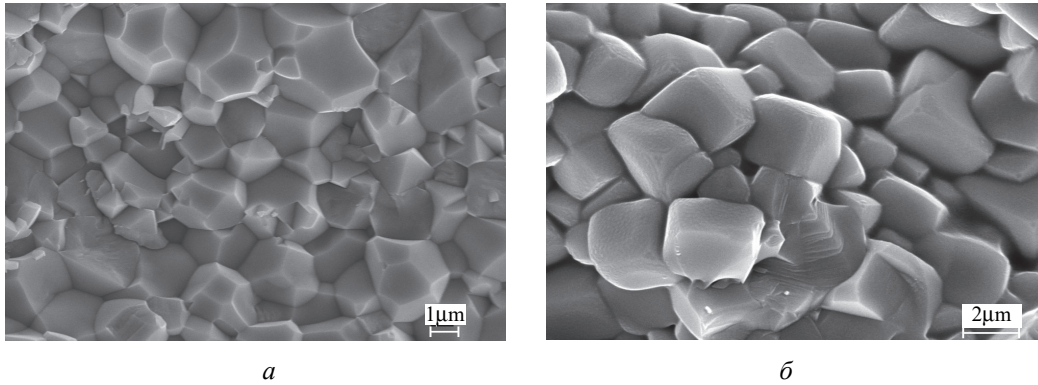


Рис. 5. Микроструктура керамик составов:

a – $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{0,66}\text{Zn}_{0,33})\text{O}_3 - 0,8\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3 + 0,5\%\text{Ga} + 0,5\%\text{Mn}$; *б* – $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,91}\text{Cd}_{0,09}\text{TiO}_3$

Заключение. Изучение условий получения пьезокерамик на основе твердых растворов двойной системы $0,2\text{PZN} - 0,8\text{PZT}$ показало, что использование перед процессом синтеза предварительной механоактивации позволило снизить температуру синтеза и спекания. Установлено, что керамики состава $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{0,66}\text{Zn}_{0,33})\text{O}_3 - 0,8\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3 + 0,5\%\text{Ga} + 0,5\%\text{Mn}$ при температуре спекания 960°C сохраняют высокие значения пьезоэлектрических параметров, по-

этому могут быть эффективно использованы для изготовления многослойных устройств [12] с одновременным нанесением серебряных электродов, у которых температура плавления составляет $\sim 970^\circ\text{C}$.

Керамические бессвинцовые материалы, легированные кадмием и имеющие состав $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,91}\text{Cd}_{0,09}\text{TiO}_3$, наиболее приоритетны для практического применения в качестве пьезокерамики для датчиков и актуаторов.

Список литературы

1. Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials / ed. by Zuo-Guang Ye. Cambridge (England): Woodhead Publishing Limited, 2008. 1091 p.
2. Бардин В. А., Васильев В. А. Двигатели для нано- и микроперемещений / в кн.: Проблемы автоматизации и управления в технических системах: сб. ст. Междунар. науч.-техн. конференции, Пенза, 23–25 апр. 2013 г. Пенза: Изд-во ПГУ, 2013. С. 259–263.
3. Rödel J., Wook Jo., Klaus T. P., Seifert Anton E.-M., Granzow T., Damjanovic D. Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 92. P. 1153–1177.
4. Исупов В. А. Упорядочение ионов и сегнетоэлектричество в перовскитах $\text{Pb}(\text{B}'_{0,5}\text{B}''_{0,5})\text{O}_3$ // *Физика твердого тела.* 2007. Т. 49, № 3. С. 484–487.
5. Акимов А. И., Савчук Г. К. Керамические материалы (диэлектрические, пьезоэлектрические, сверхпроводящие): условия получения, структура, свойства. Минск: БГУ, 2012. 256 с.
6. Акимов А. И., Савчук Г. К., Летко А. К. Физические свойства пьезокерамики твердых растворов натрий-висмутового титаната $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{A}_x\text{TiO}_3$, (A = Sr, Cd) // *Вести Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-мат. наук.* 2011. № 3. С. 94–99.
7. Верещагин В. И., Плетнев П. М., Суржиков А. П., Федоров В. Е. Функциональная керамика. Новосибирск: Наука, 2004. 348 с.
8. Wang X., Murakami K., Kaneko S. High-performance $\text{PbZn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbNi}_{1/2}\text{Te}_{1/2}\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ ceramics sintered at a low temperature with the aid of complex additives $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CdCO}_3$ // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 39. P. 5556–5559.
9. Ngamjarurojana Athipong, Khamman Orawan, Ananta Supon. Synthesis, phase formation and characterization of lead zinc niobate-lead zirconate titanate powders via a rapid vibromilling method // 3 st. Congress on Science and Technology of Thailand at Suranaree University of Technology, 18–20 October. 2005. P. 523–526.
10. Aksel E., Jones J. L. Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials for Sensors and Actuators // *Sensors.* 2010. Vol. 10. P. 1935–1954.
11. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in Halides and Shalcogenide // *Acta Crystal.* 1976. Vol. A32. P. 751–767.
12. Khesro A., Wang D., Hussain F., Sinclair D., Feteira A., Reaney I. M. Temperature Stable and Fatigue Resistant Lead-free Ceramics for actuators // *Appl. Phys. Lett.* 109. 142907. 2016. DOI: 10.1063/1.4964411.

References

1. Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials / ed. by Zuo-Guang Ye. Cambridge (England). *Woodhead Publishing Limited*. 2008. 1091 p.
2. Bardin V. A., Vasil'yev V. A. Engines for nano- and micro movements. *Dvigateli dlya nano- i mikroperemeshcheniy: sbornik statey Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* [Problems of automation and control in technical systems: collection of articles of the International Scientific and Technical Conference], Penza, 2013, pp. 259–263 (In Russian).
3. Rödel J., Wook Jo., Klaus T. P. Seifert, Anton E-M., Granzow T., Damjanovic D. Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, vol. 92, pp. 1153–1177.
4. Isupov V. A. Ion ordering and ferroelectricity in $\text{Pb}(\text{B}'_{0,5}\text{B}''_{0,5})\text{O}_3$ perovskites. *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State], 2007, vol. 49, no. 3, pp. 505–509 (In Russian).
5. Akimov A. I., Savchuk G. K. *Keramicheskiye materialy (dielektricheskiye, p'yezoelektricheskiye, sverkhprovodyashchiye): usloviya polucheniya, struktura, svoystva* [Ceramic materials (dielectric, piezoelectric, superconducting): conditions of production, structure, properties]. Minsk, BGU Publ., 2012. 256 p. (In Russian).
6. Akimov A. I., Savchuk G. K., Letko A. K. Physical properties of Piezoelectric ceramics Based on Sodium-Bismuth Titanate solid solutions $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{A}_x\text{TiO}_3$, (A = Sr, Cd). *Vesti Natsional'noy akademii nauk Belarusi* [Lead the National Academy of Sciences of Belarus], series of Physical and Mathematical science, 2011, no. 3, pp. 99–104 (In Russian).
7. Vereshchagin V. I., Pletnev P. M., Surzhikov A. P., Fedorov V. E. *Funktsional'naya keramika* [Functional Ceramics]. Novosibirsk, Nauka Publ., 2004. 348 p. (In Russian).
8. Wang X., Murakami K., Kaneko S. High-performance $\text{PbZn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbNi}_{1/2}\text{Te}_{1/2}\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ ceramics sintered at a low temperature with the aid of complex additives $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CdCO}_3$. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 39, pp. 5556–5559.
9. Ngamjarurojana Athipong, Khamman Orawan, Ananta Supon. Synthesis, phase formation and characterization of lead zinc niobate-lead zirconate titanate powders via a rapid vibromilling method. *3st. Congress on Science and Technology of Thailand at Suranaree University of Technology*, 18–20 October. 2005, pp. 523–526.
10. Aksel E., Jones J. L. Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials for Sensors and Actuators. *Sensors*, 2010, vol. 10, pp. 1935–1954.
11. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in Halides and Chalcogenide. *Acta Crystal*, 1976, vol. A32, pp. 751–767.
12. Khesro A., Wang D., Hussain F., Sinclair D., Feteira A., Reaney I. M. Temperature Stable and Fatigue Resistant Lead-free Ceramics for actuators. *Applied Physics Letters*, 109, 142907, 2016. DOI: 10.1063/1.4964411.

Информация об авторах

Савчук Галина Казимировна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики. Белорусский национальный технический университет (220013, г. Минск, пр-т Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: galya159@rambler.ru

Летко Анжелика Константиновна – научный сотрудник лаборатории “Электронная керамика”. Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 19, Республика Беларусь). E-mail: letko@physics.by

Шичкова Татьяна Александровна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shi17@list.ru

Information about the authors

Savchuk Galina Kazimirovna – PhD (Physics and Mathematics), Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: galya159@rambler.ru

Letko Anzhelika Konstantinovna – Researcher, the Laboratory of Electronical Ceramics, Scientific and Practical Materials. Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovki str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: letko@physics.by

Shichkova Tat'yana Aleksandrovna – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Physical, Colloid and Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shi17@list.ru

Поступила 08.04.2022

УДК 678.046

Ж. С. Шашок

Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
НА ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ
БУТИЛОВОГО РЕГЕНЕРАТА**

Определено влияние условий термомеханической обработки на технические свойства эластомерных композиций из бутилового регенерата. Объектами исследования являлись вулканизаты на основе композиций из бутилового регенерата, полученного путем радиационного воздействия с дозами облучения 30 кГр (БР (30)) и 50 кГр (БР (50)) и дополнительно подвергнутого термомеханической обработке в штифтовом экструдере. Установлено, что резины на основе бутилового регенерата БР (50) имеют в 1,63–2,16 раза выше показатель условного напряжения при растяжении и в 1,09–1,32 раза показатель относительного удлинения при разрыве по сравнению с резинами на основе регенерата БР (30). Выявлено, что с повышением температуры и интенсивности механического воздействия упругопрочностные свойства резин на основе БР (50) увеличиваются. Установлено, что в процессе теплового старения резин на основе бутилового регенерата в объеме резин преобладают процессы структурирования, приводящие к увеличению условной прочности при растяжении и уменьшению относительного удлинения при разрыве. При этом резины на основе БР (30) характеризуются меньшими изменениями основных показателей упругопрочностных свойств. Особенности технических свойств резин на основе бутилового регенерата обусловлены различиями структуры пространственной сетки, формируемой в процессе вулканизации.

Ключевые слова: бутиловый регенерат, резина, условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, тепловое старение.

Для цитирования: Шашок Ж. С. Влияние условий термомеханической обработки на технические свойства композиций на основе бутилового регенерата // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 13–18.

Zh. S. Shashok

Belarusian State Technological University

**INFLUENCE OF THERMOMECHANICAL TREATMENT CONDITIONS
ON TECHNICAL PROPERTIES OF BASED RUBBERS
BUTYL REGENERATE**

The influence of thermomechanical treatment conditions on the technical properties of elastomeric compositions from butyl regenerate was determined. The objects of study were vulcanizates based on compositions from butyl regenerate obtained by radiation exposure with irradiation doses of 30 kGy (BR (30)) and 50 kGy (BR (50)) and additionally subjected to thermomechanical treatment in a pin extruder. It has been determined that rubbers based on butyl regenerate BR (50) have 1.63–2.16 times higher conditional tensile stress and 1.09–1.32 times higher relative elongation at break compared to rubbers based on BR regenerate (30). It was found that with an increase in temperature and intensity of mechanical action, the elastic-strength properties of rubbers based on BR (50) increase. It has been established that during the process of thermal aging of rubbers based on butyl regenerate, structuring processes prevail in the volume of rubbers, leading to an increase in the conditional tensile strength and a decrease in relative elongation at break. At the same time, rubbers based on BR (30) are characterized by smaller changes in the main indicators of elastic-strength properties. Features of the technical properties of rubbers based on butyl regenerate are due to differences in the structure of the spatial network formed during vulcanization.

Key words: butyl regenerate, rubber, tensile strength, elongation at break, heat aging.

For citation: Shashok Zh. S. Influence of thermomechanical treatment conditions on technical properties of based rubbers butyl regenerate. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 13–18 (In Russian).

Введение. Возможность управляемого воздействия радиационных технологий на молекулярный уровень полимерных материалов позволяет получать продукты со сверхвысокими

показателями, которые недостижимы для других технологий. Помимо этого, к основным конкурентным преимуществам применения радиационных технологий относится относительно

низкая себестоимость производства по сравнению с другими технологиями; высокая энергоэффективность (в несколько десятков раз по сравнению с традиционными технологиями); компактность новых производств (сокращение занимаемых площадей в несколько раз) и высокая производительность; значительное улучшение санитарно-гигиенических условий труда (практически нет «грязных» или опасных для здоровья технологических процессов); отсутствие нагрузки на экосистему, что позволяет классифицировать радиационные технологии как экологически безопасные и чистые технологии нового поколения; универсальность основного технологического оборудования (ускорители электронов и гамма-установки) позволяет организовать одновременно несколько видов продукции, что ведет к расширению ассортимента и снижению коммерческих рисков [1]. Гамма-ионизирующее излучение обладает способностью изменять структуру и свойства полимерных материалов и может применяться практически ко всем типам полимеров [2]. При действии излучения на полимер в нем происходит преимущественный расход одного вида ненасыщенности и накопление другого. В результате общая непереносимость полимеров может изменяться в широких пределах [3].

Регенерированный каучук представляет собой смесь каучука, технического углерода, масла, оксида цинка, стеариновой кислоты и других ингредиентов, используемых в исходных соединениях [4–6]. Одним из перспективных путей вторичного использования резины является применение регенерата в составе композиций для обувной и автомобильной промышленности, что позволяет уменьшить не только себестоимость продукции, но и решить ряд экологических проблем [7, 8].

При радиационной регенерации резин на основе бутилкаучука с помощью процесса деструкции получается сырье с заданными пластическими свойствами. Изменяя дозу облучения, можно регулировать свойства регенерата: чем больше доза, тем пластичнее получается продукт. В зависимости от применяемого сырья можно получать регенерат для разных областей использования. Так, из резины на основе бутилкаучука смоляной вулканизации после облучения можно получить регенерат, применяемый в качестве добавок при производстве варочных камер, кровельных покрытий, защитных мастик. Из резин на основе бутилкаучука серной вулканизации можно получить регенерат, применяемый в качестве добавок при производстве медицинской пробки и других изделий [9].

Широкое применение бутилкаучукового материала в современных отраслях промышленности объясняется его хорошими демпфирующими

свойствами и показателями герметичности [10]. Бутиловый регенерат характеризуется хорошими пластическими свойствами и высокой скоростью вулканизации [11].

Основная часть. Целью работы являлось исследование влияния режимов термомеханической обработки на упругопрочностные свойства эластомерных композиций из бутилового регенерата и их стойкость к тепловому старению.

В качестве объектов исследования использовались вулканизаты на основе композиций из бутилового регенерата [12], полученного радиационным методом, с дозами облучения 30 кГр (БР (30)) и 50 кГр (БР (50)), а также дополнительно подвергшегося специальной обработке в лабораторном штифтовом экструдере холодного питания (тип ББК 45.14 М-12/70). Условия обработки бутилового регенерата в экструдере: температура в зоне загрузки (T_3) – 40°C; температура в зоне разогрева (T_p) – 60°C; температура в зоне пластикации (T_n) – 70°C; температура в экструзионной головке (T_1) – 70°C и 80°C; частота вращения шнека – 20 и 40 об./мин.

Упругопрочностные характеристики образцов определялись на разрывной машине Тензометр Т 220 DC согласно ГОСТ 270–75 [13]. Стойкость резин к термическому старению в среде воздуха оценивалась по изменению относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении после выдержки их в термостате при температуре 100°C в течение 72 ч, испытание проводилось в соответствии с ГОСТ 9.024–74 [14].

На прочность резины большое влияние оказывают химический состав и конфигурация макромолекул каучука, тип вулканизирующей системы и характер образующихся при вулканизации структур, концентрация и морфологические характеристики наполнителей, пластификаторов, модификаторов и другие факторы [15]. Процесс разрыва цепи обычно приводит к снижению механических свойств, тогда как процесс сшивания способствует их повышению. Кроме того, технические свойства материалов являются сложной функцией плотности поперечного сшивания и природы поперечных связей [16]. Результаты определения основных упругопрочностных свойств резин на основе бутилового регенерата приведены в табл. 1.

Из таблицы видно, что резины на основе бутилового регенерата БР (50) характеризуются большими (в 1,63–2,16 раза) значениями условной прочности при растяжении по сравнению с резинами на основе БК (30).

Показатели относительного удлинения при разрыве также выше в 1,09–1,32 раза для резин на основе БР (50). Установленный характер изменения основных упругопрочностных свойств

вулканизатов обусловлен структурой резин и природой поперечных связей [16]. В процессе ионизирующего воздействия и термомеханической обработки в объеме бутилового вулканизата, помимо деструкции основной цепи и поперечных связей, возрастает неопределенность каучука [16, 17], что оказывает влияние не только на скорость протекания процесса вулканизации резиновой смеси, но и на структуру вулканизационной сетки резин. В данном случае резины, полученные на основе бутилового регенерата, подвергнутого более интенсивному радиационному воздействию, вероятно, характеризуются большей плотностью поперечного сшивания, что и обуславливает их прочностные и эластические свойства.

Таблица 1

Упругопрочностные свойства резин на основе бутилового регенерата

Тип регенерата	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Режим обработки: $T_r = 70^\circ\text{C}$, 20 об./мин		
БР (30)	3,4	350
БР (50)	5,7	380
Режим обработки: $T_r = 70^\circ\text{C}$, 40 об./мин		
БР (30)	3,1	320
БР (50)	5,2	380
Режим обработки: $T_r = 80^\circ\text{C}$, 20 об./мин		
БР (30)	3,7	315
БР (50)	6,2	400
Режим обработки: $T_r = 80^\circ\text{C}$, 40 об./мин		
БР (30)	3,2	300
БР (50)	6,9	395

Следует отметить, что наибольшее значение показателя условной прочности при растяжении (6,9 МПа) выявлено для вулканизата на основе БР (50), полученного при термомеханической обработке в следующих условиях: температура в экструзионной головке – 80°C и частота вращения шнека – 40 об./мин. Для композиций на основе БР (30) наибольшее значение прочности определено при условиях обработки: 80°C и частота вращения шнека – 20 об./мин. Такой характер изменения свойств может быть обусловлен различиями скоростей протекания процессов деструкции и структурирования в объеме регенерата при воздействии температуры и механической деформации.

При тепловом старении резин, которое протекает при повышенных температурах, необратимо изменяются практически все основные физико-механические свойства. Эластичность и способность к высокой деформации при этом всегда уменьшаются в результате изменения состава и структуры вулканизата при взаимодействии

кислорода, уменьшения активной части вулканизационной сетки и др. Скорость теплового старения увеличивается с повышением температуры, причем закономерности в изменении скорости старения отличаются у резин различного состава [18]. В табл. 2 приведены результаты определения основных упругопрочностных свойств резин на основе бутилового регенерата после теплового старения ($120 \text{ ч} \times 100^\circ\text{C}$).

Таблица 2

Упругопрочностные свойства резин на основе бутилового регенерата после теплового старения

Тип регенерата	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Режим обработки: $T_r = 70^\circ\text{C}$, 20 об./мин		
БР (30)	3,6	320
БР (50)	6,6	340
Режим обработки: $T_r = 70^\circ\text{C}$, 40 об./мин		
БР (30)	3,8	315
БР (50)	7,3	330
Режим обработки: $T_r = 80^\circ\text{C}$, 20 об./мин		
БР (30)	3,8	305
БР (50)	7,3	330
Режим обработки: $T_r = 80^\circ\text{C}$, 40 об./мин		
БР (30)	4,4	290
БР (50)	9,0	330

С учетом полученных результатов были рассчитаны показатели изменения условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве резин на основе бутилового регенерата (табл. 3).

Таблица 3

Изменение упругопрочностных свойств резин на основе бутилового регенерата после теплового старения

Тип регенерата	Изменение условной прочности при растяжении S_σ , %	Изменение относительного удлинения при разрыве S_ϵ , %
Режим обработки: $T_r = 70^\circ\text{C}$, 20 об./мин		
БР (30)	5,7	-8,6
БР (50)	15,8	-10,5
Режим обработки: $T_r = 70^\circ\text{C}$, 40 об./мин		
БР (30)	22,5	-1,6
БР (50)	40,4	-13,2
Режим обработки: $T_r = 80^\circ\text{C}$, 20 об./мин		
БР (30)	2,7	-3,2
БР (50)	17,7	-17,5
Режим обработки: $T_r = 80^\circ\text{C}$, 40 об./мин		
БР (30)	37,5	-3,3
БР (50)	30,4	-16,5

Из представленных данных видно, что при воздействии повышенной температуры в резинах на основе бутилового регенерата протекают процессы структурирования, приводящие к увеличению условной прочности при растяжении и уменьшению относительного удлинения при разрыве. Установлено, что с увеличением температуры термомеханической обработки наибольшее изменение условной прочности при растяжении происходит для вулканизатов на основе БР (30) – с 5,7% при температуре 70°C до 37,5% при температуре 80°C. В то же время наиболее существенное изменение условной прочности при растяжении (40,4%) для резин на основе БР (50) определены при температуре в экструзионной головке 70°C и частоте вращения шнека 40 об./мин. Интенсивность механического воздействия также оказывает влияние на стойкость резин на основе бутилового регенерата к тепловому старению. Увеличение частоты вращения шнека при обработке бутилового регенерата способствует получению резин, характеризующихся повышенными показателями условной прочности при растяжении после теплового старения. Следует отметить, что наибольшие изменения эластических свойств при воздействии повышенной температуры и кислорода воздуха определены для вулканизатов на основе БР (50). Показатель изменения относительного удлинения при разрыве для резин на основе БР (30) находится в пределах от –1,6% до –8,6%, а значение S_e для резин из БР (50) – от –10,5% до –17,5%. Полученные данные свидетельствуют о большей степени изменения структуры вулканизатов на основе БР (50) в процессе теплового старения, что может быть обусловлено образованием новых поперечных связей, а также распадом и перегруппировкой первично образующихся связей в процессе вулканизации.

Заключение. Таким образом, результаты исследования свойств эластомерных композиций, полученных на основе бутилового регенерата, подвергнутого термомеханической обработке, показали, что резины на основе БР (50) характеризуются повышенными в 1,63–2,16 раза показателями условной прочности при растяжении и в 1,09–1,32 раза показателями относительного удлинения при разрыве. При этом наибольшие значения упругопрочностных свойств резин БР (50) выявлены при наиболее интенсивных режимах термомеханической обработки (температура в экструзионной головке – 80°C и частота вращения шнека – 40 об./мин). Установленные особенности свойств вулканизатов связаны с различиями структуры пространственной сетки и природой поперечных связей, формирующихся в процессе вулканизации.

Определено, что в процессе теплового старения резины на основе регенерата, полученного при воздействии дозы облучения в 30 кГр, характеризуются меньшими изменениями показателей упругопрочностных свойств. Однако значения показателей основных прочностных характеристик резин на основе бутилового регенерата БР (50) после теплового старения выше, чем для вулканизатов на основе БР (30).

Различия в показателях упругопрочностных свойств резин и их стойкости к тепловому старению связаны со степенью деструкции эластомера, полученного при различных дозах облучения, а также с возможностью увеличения неопределенности полимера в процессе термомеханического воздействия, что обуславливает получение резин с более плотной сшивкой и как следствие – повышенными прочностными и эластическими свойствами как до, так и после теплового старения.

Список литературы

1. Мирясова Ф. К. Применения радиационно-химических и ионизирующих модулей для переработки полимеров в изделия с высокими физико-химическими свойствами. Казань: Каз. гос. ун-т, 2005. 67 с.
2. Butyl Rubber Recycling Via Gamma Radiation Followed by Mechanical / S. R. Scagliusi [et al.] // SciEnvironm. 2018. Vol. 1, no. 4. P. 85–88.
3. Clegg D. V., Collyer A. A. Irradiation effects on polymers. London: Elsevier, 1991. 435 p.
4. Complete replacement of carbon black filler in rubber sole with CaO embedded activated carbon derived from tannery solid waste / P. Yuvaraj [et al.] // Journal of Cleaner Production. 2018. Vol. 170. P. 446–450.
5. Fazli A., Rodrigue D. Recycling waste tires into ground tire rubber (GTR)/rubber compounds: A review // Journal of Composites Science. 2020. Vol. 4, no. 3. P. 103.
6. Isayev A. I., Kim S. H., Levin V. Y. Superior mechanical properties of reclaimed SBR with bimodal network // Rubber Chemistry and Technology. 1997. Vol. 70, no. 2. P. 194–201.
7. Towards understanding the role of peroxide initiators on compatibilization efficiency of thermoplastic elastomers highly filled with reclaimed GTR / A. Hejna [et al.] // Polymer Testing. 2019. Vol. 73. P. 143–151.
8. Temperature dependent amphoteric behavior of Bis [3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide towards recycling of waste rubber: A triboelectric investigation / X. Zhang [et al.] // Journal of Cleaner Production. 2019. Vol. 213. P. 569–576.

9. Ванцова Р. Р., Макаров Т. В., Вольфсон С. И. Термостойкость резин на основе бутилового регенерата // *Каучук и резина*. 2007. № 2. С. 11.
10. Investigation on the thermal oxidative aging mechanism and lifetime prediction of butyl rubber / K. Xiang [et al.] // *Macromolecular Research*. 2013. Vol. 21, no. 1. P. 10–16.
11. Studies of carboxylated nitrile butadiene rubber/butyl reclaimed rubber (XNBR/BRR) blends for shoe soles application / A. Z. Zainal [et al.] // *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*. 2021. Vol. 30, no. 1. P. 179–187.
12. Шашок Ж. С. Влияние условий термомеханической обработки на технологические свойства композиций на основе бутилового регенерата // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2022. № 1 (241). С. 5–10.
13. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75. Взамен ГОСТ 270–64. Введ. 01.01.76. М.: Изд-во стандартов, 1975. 29 с.
14. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению: ГОСТ 9.024–74. Взамен ГОСТ 271–67. Введ. 01.07.75. М.: Изд-во стандартов, 1974. 12 с.
15. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
16. Scagliusi S. R., Cardoso E. C., Lugão A. B. Radiation Effects on Crosslinking of Butyl Rubber Compounds // *Acta Scientific Microbiology*. 2019. Vol. 2, no. 9. P. 160–164.
17. Оптимизация свойств радиационного регенерата, применяемого в эластомерных кровельных материалах / Ю. Ф. Шутилин [и др.] // *Вестник ВГУИТ*. 2017. Т. 79, № 4. С. 185–190.
18. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истек, 2009. 502 с.

References

1. Miryasova F. K. *Primeneniya radiatsionno-khimicheskikh i ioniziruyushchikh moduley dlya pere-rabotki polimerov v izdeliya s vysokimi fiziko-khimicheskimi svoystvami* [Application of radiation-chemical and ionizing modules for the processing of polymers into products with high physical and chemical properties]. Kazan', KGU Publ., 2005. 67 p. (In Russian).
2. Scagliusi S. R., Cardoso E. C., Esper F., Lugão A. B. Butyl Rubber Re-cycling Via Gamma Radiation Followed by Mechanical. *SciEnvironm*, 2018, vol. 1, no. 4, pp. 85–88.
3. Clegg D. V., Collyer A. A. *Irradiation effects on polymers*. London, Elsevier, Publ., 1991. 435 p.
4. Yuvaraj P., Rao J. R., Fathima N. N., Natchimuthu N., Mohan R. Complete replacement of carbon black filler in rubber sole with CaO embedded activated carbon derived from tannery solid waste. *Journal of Cleaner Production*, 2018, vol. 170, pp. 446–450.
5. Fazli A., Rodrigue D. Recycling waste tires into ground tire rubber (GTR)/rubber compounds: A review. *Journal of Composites Science*, 2020, vol. 4, no. 3, p. 103.
6. Isayev A. I., Kim S. H., Levin V. Y. Superior mechanical properties of reclaimed SBR with bimodal network. *Rubber Chemistry and Technology*, 1997, vol. 70, no. 2, pp. 194–201.
7. Hejna A., Klein M., Saeb M. R., Formela K. Towards understanding the role of peroxide initiators on compatibilization efficiency of thermoplastic elastomers highly filled with reclaimed GTR. *Polymer Testing*, 2019, vol. 73, pp. 143–151.
8. Zhang X., Sinha T. K., Lee J., Ahn Y., Kim J. K. Temperature dependent amphoteric behavior of Bis [3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide towards recycling of waste rubber: A triboelectric investigation. *Journal of Cleaner Production*, 2019, vol. 213, pp. 569–576.
9. Vantsova R. R., Makarov T. V., Vol'fson S. I. Thermal resistance of rubbers based on butyl regenerate. *Kauchuk i rezina* [Rubber and Rubber], 2007, no. 2, p. 11 (In Russian).
10. Xiang K., Huang G., Zheng J., Wang X., Huang J. Investigation on the thermal oxidative aging mechanism and lifetime prediction of butyl rubber. *Macromolecular Research*, 2013, vol. 21, no. 1, pp. 10–16.
11. Zainal A. Z., Liyana M. S., Darren Kh., Salina S. S., Hanafi I. Studies of carboxylated nitrile butadiene rubber/butyl reclaimed rubber (XNBR/BRR) blends for shoe soles application. *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*, 2021, vol. 30, no. 1, pp. 179–187.
12. Shashok Zh. S. Influence of butyl regenerate additives on properties of elastomer compositions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2022, no. 1 (253), pp. 5–10 (In Russian).
13. GOST 270–75. Rubber. Method for determining elastic tensile properties. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1975. 29 p. (In Russian).
14. GOST 9.024–74. Rubber. Test methods for resistance to thermal aging. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1974. 12 p. (In Russian).

15. Zhovner N. A., Chirkova N. V., Hlebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove elastomerov* [Structure and properties of materials based on elastomers]. Omsk, Filial RosZITLP Publ., 2003. 276 p. (In Russian).
16. Scagliusi S. R., Cardoso E. C., Lugão A. B. Radiation Effects on Crosslinking of Butyl Rubber Compounds. *Acta Scientific Microbiology*, 2019, vol. 2, no. 9, pp. 160–164.
17. Shutilin Ju. F., Tihomirov S. G., Semenova Je. E., Karmanov A. V., Vlasova L. A. Optimization of the properties of radiation reclaimed material used in elastomeric roofing materials. *Vestnik VGUIT* [Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies], 2017, vol. 79, no. 4, pp. 185–190 (In Russian).
18. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Elastomeric material Technology]. Moscow, Istek Publ., 2009. 502 p. (In Russian).

Информация об авторе

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

Information about the author

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

Поступила 08.04.2022

УДК 678.4

А. Ю. Люштык¹, С. Н. Каюшников¹, Ж. С. Шашок², Е. П. Усс²,
О. А. Кротова², А. В. Лешкевич²

¹ОАО «Белшина»

²Белорусский государственный технологический университет

ОСОБЕННОСТИ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ КРЕМНЕКИСЛОТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ РАСТВОРНЫХ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Определены особенности диспергирования кремнекислотных наполнителей, различающихся величиной удельной поверхности по адсорбции, в объеме эластомерных композиций на основе растворных бутадиен-стирольных каучуков (ДССК). В качестве объектов исследования использовались эластомерные композиции на основе каучуков марок ДССК 2163 и ДССК 2560М27. В качестве каплинг-агента применялся силан марки Х 50-S. Установлено, что природа эластомера оказывает существенное влияние на процесс гидрофобизирования поверхности наполнителя. В смесях на основе маслонаполненного бутадиен-стирольного каучука ДССК 2560М27 с 60,0 мас. ч. кремнекислотного наполнителя по сравнению с композициями на основе ДССК 2163 показатели комплексного динамического модуля больше на 17,1–29,0% в случае наполнителя марки Zeosil-1165MP и на 56,1–66,0% – в случае наполнителя марки Zeosil Premium 200MP. Аналогичные зависимости определены и для композиций с 65,0 мас. ч. кремнекислотного наполнителя (комплексный динамический модуль больше на 62,5–68,9% для смесей с Zeosil-1165MP и на 74,3–84,9% – для смесей с Zeosil Premium 200MP). Выявленный характер изменения процесса диспергирования наполнителя в эластомере может быть обусловлен затруднением протекания процесса гидрофобизирования поверхности кремнезема из-за наличия в объеме каучука масла-наполнителя.

Ключевые слова: бутадиен-стирольный каучук, кремнекислотный наполнитель, каплинг-агент, диспергирование, комплексный динамический модуль

Для цитирования: Люштык А. Ю., Каюшников С. Н., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Кротова О. А., Лешкевич А. В. Особенности диспергирования кремнекислотных наполнителей в эластомерных композициях на основе растворных бутадиен-стирольных каучуков // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 19–25.

A. Yu. Lyushtyk¹, S. N. Kayushnikov¹, Zh. S. Shashok², E. P. Uss²,
O. A. Krotova², A. V. Leshkevich²

¹JSC “Belshina”

²Belarusian State Technological University

FEATURES OF THE DISPERSION OF SILICA FILLERS IN ELASTOMER COMPOSITIONS BASED ON SOLUTIONS STYRENE BUTADIENE RUBBERS

The features of the dispersion of silica fillers, which differ in the size of the specific adsorption surface area, in the volume of elastomer compositions based on solution styrene-butadiene rubbers (DSBR) are determined. Elastomeric compositions based on rubber grades DSSK 2163 and DSSK 2560M27 were used as objects of study. X 50-S silane was used as a coupling agent. It has been established that the nature of the elastomer has a significant effect on the process of hydrophobization of the filler surface. In mixtures based on oil-filled styrene-butadiene rubber DSSK 2560M27 with 60.0 wt. hours of silica filler, in comparison with compositions based on DSSK 2163, the indicators of the complex dynamic modulus are 17.1–29.0% higher in the case of the Zeosil-1165MP filler and by 56.1–66.0% in the case of the filler brand Zeosil Premium 200MP. Similar dependencies were determined for compositions with 65.0 wt. hours of silica filler (the complex dynamic modulus is greater by 62.5–68.9% for mixtures with Zeosil-1165MP and by 74.3–84.9% for mixtures with Zeosil Premium 200MP). The revealed nature of the change in the process of dispersion of the filler in the elastomer may be due to the difficulty in the process of hydrophobization of the silica surface due to the presence of filler oil in the volume of rubber.

Key words: styrene-butadiene rubber, silica filler, coupling agent, dispersion, complex dynamic modulus.

For citation: Lyushtyk A. Yu., Kayushnikov S. N., Shashok Zh. S., Uss E. P., Krotova O. A., Leshkevich A. V. Features of the dispersion of silica fillers in elastomer compositions based on solutions styrene butadiene rubbers. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 19–25 (In Russian).

Введение. В шинной промышленности применение кремнекислотного наполнителя (ККН) обеспечивает более высокое сопротивление скольжению шин с протектором, содержащим полибутадиен, а также улучшенное сопротивление раздиру и образованию и разрастанию трещин. Изменения в механических и динамических свойствах шинных резин обусловлены взаимодействием наполнителя в эластомерной матрице. Это явление известно как «усиление эластомеров». Усиление эластомеров наполнителями обычно определяется следующими факторами: форма и размер частиц наполнителя, их распределение или диспергирование, явление смачивания наполнителя полимером, адгезия частиц наполнителя к полимеру [1–6]. Определение размера и формы первичных частиц наполнителя является одной из важнейших задач при трактовке явлений усиления, так как усиливающая способность наполнителей непосредственно связана с их дисперсностью [1, 6]. Однако усиливающая способность тонкодисперсных наполнителей не может быть полностью реализована до тех пор, пока не будет достигнуто их равномерное распределение в полимерной среде. Недиспергированные агломераты наполнителя ослабляют резиновую смесь, образуя структурные дефекты и уменьшая концентрацию наполнителя в других участках смеси. Другой важный аспект усиления – смачиваемость. Она является мерой совместимости наполнителя и полимера и сильно влияет на свойства вулканизатов. Эффект усиления зависит также от величины адгезии частиц наполнителя к каучуку при растяжении [1, 6, 7].

Максимальная реализация потенциала силики в качестве высокоактивного наполнителя достигается только при высоких уровнях гомогенности его распределения в них и формировании определенной структуры эластомер – кремнекислотный наполнитель, характеризующейся высокими степенями диспергирования кремнекислотного наполнителя в смеси и уровнями физико-химического взаимодействия на границе раздела наполнитель – эластомер. Гидрофильность поверхности силики и гидрофобность эластомеров вместе с повышенной в сравнении с техническим углеродом прочностью сцепления частиц и агрегатов в агломератах кремнекислотного наполнителя не позволяла использовать его в резиновых смесях в больших дозировках (более 15–20 мас. ч.) [8].

Проблема повышения сродства кремнеземного наполнителя к каучукам и снижения взаимодействия частиц наполнителя друг с другом может решаться путем модификации поверхности диоксида кремния бифункциональными кремнийорганическими соединениями (органосиланами) [1, 9]. Бифункциональные силаны (или

каплинг-агенты) используются в процессе смешения для улучшения технологических свойств за счет образования химической связи между эластомером и кремнеземом [10]. При этом наполнитель лучше диспергируется в среде каучука, вязкость смесей уменьшается. Кроме того, молекулы бифункционального органосилана вступают в реакцию с компонентами вулканизирующей системы и макромолекулами каучука, что приводит к возникновению химических связей между поверхностью частиц кремнеземного наполнителя и каучуковой матрицей. Все это значительно улучшает механические свойства резин. В промышленности наиболее используемым связующим агентом для данной цели является бис-(триэтоксисилилпропил)-тетрасульфид (TESPT), известный под названием «Si-69», немецкой фирмы Degussa AG. Молекула вещества состоит из двух триалкоксисилилпропильных групп, связанных с полисульфидом [1, 11–14].

Основная часть. Цель работы – определить особенности диспергирования кремнекислотных наполнителей в резиновых смесях на основе растворных немаслонаполненного и маслонаполненного бутадиен-стирольных каучуков.

Объектом исследования являлись модельные эластомерные композиции на основе бутадиен-стирольных каучуков (ДССК), полученных растворной полимеризацией. ДССК имеют заданную макро- и микроструктуру и содержат сегменты с различной температурой стеклования, что обеспечивает необычный для каучуков общего назначения баланс эксплуатационных свойств (низкие потери на качение при повышенных сцеплении с мокрой дорогой и износостойкости) [15]. В работе применялись каучуки марок ДССК 2163 и маслонаполненный ДССК 2560M27, а также две марки кремнекислотного наполнителя, различающиеся величиной удельной поверхности по адсорбции (табл. 1).

В качестве связующего агента использовался силан марки X 50-S, представляющий собой смесь бифункционального серосодержащего органосилана (бис(триэтоксисилилпропил)тетрасульфид, который наиболее известен под торговой маркой «Si-69» (TESPT)), и технического углерода типа N 330 в соотношении 1:1 по массе.

Таблица 1

Характеристики удельной поверхности ККН

Наименование образца ККН	Удельная поверхность по адсорбции азота, м ² /г	Удельная поверхность по адсорбции ЦТАБ, м ² /г
Zeosil 1165 MP	165	160
Zeosil Premium 200MP	215	200

Количество каплинг-агента, применяемого в рецептах, было рассчитано на основе показателей удельной поверхности по адсорбции ЦТАБ в соответствии с уравнением [16]:

$$C_{\text{силана}} = 5,3 \cdot 10^{-4} \cdot S_{\text{ЦТАБ}} \cdot C_{\text{ККН}},$$

где $C_{\text{силана}}$ – дозировка силана, мас. ч.; $S_{\text{ЦТАБ}}$ – удельная поверхность по адсорбции ЦТАБ, м²/г; $C_{\text{ККН}}$ – дозировка кремнекислотного наполнителя, мас. ч.

Содержание связующего агента варьировалось в диапазоне ± 2,0 мас. ч. в зависимости от рассчитанной дозировки.

Определение качественных характеристик распределения технического углерода в резиновой смеси осуществлялось на приборе RPA 2000 в течение 3,0 мин при температуре 100°С и различной частоте деформации в соответствии с ASTM D6601-02 [17].

Использование кремнезема в резиновых смесях имеет некоторые недостатки, такие как несовместимость с неполярными эластомерами, плохая дисперсия и распределение в эластомерной матрице и плохое взаимодействие наполнителя и резины [18, 19]. Для преодоления этих ограничений в резиновых смесях применяются серосодержащие силановые связующие агенты. Смешивание кремнезема с силаном в неполярном эластомере включает химическую реакцию (силанизацию). Степень этой реакции оказывает существенное влияние на свойства получаемого композита [20, 21].

Уменьшив взаимодействие наполнитель – наполнитель и повысив взаимодействие наполнитель – эластомер, можно значительно снизить степень структурирования наполнителя и гистерезис в резинах и таким образом сопротивление качению шинной протекторной резины и повысить целостность самой шины. Обычно сниженное

взаимодействие наполнитель – наполнитель или образование его пространственной сетки оценивают по снижению динамических модулей упругости при низкой деформации и высокому динамическому модулю упругости при высокой деформации. Данное явление называется «эффектом Пейна» [1, 6]. Эффект Пейна, или комплексный динамический модуль, рассчитывается на основании разницы модуля эластичности с модулем сдвига [1, 17]. В табл. 2 приведены результаты определения комплексного динамического модуля модельных резиновых смесей.

Из таблицы видно, что при введении кремнекислотных наполнителей в эластомерные композиции на основе маслонаполненного растворного бутадиен-стирольного каучука ДССК 2560М27 взаимодействия наполнитель – наполнитель выше, чем при использовании в качестве эластомерной матрицы каучука ДССК 2163, поскольку комплексный динамический модуль имеет более высокие значения.

Для композиций на основе ДССК 2163 с 60,0 мас. ч. кремнезема Zeosil-1165MP значения комплексного динамического модуля находятся в пределах 200,6–235,2 кПа, а для композиций на основе ДССК 2560М27 значение указанного показателя составляет 270,5–278,0 кПа. Установленный характер изменения свойств обусловлен тем, что наличие масла в объеме эластомера может препятствовать при изготовлении резиновой смеси протеканию процесса гидрофобизирования поверхности наполнителя и тем самым способствовать уменьшению взаимодействия функциональных групп каплинг-агента с реакционноспособными силанольными группами поверхности кремнезема для образования межфазных ковалентных связей [1].

Таблица 2

Комплексный динамический модуль модельных резиновых смесей

Тип кремнекислотного наполнителя	Дозировка наполнителя, мас. ч.	Дозировка силана X 50-S, мас. ч.	Резиновая смесь на основе каучука/ Комплексный динамический модуль, кПа					
			ДССК 2163			ДССК 2560М27		
			1 сут	4 сут	7 сут	1 сут	4 сут	7 сут
Zeosil-1165MP	60	8,5	235,2	257,0	259,2	278,0	299,0	305,3
		10,5	232,4	250,2	254,7	272,2	287,9	299,7
		12,5	209,6	220,6	231,4	270,5	284,5	291,7
Zeosil Premium 200MP	60	10,7	219,9	240,6	258,4	365,1	380,0	392,9
		12,7	217,9	228,8	246,4	361,0	371,1	379,5
		14,7	215,7	220,0	244,1	336,7	359,2	365,7
Zeosil-1165MP	65	9,4	255,9	288,2	291,5	415,8	433,7	453,7
		11,4	239,9	275,4	282,7	405,2	423,5	447,5
		13,4	231,1	251,2	270,3	385,1	401,6	421,6
Zeosil Premium 200MP	65	11,8	285,7	302,4	319,9	515,5	518,4	533,5
		13,8	277,4	298,8	308,7	483,4	484,5	491,7
		15,8	256,3	271,4	300,5	474,4	481,3	492,9

Для композиций на основе ДССК 2163 с 60,0 мас. ч. кремнезема Zeosil-1165MP значения комплексного динамического модуля находятся в пределах 200,6–235,2 кПа, а для композиций на основе ДССК 2560M27 значение указанного показателя составляет 270,5–278,0 кПа. Установленный характер изменения свойств обусловлен тем, что наличие масла в объеме эластомера может препятствовать при изготовлении резиновой смеси протеканию процесса гидрофобизирования поверхности наполнителя и тем самым способствовать уменьшению взаимодействия функциональных групп каплинг-агента с реакционноспособными силанольными группами поверхности кремнезема для образования межфазных ковалентных связей [1].

Повышение дозировки каплинг-агента X 50-S в составе резиновых смесей приводит к улучшению диспергирования кремнезема в эластомерной матрице. В композициях на основе ДССК 2560M27, содержащих кремнекислотный наполнитель в дозировке 60,0 мас. ч. и силан X 50-S в количестве 8,5 мас. ч., значение комплексного динамического модуля (после 4 сут хранения смесей) составляет 250,2 кПа, а при дозировке силана 12,5 мас. ч. указанный показатель равен 220,6 кПа.

Результаты исследований качественных показателей диспергирования кремнекислотного наполнителя в объеме эластомерной матрицы показали, что при применении в составе резиновых смесей более высокодисперсного кремнекислотного наполнителя марки Zeosil Premium 200MP в дозировке 60,0 мас. ч. степень взаимодействия наполнитель – наполнитель в каучуке ДССК 2163 не имеет существенных различий по сравнению с кремнеземом Zeosil-1165MP. В то же время значения комплексного динамического модуля для композиций на основе ДССК 2560M27 при дозировке 60,0 мас. ч. наполнителя Zeosil Premium 200MP выше на 24,5–32,6% по сравнению с композициями, содержащими кремнезем Zeosil-1165MP в равноценной дозировке.

В данном случае выявлены аналогичные зависимости изменения свойств композиций от дозировки связующего агента. С повышением дозировки каплинг-агента с 10,7 мас. ч. до 14,7 мас. ч. степень взаимодействия наполнитель – наполнитель для композиций на основе ДССК 2163 уменьшается с 219,0 кПа до 215,7 кПа, а для композиций на основе ДССК 2560M27 – с 365,1 кПа до 336,7 кПа.

Дозировка кремнекислотного наполнителя оказывает влияние не только на технологические свойства резиновых смесей, но и на эксплуатационные характеристики резин. Установлено, что с увеличением содержания в эластомерной композиции кремнезема до 65,0 мас. ч. значения комплексного динамического модуля

увеличиваются, причем наибольшие значения показателя определены для композиций на основе маслонаполненного каучука ДССК 2560M27. Значения комплексного динамического модуля для резиновых смесей на основе ДССК 2163 с кремнекислотным наполнителем Zeosil-1165MP при различных дозировках силана X 50-S составляют 231,1–255,9 кПа, а для композиций на основе ДССК 2560M27 указанный показатель равен 385,1–415,8 кПа. При этом увеличение дозировки силана X 50-S способствует уменьшению взаимодействия наполнитель – наполнитель на 7,4–10,7% в композициях на основе исследуемых каучуков.

Сравнительный анализ показателей диспергирования кремнекислотного наполнителя марки Zeosil Premium 200MP в эластомерной матрице показал, что увеличение удельной адсорбционной поверхности наполнителя приводит к ухудшению степени распределения кремнезема по сравнению с наполнителем, характеризующимся меньшими значениями удельной поверхности. Выявлено, что значения комплексного динамического модуля для композиций на основе ДССК 2163 с Zeosil Premium 200MP в дозировке 65,0 мас. ч. выше в 1,10–1,12 раза по сравнению с наполнителем Zeosil-1165MP в равнозначной дозировке и в 1,22–1,24 раза для композиций на основе ДССК 2560M27. При этом установлены аналогичные закономерности изменения свойств композиций в зависимости дозировки каплинг-агента, как и для композиций с кремнекислотным наполнителем марки Zeosil-1165MP, т. е. с увеличением времени хранения процесс агломерации повышается, но при более высокой дозировке силана взаимодействия частиц наполнителя ослабляются в большей степени.

Заключение. Таким образом, на основании полученных данных выявлено, что на процесс диспергирования кремнекислотного наполнителя в объеме эластомерной матрицы оказывают влияние как физико-химические свойства кремнезема, его дозировка в резиновой смеси, так и природа эластомера. В композициях на основе маслонаполненного бутадиен-стирольного каучука ДССК 2560M27 с 60,0 мас. ч. кремнезема показатели комплексного динамического модуля больше на 17,1–29,0% в случае наполнителя марки Zeosil-1165MP и на 56,1–66,0% – в случае наполнителя марки Zeosil Premium 200MP по сравнению с композициями на основе ДССК 2163. Аналогичные зависимости определены и для композиций с 65,0 мас. ч. кремнекислотного наполнителя (комплексный динамический модуль больше на 62,5–68,9% для смесей с Zeosil-1165MP и на 74,3–84,9% – для смесей с Zeosil Premium 200MP). Выявленный характер диспергирования наполнителей в объеме эластомерной матрицы обусловлен

наличием масла-наполнителя, что может препятствовать протеканию процесса силанизации при изготовлении резиновых смесей.

Данная работа проводилась в рамках выполнения комплексного задания «Разработка научных основ получения и методов исследования эластомерных композиций различного назначения с улучшенным комплексом свойств» Госу-

дарственной программы научных исследований «Материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограмма «Многofункциональные и композиционные материалы» НИР 1 «Разработка научных и технологических основ получения эластомерных композиций с кремнекислотными наполнителями для получения изделий с улучшенным комплексом свойств».

Список литературы

1. Гришин Б. С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития. Казань: КГНИТУ, 2016. 420 с.
2. Шутилин Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров. Воронеж: Воронежский гос. тех. акад., 2003. 871 с.
3. Donnet J. B. Carbon Black. New York: Marcel Dekker, 1993. 390 p.
4. Roychoudhury A., De P. P. Elastomer-carbon black interaction: influence of elastomer chemical structure and carbon black surface chemistry on bound rubber formation // *J. of Applied Polymer Science*. 1995. Vol. 55. P. 9–15.
5. Kondyurin A. V., Eliseeva A. Yu., Svistkov A. L. Bound (“glassy”) rubber as a free radical cross-linked rubber layer on a carbon black // *Materials*. 2018. Vol. 11, no. 10. DOI: 10.3390/ma11101992.
6. Limper A. Mixing of rubber compounds. Munich: Hanser Publishers, 2012. 251 p.
7. Wang M.-J., Wolff S., Donnet J.-B. Filler-elastomer interactions. Part I. Silica surface energies and interactions with model compounds // *Rubber Chemistry and Technology*. 1991. Vol. 64, no. 4. P. 559–576.
8. Каблов В. Ф., Аксёнов В. И. Современные тенденции применения каучуков и наполнителей в рецептуре резин // *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2018. № 3. С. 24–34.
9. Пичугин А. М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. М.: Машиностроение, 2008. 383 с.
10. Sung H. S. Influence of Eco-Friendly Processing Aids on Silica-Based Rubber Composites // *Appl. Sci*. 2020. Vol. 10. DOI: 10.3390/app10207244.
11. Сугоняко Д. В., Зенитова Л. А. Диоксид кремния как армирующий наполнитель полимерных материалов // *Вестник технологического университета*. 2015. Т. 18, № 5. С. 94–100.
12. Kohjiya Sh., Ikeda Yu. Reinforcement of general-purpose grade rubbers by silica generated in situ // *Rubber Chemistry and Technology*. 2000. Vol. 73. P. 534–550.
13. Reactivity of Bis[3-(triethoxysilyl)propyl] Tetrasulfide (TESPT) Silane Coupling Agent over Hydrated Silica: Operando IR Spectroscopy and Chemometrics Study / F. Vilmin [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014. Vol. 118. P. 4056–4071.
14. Choi S.-S., Kim I.-S., Woo C.-S. Influence of TESPT Content on Cross-link Types and Rheological Behaviors of Natural rubber compounds reinforced with Silica // *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. Vol. 106. P. 2753–2758.
15. Куперман Ф. Е. Новые каучуки для шин: растворные каучуки с повышенным содержанием винильных звеньев, альтернативные эмульсионному БСК. Транс-полимеры и сополимеры изопрена и бутадиена. М.: НИИШП, 2011. 345 с.
16. Mihara S. Reactive Processing of Silica-Reinforced Tire Rubber: New Insight into The Time- And Temperature-Dependence of Silica Rubber Interaction. PhD thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2009. 170 p.
17. Standard test method for rubber properties – measurement of cure and after-cure dynamic properties using a rotorless shear rheometer: ASTM D6601–02 (2008). Взамен ASTM D6601–02 (2002). Введ. 01.06.08. URL: <http://www.astm.org> (дата доступа: 28.03.2022).
18. Noriman N. Z., Ismail H. Properties of styrene butadiene rubber (SBR)/recycled acrylonitrile butadiene rubber (NBRr) blends: the effects of carbon black/silica (CB/Sil) hybrid filler and silane coupling agent, Si69 // *Journal of Applied Polymer Science*. 2011. Vol. 124, no. 1. P. 19–27.
19. Sung H. Song Study on silica-based rubber composites with epoxidized natural rubber and solution styrene butadiene rubber // *Polymers and Polymer Composites*. 2020. Vol. 29, no. 9. P. 1422–1429.
20. Reuvekamp L. A., Van Swaaij P. J., Noordermeer J. W. M. Effects of mixing conditions-Reaction of TESPT silane coupling agent during mixing with silica filler and tire rubber // *Kautschuk Gummi Kunststoff*. 2002. Vol. 55, no. 1–2. P. 41–47.
21. Optimization of mixing conditions for silica-reinforced natural rubber tire tread compounds / W. Kaewsakul [et al.] // *Rubber Chemistry and Technology*. 2012. Vol. 85, no. 2. P. 277–294.

References

1. Grishin B. S. *Teoriya i praktika usileniya elastomerov. Sostoyaniye i napravleniya razvitiya* [Theory and practice of elastomer strengthening. Status and directions of development]. Kazan, KNITU Publ., 2016. 420 p. (In Russian).
2. Shutilin Yu. F. *Spravochnoye posobiye po svoystvam i primeneniyu elastomerov* [Handbook on the properties and use of elastomers]. Voronezh, Voronezhskaya gosudarstvennaya tekhnicheskaya akademiya Publ., 2003. 871 p. (In Russian).
3. Donnet J. B. *Carbon Black*. New York, Marcel Dekker Publ., 1993. 390 p.
4. Roychoudhury A., De P. P. Elastomer-carbon black interaction: influence of elastomer chemical structure and carbon black surface chemistry on bound rubber formation. *J. of Applied Polymer Science*, 1995, vol. 55, pp. 9–15.
5. Kondyurin A. V., Eliseeva A. Yu., Svistkov A. L. Bound (“glassy”) rubber as a free radical cross-linked rubber layer on a carbon black. *Materials*, 2018, vol. 11, no. 10. DOI: 10.3390/ma11101992.
6. Limper A. *Mixing of rubber compounds*. Munich, Hanser Publ., 2012. 251 p.
7. Wang M.-J., Wolff S., Donnet J.-B. Filler-elastomer interactions. Part I. Silica surface energies and inter-actions with model compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, 1991, vol. 64, no. 4, pp. 559–576.
8. Kablov V. F., Aksyonov V. I. Modern trends in the use of rubbers and fillers in rubber formulations. *Promyshlennoye proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov* [Industrial production and use of elastomers], 2018, no. 3, pp. 24–34 (In Russian).
9. Pichugin A. M. *Materialovedcheskiye aspekty sozdaniya shinnykh rezin* [Material Science Aspects of Tire Rubber Creation]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 2008. 383 p. (In Russian).
10. Sung H. S. Influence of Eco-Friendly Processing Aids on Silica-Based Rubber Composites. *Appl. Sci*, 2020, vol. 10. DOI:10.3390/app10207244.
11. Sugonyako D. V., Zenitova L. A. Silicon dioxide as a reinforcing filler of polymeric materials. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2015, vol. 18, no. 5, pp. 94–100 (In Russian).
12. Kohjiya Sh., Ikeda Yu. Reinforcement of general-purpose grade rubbers by silica generated in situ. *Rubber Chemistry and Technology*, 2000, vol. 73, pp. 534–550.
13. Vilmin F., Bottero I., Travert A., Malicki N., Gaboriaud F., Trivella A., Thibault-Starzyk F. Reactivity of Bis[3-(triethoxysilyl)propyl] Tetrasulfide (TESPT) Silane Coupling Agent over Hydrated Silica: Operando IR Spectroscopy and Chemometrics Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, vol. 118, pp. 4056–4071.
14. Choi S.-S., Kim I.-S., Woo C.-S. Influence of TESPT Content on Cross-link Types and Rheological Behaviors of Natural rubber compounds reinforced with Silica. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, vol. 106, pp. 2753–2758.
15. Kuperman F. E. *Novyye kauchuki dlya shin: rastvornyye kauchuki s povyshennym soderzhaniyem vinil'nykh zven'ev, al'ternativnyye emul'sionnomu BSK. Trans-polimery i sopolimery izoprena i butadiyena* [New rubbers for tires: solution rubbers with a high content of vinyl units, alternative to emulsion SBR. Trans polymers and copolymers of isoprene and butadiene]. Moscow, NIIShP Publ., 2011. 345 p. (In Russian).
16. Mihara S. Reactive Processing of Silica-Reinforced Tire Rubber: New Insight into The Time- And Temperature-Dependence of Silica Rubber Interaction. PhD thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2009. 170 p.
17. ASTM D6601–02 (2008). Standard test method for rubber properties – measurement of cure and after-cure dynamic properties using a rotorless shear rheometer. Available at: <http://www.astm.org> (accessed 28.03.2022).
18. Noriman N. Z., Ismail H. Properties of styrene butadiene rubber (SBR)/recycled acrylonitrile butadiene rubber (NBRr) blends: the effects of carbon black/silica (CB/Sil) hybrid filler and silane coupling agent, Si69. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, vol. 124, no. 1, pp. 19–27.
19. Sung H. Song Study on silica-based rubber composites with epoxidized natural rubber and solution styrene butadiene rubber. *Polymers and Polymer Composites*, 2020, vol. 29, no. 9, pp. 1422–1429.
20. Reuvekamp L. A., Van Swaij P. J., Noordermeer J. W. M. Effects of mixing conditions-Reaction of TESPT silane coupling agent during mixing with silica filler and tire rubber. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2002, vol. 55, no. 1–2, pp. 41–47.
21. Kaewsakul W., Sahakaro K., Dierkes W. K., Noordermeer J. W. M. Optimization of mixing conditions for silica-reinforced natural rubber tire tread compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, 2012, vol. 85, no. 2, pp. 277–294.

Информация об авторах

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

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

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

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

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

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

Information about the authors

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

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

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

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

Krotova Olga Aleksandrovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: o.krotova@belstu.by

Liashkevich Anastasiya Vladimirovna – PhD (Engineering), assistant lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. The Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nastyonke@mail.ru

Поступила 08.04.2022

УДК 661.832'032.1.022.3-026.772

О. М. Волчек¹, Н. А. Высоцкая²¹Барановичский государственный университет²ЗАО «Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством»**ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНУЛИРОВАННОГО ГАЛУРГИЧЕСКОГО ХЛОРИДА КАЛИЯ**

Для практического применения удобрений необходимо обеспечение неизменности характеристик в процессе транспортировки и хранения гранул. В связи с этим требуется решение задачи получения гранулированных удобрений с улучшенными физико-механическими и физико-химическими свойствами.

В статье рассматривается возможность снижения водопоглощения гранул галургического хлорида калия при условии сохранения их требуемой прочности и разрушаемости. Показано, что применение в качестве модификатора кальцинированной соды при обработке перед прессованием отмытого от хлоридов кальция и магния хлорида калия позволяет снизить влагопоглощение на 80% и уменьшить общую пористость при незначительном увеличении прочности гранул, причем следует строго соблюдать стехиометрию по отношению к поверхностному слою при обработке гранул на стадии облагораживания. Сульфат натрия, используемый в качестве модификатора, приводит к снижению влагопоглощения на 30–40% при незначительном изменении прочности и пористости. Исследовано влияние расхода поверхностно-активного модификатора на слеживаемость и разрушаемость гранул хлорида калия. Результаты опытов продемонстрировали, что для обеспечения требуемых свойств гранул достаточно 50–100 г поверхностно-активного вещества на 1 т удобрения.

Ключевые слова: хлорид калия, прочность, слеживаемость, облагораживание, гранулы, реагент, модификатор.

Для цитирования: Волчек О. М., Высоцкая Н. А. Влияние модификаторов на физико-химические свойства гранулированного галургического хлорида калия // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 26–31.

O. M. Volchek¹, N. A. Vysotskaya²¹Baranovichi State University²JSC “Soligorsk Institute of Resources Saving Problems with Pilot Production”**INFLUENCE OF MODIFIERS ON THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF GRANULAR HALURGIC POTASSIUM CHLORIDE**

For the practical use of fertilizers, it is necessary to ensure the stability of the characteristics during the transportation and storage of granules. In this regard the problem of obtaining granular fertilizers with improved physical-mechanical and physical-chemical properties is necessary to solve. The article considers the possibility of reducing the water absorption of halurgical potassium chloride granules, provided that their required strength and destructibility are maintained. It is shown that the use of soda ash as a modifier in the processing of potassium chloride washed from calcium and magnesium chlorides before pressing makes it possible to reduce moisture absorption by 80% and reduce the overall porosity with a slight increase in the strength of the granules, and one should strictly observe the stoichiometry with respect to the surface layer when processing the granules at the refinement stage. Sodium sulfate used as a modifier results in a 30–40% decrease in moisture absorption with a slight change in strength and porosity. The influence of the surface-active modifier consumption on the caking and destructibility of potassium chloride granules has been studied. The results of the experiments have shown that 50–100 grams of surfactant per 1 ton of fertilizer are sufficient to ensure the required properties of the granules.

Key words: potassium chloride, strength, caking, granules, refinement, reagent, modifier.

For citation: Volchek O. M., Vysotskaya N. A. Influence of modifiers on the physico-chemical properties of granular halurgic potassium chloride. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 26–31 (In Russian).

Введение. Основной способ получения гранулированного хлорида калия предполагает использование валковых прессов и последующее

дробление получаемой на них плитки. Ранее выполнен ряд исследований по определению требуемых физико-механических характеристик

гранул непосредственно после компактирования [1–3]. Однако для практического применения полученного удобрения требуется обеспечить неизменность полученных характеристик в процессе транспортировки и хранения гранул [4]. В связи с этим нужно решить задачу получения гранулированных удобрений с улучшенными физико-механическими и физико-химическими свойствами, которая до настоящего времени не решена.

Основная часть. Гранулы хлорида калия представляют собой поликристаллы, полученные путем прессования его дисперсий в плитку и последующим ее дроблением и классификацией с выделением товарной фракции размером от 2 до 4 мм. Прессование хлорида калия в процессе гранулирования, который, как и все галогениды щелочных металлов, имеет высокую энергию кристаллической решетки (703 кДж/моль) [5, с. 197], является технологически трудным и энергоемким процессом. При прессовании по местам контактов спрессованных зерен образуются многочисленные мелкие дефекты, которые за счет процессов рекристаллизации преобразуются в более крупные, формируя пористую структуру гранул, в значительной мере определяющую их физико-механические и физико-химические свойства. Механическая прочность поликристаллов определяется не прочностью самих кристаллов, а количеством и прочностью межфазных контактов между ними. Наличие пор между кристаллами снижает количество межфазных контактов и уменьшает их прочность. Они являются концентраторами напряжений при механическом воздействии и резко снижают пластичность гранул.

Получение механически стойкого продукта достигается облагораживанием гранул путем последовательности операций их окатывания, обработки водой или водными растворами реагентов, термозакалки в аппаратах кипящего слоя с отдувкой пылящих фракций [6, 7]. Эффект облагораживания объясняется тем, что в результате орошения и интенсивного перемешивания происходит растворение и закругление углов и кромок частиц, а затем рекристаллизация поверхности частиц. Однако облагораживанием изменяются лишь поверхностные свойства частиц. Гранулы при хранении и перевозках подвергаются влиянию статических и ударных нагрузок, что приводит к их разрушению, изменению гранулометрического состава. Наиболее подвержены разрушению они при повышенной влажности воздуха. Следовательно, необходимо повысить влагостойкость гранулированного продукта, снизить его гигроскопичность.

На физико-химические свойства гранул (гигроскопичность, слеживаемость, прочность)

определяющее влияние оказывает состояние поверхностного слоя гранул KCl толщиной 0,2 мм. Для уменьшения дефектности поверхностного слоя гранул хлорида калия проводят их облагораживание. Промышленное облагораживание гранул заключается в механической их шлифовке с удалением мелкодисперсных частиц в аппарате кипящего слоя, обработке водой в количестве 0,8% и последующей сушке до остаточной влажности 0,1%, что позволяет улучшить прочностные характеристики гранул на 1–2 единицы и достичь снижения пылимости при их складировании. Однако, как показывает практика, этого недостаточно.

Наиболее распространенным путем улучшения физико-механических свойств удобрений является их кондиционирование реагентами (поверхностно-активными веществами различных типов, парафинами, маслами, минеральными добавками), которые предотвращают слеживаемость калийных удобрений благодаря формированию на поверхности частиц хлористого калия гидрофобного водоотталкивающего покрытия, препятствующего поглощению влаги гранулами и образованию фазовых контактов между частицами удобрений [8]. Комплексное действие этих реагентов на гранулы до конца не изучено, причем оно может быть как положительным, так и отрицательным.

Для кондиционирования удобрений в настоящее время применяются следующие технологии:

- обработка удобрений минеральными веществами и модифицирующими композициями на их основе;
- использование поверхностно-активных веществ (ПАВ), их композиций с другими ПАВ, высокомолекулярными соединениями и продуктами переработки нефти;
- поверхностное омасливание гранул;
- обработка гидрофильными соединениями.

При анализе качества получаемых гранул анализируются пылимость, влагопоглощение, степень гидрофобизации, статическая прочность, разрушаемость и слеживаемость получаемого продукта [9, 10].

В статьях [11–13] представлены результаты исследования влияния модификаторов на свойства флотационного гранулированного хлорида калия. Установлено, что наиболее эффективными модификаторами являются смеси органических и неорганических модификаторов. При этом нужно строго соблюдать стехиометрическое соотношение. В данной работе исследовано влияние некоторых неорганических и органических модификаторов на основные физико-химические свойства гранулированного галургического хлорида калия.

С целью снижения высокой гигроскопичности гранул и повышенного поглощения атмосферной

влаги, связанных с наличием в хлориде калия примесей хлоридов кальция и магния, предложено воздействовать на гранулы водными растворами модификаторов, изменяющих гигроскопические свойства поверхности гранул хлорида калия и обеспечивающих трансформацию хлоридов магния и кальция в малорастворимые или негигроскопичные соединения. По экономическим и технологическим причинам здесь наиболее перспективно применение водных растворов неорганических солей с низкой гигроскопичностью или дающих низкогигроскопичные продукты при реакции с примесными солями [13].

Для анализа влияния модификаторов на основные физико-химические свойства гранулированного галургического хлорида калия исследований использовались мелкокристаллический хлорид калия, а также полученные в результате экспериментов и промышленные гранулы галургического хлорида калия 4-й СОФ ОАО «Беларуськалий» – хлористый калий марки хч (химически чистый).

В статье [12] отмечается, что использование в качестве модификаторов кальцинированной соды (карбоната натрия) и сульфата натрия позволяет добиться существенного улучшения качества получаемых гранул. Выполнены исследования по определению влияния расхода кальцинированной соды на физико-химические свойства полученных гранул.

Материалом для модельных таблеток КС1 послужил мелкокристаллический хлорид калия, обработанный определенным количеством модификатора в виде водного раствора с расчетом введения 2% влаги, который высушивали при 120°C. Затем при температуре 60°C из полученного продукта в течение 1 мин прессовали таблетки при давлении в системе 15 МПа.

Результаты проведенных опытов по определению влияния кальцинированной соды, вводимой в хлорид калия перед прессованием гранул, представлены в табл. 1. Они показывают, что сода при обработке перед прессованием *отмытого от хлоридов кальция и магния* хлорида калия обеспечивает снижение влагопоглощения до 80% и уменьшение общей пористости, а также незначительное увеличение прочности гранул. При обработке содой *неотмытого от хлоридов кальция и магния* хлорида калия наблюдается стабилизация прочности гранул.

Как показывают результаты работы [12], на свойства гранул наиболее существенное влияние оказывает их поверхностный слой толщиной 0,2 мм. Поэтому при определении расхода модификатора оценивалось его влияние именно на этот объем, который в 5–10 раз меньше полного объема гранулы.

Таким образом, при использовании в качестве модификатора кальцинированной соды следует строго соблюдать ее расход, который не должен превышать стехиометрию по отношению к объему при обработке кека центрифуг или стехиометрию по отношению к поверхностному слою при обработке гранул на стадии облагораживания.

Сульфат натрия, используемый в качестве модификатора хлорида калия перед прессованием, приводит к снижению влагопоглощения на 30–40% и незначительному увеличению прочности модельных гранул из отмытого КС1. Прочность гранул из неотмытого КС1 под влиянием сульфата натрия практически не меняется. Общая пористость гранул галургического хлористого калия в присутствии сульфата натрия снижается на 2–3%.

Таблица 1

Влияние кальцинированной соды, вводимой в хлористый калий перед прессованием, на физико-химические характеристики модельных гранул галургического хлорида калия

Расход соды, %	Влагопоглощение (W) и степень гидрофобизации (H) при времени выдержки образцов, сут				Давление разрушения модельных гранул, кГс/см ²	Общая пористость, %
	1		6			
	W	H	W	H		
КС1 – (отмытый) $\text{Ca}^{2+} = 0,018\%$, $\text{Mg}^{2+} = 0,012\%$, стехиометрия – 0,07%						
Исходный	0,24	0	0,57	0	73	6,3
0,03	0,17	37	0,40	31	75	6,4
0,07	0,07	65	0,26	50	77	4,7
0,09	0,08	63	0,30	44	75	5,9
КС1 – (неотмытый) $\text{Ca}^{2+} = 0,061$, $\text{Mg}^{2+} = 0,046$ – стехиометрия 0,3% соды						
Исходный	0,58	0	1,33	0	79	8,3
0,05	0,43	21	1,20	9	79	8,0
0,10	0,36	34	0,94	26	80	7,5
0,15	0,24	55	0,70	45	79	6,7

При обработке на стадии облагораживания в стехиометрии в содержании примесей в поверхностном слое наблюдается снижение общей пористости, влагопоглощения и слеживаемости гранул. Особенно заметны эти явления для отмытого КС1. Даже значительный избыток сульфата натрия не приводит к ухудшению физико-химических свойств гранулята: влагопоглощение остается на низком уровне, что соответствует результатам, приведенным в работе [12].

Таким образом, применение неорганических модификаторов при гранулировании хлорида калия, отмытого и неотмытого от хлоридов кальция и магния, а также в процессе облагораживания спрессованных гранул обеспечивает снижение их влагопоглощения и не оказывает отрицательного влияния на слеживаемость и разрушаемость гранул. Однако использование неорганических модификаторов не позволяет в полной мере достичь требуемых свойств гранул, поэтому нужна их дополнительная обработка модификаторами органической природы.

Наиболее эффективными антислеживателями хлорида калия являются высшие алифатические амины и их соли. Однако амины, обладающие ярко выраженными поверхностно-активными свойствами на границах раздела фаз [14], в присутствии влаги способствуют понижению прочности гранул и повышению их разрушаемости. Поэтому требуется так оптимизировать расход поверхностно-активного модификатора, чтобы при достаточном снижении слеживаемо-

сти обеспечивалось минимальное разрушение гранул хлорида калия [11].

Предварительный анализ использования композиций на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) и органических модификаторов подтвердил, что модифицирующие составы реагентов на основе смеси жирного амина (ЖА) с вакуумным газолем (ВГ) или экстрактом нефтяным (ЭН) по сравнению с составляющими их компонентами оказывают более сильное влияние на влагостойкость и прочностные параметры гранул хлорида калия. Так, их истираемость при обработке реагентной смесью ЖА-ВГ или ЖА-ЭН при разных расходах составляет 5–7%, в то время как при индивидуальном применении названных реагентов она находится в пределах 13–17%.

Проведенные опыты показали, что при использовании смесей аминов с аполярными веществами (табл. 2) для создания прочной подложки посредством химического закрепления аминов или кислот своими полярными группами поверхности хлорида калия достаточно 50–100 г ПАВ на 1 т удобрения. Угледород же за счет дисперсионных взаимодействий с гидрофобными радикалами ПАВ усиливает образование плотного гидрофобного покрытия поверхности хлорида калия, защищающего его от воздействия влаги. Причем наличие ПАВ с солидофильной группой способствует как кинетической устойчивости органических композиций, так и созданию более прочной пленки на поверхности КС1.

Таблица 2

Влияние использования композиций на основе ПАВ и органических модификаторов на физико-химические характеристики модельных гранул галургического хлорида калия

Кондиционирующий состав	Влагопоглощение (<i>W</i>) и степень гидрофобизации (<i>H</i>) при влажности воздуха 80% и температуре 20°C для времени выдержки образцов				Предел статической прочности гранул, кг/гранулу, при влажности гранул, %		Разрушаемость, %, при влажности гранул, %		Слеживаемость, кгс/см ² , при увлажнении гранул до 3%
	1 сут		7 сут		0 усл.	0,2	0 усл.	0,2	
	<i>W</i>	<i>H</i>	<i>W</i>	<i>H</i>					
Исходный	0,155	0	0,349	0	8,0	6,5	1,0	1,4	3,0
Амин 50 г/т	0,140	10	0,323	5	8,2	5,2	1,1	2,2	2,2
Амин 100 г/т	0,132	13	0,305	9	8,4	5,2	1,5	3,8	1,9
Амин 200 г/т	0,126	15	0,297	10	8,7	4,5	2,0	4,7	0,8
Амин 400 г/т	0,116	17	0,289	11	9,1	4,5	2,2	7,7	0,8
Амин 50 г/т в композиции с ВГ 0,5 кг/т	0,106	27	0,245	22	9,0	6,2	1,2	1,8	1,1
Амин 75 г/т в композиции с ВГ 1,0 кг/т	0,096	34	0,223	30	9,0	6,2	1,1	2,0	0,8
Амин 100 г/т в композиции с ВГ 1,0 кг/т	0,080	45	0,200	38	9,2	6,0	1,1	2,4	0,7
Амин 200 г/т в композиции с ВГ 1,0 кг/т	0,077	47	0,189	40	9,1	6,0	1,2	3,0	0,6
Амин 100 г/т в композиции со ЭН 1,0 кг/т	0,080	45	0,197	39	9,3	5,8	1,0	2,4	0,7

Наблюдается снижение разрушаемости гранул KCl до 2–2,4%, уменьшение слеживаемости до 0,5–0,7 кг/см², предел статической прочности гранул стабилизируется на 6 кг/гранулу.

Заключение. Установлено, что обогащенные неорганическими солями и смесью ПАВ углеводов гранулы галургического хлорида калия сохраняют низкую влагопоглощаемость, высокую гидрофобность и малую степень истираемости достаточно продолжительное время. При расходе модификатора (кальцинированной соды) 0,12% и гидрофобизатора – 0,15% образцы, которые выдержи-

лись 50 сут при относительной влажности воздуха 82% и температуре 25°C, имели степень гидрофобности 75%.

Таким образом, предварительное обогащение гранул галургического KCl водными растворами неорганических солей с последующим модифицированием гидрофобизирующими композициями на основе аполярных углеводов и алифатических аминов позволяет улучшить физико-химические и механические свойства гранул на продолжительное время, что дает возможность повысить качество производимых минеральных удобрений.

Список литературы

1. Прушак В. Я., Данилов В. А., Кондратчик Н. Ю. Конструктивные пути повышения эффективности прессования хлористого калия // Горная механика и машиностроение. 2016. № 3. С. 82–86.
2. Чижик С. А., Волчек О. М., Прушак В. Я. Усовершенствованная модель прессования порошковой смеси в валковом прессе // Известия Национальной академии наук Беларуси. Сер. физико-технических наук. 2021. Т. 66, № 3. С. 288–297.
3. Zheng Z. X., Xia W., Zhou Z. Y. Experimental and numerical modeling for powder rolling // Reviews on advanced materials science. 2013. Vol. 33, no. 4. P. 330–336.
4. Федотова О. А., Потапов И. С., Пойлов В. З. Моделирование изменений физико-химических характеристик калийных удобрений в процессах хранения и транспортировки // Инженерный вестник Дона. 2014. № 2 (29). С. 32–42.
5. Зубович И. А. Неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1989. 432 с.
6. Рудаковская Т. Г., Жданович И. Б., Шевчук В. В. Влияние пористой структуры гранул хлорида калия на их физико-химические свойства // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82, № 11. С. 1913–1915.
7. Рухля И. Е. Технологические схемы получения калия хлористого из сильвинита и их описание. Минск: БНТУ, 2011. 25 с.
8. Исследование влияния температуры на размеры флокул аминов / В. В. Вахрушев [и др.] // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2016. № 3. С. 102–111.
9. Щерба В. Я. Применение композиционных материалов на основе продуктов переработки нефтяных углеводов для кондиционирования калийных удобрений // Вестник Полоцкого государственного университета. Сер. В. Промышленность. Прикладные науки. 2013. № 11. С. 64–68.
10. Черепанова М. В. Технология гранулирования циклонной пыли хлорида калия методом окатывания: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. Санкт-Петербург, 2013. 20 с.
11. Модификаторы регулирования физико-химических и механических свойств калийных удобрений / Н. И. Позняк [и др.] // Инновационные материалы и технологии: материалы докладов Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых. Минск: БГТУ, 2019. С. 389–393.
12. Шевчук В. В., Дихтиевская Л. В., Шломина Л. Ф. Разработка технологий кондиционирования мелкодисперсного и гранулированного хлорида калия // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2019. Т. 55, № 3. С. 288–298.
13. Дихтиевская Л. В., Шевчук В. В., Крутько Н. П. Разработка технологии получения гранулированных калийных удобрений с улучшенными физико-химическими и механическими свойствами // Доклады Национальной академии наук Беларуси. 2010. Т. 54, № 6. С. 57–61.
14. Грушова Е. И., Юсевич А. И. Применение добавок химических соединений для интенсификации процессов экстракции, флотации, адсорбции. Минск: БГТУ, 2006. 172 с.

References

1. Prushak V. Ya., Danilov V. A., Kondratchik N. Yu. Constructive Ways to Increase the Efficiency of Potassium Chloride Pressing. *Gornaya mekhanika i mashinostroyeniye* [Mining mechanics and mechanical engineering], 2016, no. 3, pp. 82–86 (In Russian).
2. Chizhik S. A., Volchek O. M., Prushak V. Ya. An improved model for pressing a powder mixture in a roller press. *Izvestiya Natsional'noy akademii nauk Belarusi* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus], series of Physical and Technical Sciences, 2021, vol. 66, no. 3, pp. 288–297 (In Russian).

3. Zheng Z. X., Xia W., Zhou Z. Y. Experimental and numerical modeling for powder rolling. *Reviews on advanced materials science*, 2013, vol. 33, no. 4, pp. 330–336.
4. Fedotova O. A., Potapov I. S., Pojlov V. Z. Modeling of changes in the physicochemical characteristics of potash fertilizers during storage and transportation. *Inzhenernyy vestnik Dona* [Don Engineering Gazette], 2014, no. 2 (29), pp. 32–42 (In Russian).
5. Zubovich I. A. *Neorganicheskaya khimiya* [Inorganic chemistry]. Moscow, Vysshaya skola Publ., 1989. 432 p. (In Russian).
6. Rudakovskaya T. G., Zhdanovich I. B., Shevchuk V. V. Influence of the porous structure of potassium chloride granules on their physical and chemical properties. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2009, vol. 82, no. 11, pp. 1913–1915 (In Russian).
7. Ruhlya I. E. *Tekhnologicheskkiye skhemy polucheniya kaliya khlorigo iz sil'vinita i ikh opisaniye* [Technological schemes for obtaining potassium chloride from sylvinit and their description]. Minsk, BNTU Publ., 2011. 25 p. (In Russian).
8. Vahrushev V. V., Kazancev A. L., Potapov I. S., Pojlov V. Z., Aliferova S. N. Study of the effect of temperature on the size of amine floccules. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya* [Bulletin of the Perm National Research Polytechnic University. Chemical technology and biotechnology], 2016, no. 3, pp. 102–111 (In Russian).
9. Shcherba V. Ya. The use of composite materials based on products of petroleum hydrocarbon processing for conditioning potash fertilizers. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of Polotsk State University], series V. Industry. Applied Science, 2013, no. 11, pp. 64–68 (In Russian).
10. Cherepanova M. V. *Tekhnologiya granulirovaniya tsiklonnoy pyli khlorigo kaliya metodom okatyvaniya. Avtoreferat dissertatsii kandidata tekhnicheskikh nauk* [Technology of granulation of cyclone dust of potassium chloride by the pelleting method. Abstract of thesis PhD (Engineering)]. St. Petersburg, 2013. 18 p. (In Russian).
11. Poznyak N. I., Dihtievskaya L. V., Shevchuk V. V., Krut'ko N. P. Modifiers for regulating the physicochemical and mechanical properties of potash fertilizers. *Innovatsionnyye materialy i tekhnologii: materialy dokladov Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii molodykh uchenykh* [Innovative materials and technologies: materials of reports of the International Scientific and Technical Conference of Young Scientists]. Minsk, BGTU Publ., 2019, pp. 389–393 (In Russian).
12. Shevchuk V. V., Dihtievskaya L. V., Shlomina L. F. Development of conditioning technologies for fine and granular potassium chloride. *Vesti Natsyyanal'nay akademii navuk Belarusi* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus], series of Chemical Sciences, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 288–298 (In Russian).
13. Dihtievskaya L. V., Shevchuk V. V., Krut'ko N. P. Development of technology for obtaining granular potash fertilizers with improved physical, chemical and mechanical properties. *Doklady Natsional'noy akademii nauk Belarusi* [Reports of the National Academy of Sciences of Belarus], 2010, vol. 54, no. 6, pp. 57–61 (In Russian).
14. Grushova E. I., Yusevich A. I. *Primeneniye dobavok khimicheskikh soyedineniy dlya intensivatsii protsessov ekstraktsii, flotatsii, adsorbtsii* [The use of additives of chemical compounds to intensify the processes of extraction, flotation, adsorption]. Minsk, BGTU Publ., 2006. 172 p. (In Russian).

Информация об авторах

Волчек Ольга Михайловна – магистр технических наук, старший преподаватель кафедры «Оборудование и автоматизация производства». Барановичский государственный университет (225404, г. Барановичи, ул. Войкова, 21, Республика Беларусь). E-mail: barsu@brest.by

Высоцкая Надежда Александровна – аспирант, начальник отдела научно-технической информации. ЗАО «Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством» (223710, г. Солигорск, ул. Козлова, 69, Республика Беларусь). E-mail: onti@sipr.by

Information about the authors

Volchek Ol'ga Mikhaylovna – Master of Engineering, Senior Lecturer, the Department of “Equipment and Automation of Production”. Baranovichi State University (21, Voykova str., 225404, Baranovichi, Republic of Belarus). E-mail: barsu@brest.by

Vysotskaya Nadezhda Aleksandrovna – PhD student, Head of the Department of Scientific and Technical Information. JSC “Soligorsk Institute of Resources Saving Problems with Pilot Production” (69, Kozlova str., 223710, Soligorsk, Republic of Belarus). E-mail: onti@sipr.by

Поступила 13.06.2022

УДК 674.817-41

А. А. Кожемяко¹, Е. В. Дубоделова², А. Н. Гончар³, С. И. Шпак²¹ОАО «Витебскдрев»²Белорусский государственный технологический университет³СООО «СинерджиКом»**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА
ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ СРЕДНЕЙ ПЛОТНОСТИ**

Разработан новый состав связующего на основе карбамидоформальдегидных смол и лигниновых биоотвердителей линейки S-Drill™ BND производства СООО «СинерджиКом», позволяющий повысить физико-механические показатели MDF при увеличении производительности линии на 4% и экологическую безопасность производства путем снижения максимальной разовой концентрации формальдегида в воздухе рабочей зоны до уровня 0,5 мг/м³. Эффективность применения лигниновых биоотвердителей, представляющих собой продукты валоризации гидролизного лигнина, обусловлена их химическим строением и составом. Результаты исследований химического состава реагента S-Drill™ BND показали наличие метоксильных, карбоксильных групп, а также гидроксильных, в том числе фенольных и алифатических, способных интенсифицировать образование разветвленной сетчатой структуры при отвержении КФС и взаимодействовать с формальдегидом, на что указывает его снижение в MDF до 6,29 мг/100 г абсолютно сухой плиты, а также способных образовывать первичные химические связи с компонентами древесного волокна, на что указывает повышение физико-механических показателей MDF. Результаты исследований прошли комплексную промышленную апробацию на ОАО «Витебскдрев» с подтверждением соответствия выпускаемой продукции уровню EN 622-1:2003 и EN 622-5:2009.

Ключевые слова: древесноволокнистые плиты, лигниновый биоотвердитель, карбамидоформальдегидная смола, эмиссия формальдегида, экологическая безопасность, производительность.

Для цитирования: Кожемяко А. А., Дубоделова Е. В., Гончар А. Н., Шпак С. И. Повышение эффективности производства древесноволокнистых плит средней плотности // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 32–40.

A. A. Kozhemyako¹, E. V. Dubodelova², A. N. Gonchar³, S. I. Shpak²¹JSC “Vitebskdrev”²Belarusian State Technological University³JLLC “SynergyCom”**IMPROVED PRODUCTION EFFICIENCY IN MEDIUM-DENSITY FIBERBOARD (MDF)**

A novel binder composition based on urea-formaldehyde resins and lignin derived bio-hardener, branded as S-Drill™ BND and produced by JLLC “SynergyCom”, has been developed, which allows increasing the physical and mechanical performance of MDF with an increase in line productivity by 4% and increase in the level of environmental safety of production by reducing the maximum single concentration of formaldehyde in the air of the working area to the level of 0.5 mg/m³. The effectiveness of the use of lignin bio-hardener, which is a product of hydrolysis lignin valorization, is due to its unique chemical structure and physicochemical properties. This is confirmed by the results of quantitative studies of the chemical composition of S-Drill™ BND to determine methoxyl, carboxyl, as well as hydroxyl groups, including phenolic and aliphatic, capable of intensifying the formation of a branched and cross-linked structures during cure of urea formaldehyde resin, as indicated by a decrease in free formaldehyde content in MDF panels to 6.29 mg/100 g of absolute dry board, as well as capable of forming primary chemical bonds with wood fiber components, as indicated by an increase in the physical and mechanical properties of MDF, characterizing the adhesive ability of the novel adhesive composition. The results of the research have passed a comprehensive industrial approbation in the conditions of the MDF production workshop of JSC “Vitebskdrev” with confirmation of compliance of the manufactured products with the level of EN 622-1:2003 and EN 622-5:2009.

Key words: fiberboard, lignin bio-hardener, urea-formaldehyde resin, formaldehyde emission, environmental safety, productivity.

For citation: Kazhamiaka A. A., Dubodelova E. V., Gonchar A. N., Shpak S. I. Improving production efficiency in medium-density fiberboard (MDF). *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 32–40 (In Russian).

Введение. Для оценки эффективности производства древесноволокнистых плит необходимо учитывать ряд показателей: содержание свободного формальдегида, физико-механические свойства плитной продукции, расход и состав связующего, параметры горячего прессования (температура, продолжительность) [1]. Нужно отметить, что в настоящее время к экологической безопасности древесных плит и процессу их производства предъявляются все более жесткие требования, так как в процессе изготовления плитных материалов и при их эксплуатации происходит выделение свободного формальдегида, оказывающего вредное воздействие на человека и окружающую среду.

Основным источником свободного формальдегида являются карбамидоформальдегидные смолы (КФС), нашедшие широкое применение в технологии производства древесноволокнистых плит сухим способом в качестве связующего. Их использование обусловлено рядом факторов. Во-первых, низкой стоимостью по сравнению с другими синтетическими смолами (изоцианатные смолы, меламиноформальдегидные смолы), во-вторых, с одной стороны они имеют высокую адгезию к компонентам древесины, с другой – низкую к металлическим поверхностям главного конвейера в производстве древесных плитных материалов, в-третьих, хорошей смешиваемостью с водой.

Содержание свободного формальдегида в КФС определяет реакционную способность связующего на основе КФС, структуру и свойства смолы после ее отверждения [2–3], но в то же время он снижает химическую безопасность готовых плитных материалов. Для устранения отрицательных свойств КФС и повышения эффективности производства древесных плитных материалов карбамидоформальдегидные смолы подвергаются химической модификации как в процессе их синтеза, так и на стадии приготовления связующего [4–16]. При этом на интенсивность выделения свободного формальдегида оказывает влияние ряд факторов: свойства применяемой смолы, и в первую очередь содержание в ней свободного формальдегида, расход КФС, условия прессования плит (влажность осмоленного сырья, температура и продолжительность прессования), вид и расход модификатора.

К модифицированной КФС в технологии древесноволокнистых плит средней плотности (далее MDF согласно EN 622-1-2009) предъявляются специфические требования, что обусловлено технологическими стадиями производства MDF. На стадии сушки древесного осмоленного волокна не должно произойти преждевременного отверждения связующего [17], а на стадии горячего прессования необходимо получить

требуемый профиль плотности древесноволокнистой плиты [18–19].

Целью исследования является повышение эффективности производства древесноволокнистых плит средней плотности, заключающейся в увеличении производительности технологической линии при обеспечении экологической безопасности продукции и производства.

Основная часть. Для повышения эффективности производства древесноволокнистых плит средней плотности на основе карбамидоформальдегидных смол на ООО «СинерджиКом» были разработаны лигниновые биоотвердители линейки S-Drill™ BND. Данные продукты получены при валоризации гидролизного лигнина, скопившегося при функционировании гидролизного завода в г. Речица (Республика Беларусь). Характеристики свойств лигнинового биоотвердителя линейки S-Drill™ BND приведены в табл. 1–2.

Таблица 1

Химический состав и функциональные группы S-Drill™ BND

Наименование показателя	Значение
Молекулярная масса M_w , г/моль	3500–4000
Молекулярная масса M_n , г/моль	1400–1600
Полидисперсность	2,5
Метоксильные группы, %	Менее 10
Карбоксильные группы, %	2,5
Фенольные гидроксильные группы, ммоль/г	1,1
Алифатические гидроксильные группы, ммоль/г	0,3
Общее содержание гидроксильных групп, ммоль/г	3,9
Формальдегид	Отсутствует

Примечание. Продукт не содержит опасных ингредиентов, которые требуют идентификации.

Таблица 2

Основные физико-химические показатели S-Drill™ BND

Наименование показателя	Значение
Внешний вид	Однородная жидкость коричневого цвета без механических включений
Массовая доля сухого вещества, %, не менее	20
Водородный показатель 1%-ного водного раствора	2–5
Условная вязкость по ВЗ-4, с	8–15
Плотность, г/см ³	1,10–1,20

Из табл. 1–2 видно, что для лигниновых продуктов линейки S-Drill™ BND характерно наличие значительного количества функциональных групп, которые обеспечивают высокую реакционную способность в реакции поликонденсации КФС, а также высокое сродство к компонентам древесины. Кроме того, имеется возможность регулировать водородный показатель для ускорения отверждения КФС.

На начальном этапе исследований использовали лигниновый биоотвердитель S-Drill™ BND 40, разработанный ООО «СинерджиКом» и представляющий собой аммониевую модификацию с рН, равным 4,5. Лабораторные исследования проводили с карбаминоформальдегидной смолой марки КФС-О (производства ПАО «Акрон»), физико-химические свойства которой приведены в табл. 3.

Таблица 3
Характеристика карбаминоформальдегидной смолы марки КФС-О (ПАО «Акрон»)

Наименование показателя	Значение
Внешний вид	Однородная суспензия от белого до светло-желтого цвета без механических включений
Массовая доля сухого остатка, %	66 ± 2
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,2
Вязкость по Брукфильду при (20 ± 0,5)°С, мПа·с	200–600
Условная вязкость при (20 ± 0,5)°С по вискозиметру ВЗ-4, с	40–100
Водородный показатель (рН)	7,5–8,5
Время желатинизации при 100°С, с	40–60
Плотность при 20°С, кг/м ³	1270 ± 30
Мольное соотношение формальдегида к карбамиду	1,02–1,15
Предельная смешиваемость смолы с водой, при которой наблюдается коагуляция по объему	1:1–1:10

Как показали результаты предварительных лабораторных исследований, лигниновый биоотвердитель при расходе от 2 до 5% обеспечивал время желатинизации КФС-О при 100°С на уровне 40–60 с, а также адгезионную прочность клеевого шва при растяжении, сравнимую с получаемой на хлориде и сульфате аммония. Вышеописанный результат послужил основанием для проведения опытно-промышленных испытаний S-Drill™ BND 40 в качестве отвердителя в количестве 5% к массе абсолютно сухой кар-

баминоформальдегидной смолы с полным выведением из потока отвердителя в виде сульфата аммония и акцептора формальдегида в виде карбамида. Результаты испытаний приведены в табл. 4–5. Испытания MDF проводили в соответствии с требованиями EN 323:1993 по показателю плотности, EN 322:1993 – показателю влажности, EN 317:1993 – показателю разбухания по толщине за 24 ч, EN 319:1993 – показателю прочности на поперечное растяжение, EN 310:1993 – показателям прочности на изгиб и модуля эластичности при изгибе, ISO 12460-5 – показателю содержания формальдегида. При этом отбор образцов MDF был выполнен в соответствии с требованиями EN 326-1:1994; EN 321:2001.

Из табл. 4 видно, что уровень физико-механических показателей соответствовал требованиям СТБ EN 622-5-2009, EN 622-1:2003.

При проведении экологических исследований были использованы следующие технические нормативные правовые акты (ТНПА) на методы отбора проб: ГОСТ 12.1.005–88 «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны»; СанПиН и Гигиенический норматив, утвержденные Постановлением Министерства здравоохранения от 11.10.2017 г. № 92, ГОСТ 12.1.014–84 «Методы измерения концентрации вредных веществ индикаторными трубками».

При исследованиях были применены аттестованные и своевременно проверенные средства измерения и исследовательское оборудование: термогигрометр ТКА-ПКМ-20, барометранроид, пробоотборник воздуха автоматический ОП-442ТЦ, фотометр фотоэлектрический КФК-3-ЗОМЗ, весы лабораторные электронные PA214C Pionner, секундомер СОПр-2а-3-000.

Результаты исследований воздуха рабочей зоны на содержание формальдегида (№ CAS 50-00-0, класс опасности 2) в период проведения контрольных (периодических) и внеплановых исследований реагента S-Drill™ BND 40 показали снижение максимальной разовой концентрации формальдегида в воздухе рабочей зоны на участке «пресс – широкий проход» с 2,62 до 1,15 мг/м³, на участке «отделение клееприготовления, совмещенного с участком горячего пресования MDF», – с 1,61 до 0,5 мг/м³.

В то же время дозировки реагента S-Drill™ BND 40 оказалось недостаточно для связывания формальдегида в плитах до класса эмиссии E1, поэтому специалистами ООО «СинерджиКом» была проведена доработка состава лигнинового биоотвердителя и разработан реагент S-Drill™ BND 20, представляющий собой аммониевую модификацию с рН, равным 2,5 с учетом особенностей осмоления волокна в технологии MDF.

Таблица 4

Сравнительные результаты испытаний реагента S-Drill™ BND 40 в качестве отвердителя в количестве 5% к массе абсолютно сухой карбамидоформальдегидной смолы в производстве MDF толщиной 16 мм

Наименование показателя	Норма по ТНПА	Значение	
		контрольный образец с отвердителем (сульфат аммония) и акцептором формальдегида (карбамид)	экспериментальный образец с отвердителем (S-Drill™ BND 40) без карбамида
Плотность, кг/м ³	650–850	796	797
Содержание влаги, %	Для толщины > 12–19 мм: 4–11	4,2	3,8
Разбухание по толщине за 24 ч, %	Для толщины > 12–19 мм: не более 12	8,2	9,5
Прочность на поперечное растяжение, МПа	Для толщины > 12–19 мм: не менее 0,55	0,94	0,66
Прочность на изгиб, МПа	Для толщины > 12–19 мм: не менее 20	41,31	37,86
Модуль эластичности при изгибе, Н/мм ²	Для толщины > 12–19 мм: не менее 2500	4296,15	4137,20
Содержание формальдегида, мг/100 г абсолютно сухой плиты	Класс эмиссии формальдегида E1: ≤ 8	7,31	9,00

Для оценки возможности использования новой модификации в качестве отвердителя были проведены промышленные испытания с выведением из потока сульфата аммония и использованием реагента S-Drill™ BND 20 в количестве 1% к массе абсолютно сухой карбамидоформальдегидной смолы. Результаты представлены в табл. 6. Отбор проб плит на испытания и сами испытания проводили способом, описанным выше.

Из табл. 6 следует, что наблюдалось повышение физико-механических показателей MDF по сравнению с контрольным образцом в целом на 33% и снижение токсичности изготавливаемой продукции на 11%. При этом образец соответствовал требованиям EN 622-1:2003 «Плиты

древесноволокнистые. Технические условия. Часть 1. Общие требования» и EN 622-5:2009 «Плиты древесноволокнистые. Технические условия. Часть 5. Требования к плитам, изготовленным по сухому методу (MDF)». В частности, такой показатель, как разбухание по толщине за 24 ч, снизился на 13,7%; прочность на поперечное растяжение увеличилась на 20%; прочность на изгиб – на 7,7%; модуль эластичности при изгибе – на 93%. Для данной рецептуры не наблюдалось отклонений в контроле профиля плотности. Анализ данных плит MDF показал эффективность применения кислой аммониевой модификации реагента S-Drill™ BND 20 производства ООО «СинерджиКом» в качестве отвердителя карбамидоформальдегидных смол.

Таблица 5

Результаты исследований воздуха рабочей зоны на содержание формальдегида (№ CAS 50-00-0, класс опасности 2 в период проведения контрольных (периодических) и внеплановых исследований)

Место отбора проб	Обнаруженная максимально разовая концентрация, мг/м ³ в период			Максимально разовая ПДК по гигиеническому нормативу, мг/м ³
	контрольных (периодических) исследований	внеплановых исследований реагента S-Drill™ BND 20	внеплановых исследований реагента S-Drill™ BND 40	
Пресс. Широкий проход	2,62	1,52	1,15	0,5
Отделение клееприготовления, совмещенного с участком горячего прессования MDF	1,61	0,50	0,50	0,5

Таблица 6

**Сравнительные результаты испытаний реагента S-Drill™ BND 20
в качестве отвердителя в количестве 1% к массе абсолютно сухой карбамидоформальдегидной
смолы в производстве MDF толщиной 22 мм**

Наименование показателя	Норма по ТНПА	Значение	
		контрольный образец с отвердителем (сульфат аммония) и акцептором формальдегида (карбамид)	экспериментальный образец с отвердителем (S-Drill™ BND 20) и акцептором формальдегида (карбамид)
Плотность, кг/м ³	650–850	790	761
Содержание влаги, %	Для толщины > 19–30 мм: 4–11	4,1	4,8
Разбухание по толщине за 24 ч, %	Для толщины > 19–30 мм: не более 10	9,5	8,2
Прочность на поперечное растяжение, МПа	Для толщины > 19–30 мм: не менее 0,55	0,70	0,84
Прочность на изгиб, МПа	Для толщины > 19–30 мм: не менее 18	41,03	44,17
Модуль эластичности при изгибе, Н/мм ²	Для толщины > 19–30 мм: не менее 2100	3987,84	7704,08
Содержание формальдегида, мг/100 г абсолютно сухой плиты	Класс эмиссии формальдегида E1: ≤ 8	7,08	6,29

В связи с возможностью уменьшить время желатинизации КФС при использовании лигнинового биоотвердителя и повысить физико-механические показатели древесноволокнистых плит было принято решение увеличить производительность линии по производству MDF за счет использования нового состава связующего и уменьшения цикла прессования с 310 до 290 с с разработкой новых режимов прессования для однопролетного пресса периодического действия с нагреваемыми плитами (фирма PAGONI IMPIANTI, Италия).

Новый состав связующего характеризовался общей концентрацией 48,05% и включал смолу марки КФС-О, отвердитель в виде модификации реагента S-Drill™ BND 20 в количестве 1,5%, акцептор формальдегида (карбамид) в количестве 3,4% к массе абсолютно сухой карбамидоформальдегидной смолы. Производительность линии была увеличена на 6,5% и подобраны следующие параметры прессования: $T_4 = 170$ с, $P_5 = 125$ бар, $T_2 = 21$ с, $T_3 = 5$ с, $T_7 = 10$ с, $T = 207 / 202$. Результаты приведены в табл. 7.

Было установлено некоторое снижение физико-механических показателей плит, которые, однако, соответствовали требованиям стандартов EN 622-1:2003 и EN 622-5:2009, за исключением показателя разбухания по толщине за 24 ч, который повысился с 9,9 до 15,0% (табл. 7).

Для устранения указанного недостатка была проведена последняя серия опытно-промышленных испытаний (табл. 8), которая характеризова-

лась увеличением производительности линии на 4% ($T_{\text{общ}}$ уменьшили с 470 до 450 с). Технологию апробировали на сложных в изготовлении плитах толщиной 28 мм. На повышение производительности выходили поэтапно в течение 1 ч, в результате чего были подобраны следующие параметры прессования: $T_{\text{пресса}} = 208/203^\circ\text{C}$, $T_4 = 297$ с, $P_1 = 35$ бар, $P_5 = 140$ бар, $T_{\text{цикла}} = 450$ с. Состав связующего характеризовался расходом реагента S-Drill™ BND 20 1,7% к массе абсолютно сухой карбамидоформальдегидной смолы, дозируемой в количестве 8,9% к абсолютно сухому волокну, с исключением из рецептуры отвердителя в виде сульфата аммония, расходом карбамида – 3,3% к абсолютно сухой карбамидоформальдегидной смоле с доведением связующего водой до общей концентрации 48,49%. Расход парафина составил 0,45% к абсолютно сухому волокну.

Из табл. 8 видно, что все показатели качества и безопасности образцов, полученные при использовании лигнинового биоотвердителя, в сравнении с контрольными образцами находились на одном уровне и соответствовали требованиям EN 622-1:2003 и EN 622-5:2009 при повышении производительности линии на 4%. Анализ показателей плит MDF показал, что лигниновый биоотвердитель S-Drill™ BND 20 (аммонийная модификация, pH 2,5) производства ООО «СинерджиКом» является не только альтернативой классическому отвердителю карбамидоформальдегидных смол (сульфату аммония), но и обладает более высокой эффективностью по сравнению с ним.

Таблица 7

**Сравнительные результаты испытаний реагента S-Drill™ BND 20
в качестве отвердителя в количестве 1,5% к массе абсолютно сухой карбамидоформальдегидной
смолы в производстве MDF толщиной 22 мм при повышении производительности линии на 6,5%**

Наименование показателя	Норма по ТНПА	Значение	
		контрольный образец с отвердителем (сульфат аммония) и акцептором формальдегида (карбамид)	экспериментальный образец с отвердителем (S-Drill™ BND 20) и акцептором формальдегида (карбамид)
Плотность, кг/м ³	650–850	790	760
Содержание влаги, %	Для толщины > 19–30 мм: 4–11	4,1	4,3
Разбухание по толщине за 24 ч, %	Для толщины > 19–30 мм: не более 10	9,5	15,0
Прочность на поперечное растяжение, МПа	Для толщины > 19–30мм: не менее 0,55	0,70	0,60
Прочность на изгиб, МПа	Для толщины > 19–30 мм: не менее 18	41,03	39,72
Модуль эластичности при изгибе, Н/мм ²	Для толщины > 19–30 мм: не менее 2100	3987,84	4086,66
Содержание формальдегида, мг/100 г абсолютно сухой плиты	Класс эмиссии формальдегида E1: ≤ 8	7,08	6,29

Сравнительный анализ результатов контроля воздуха рабочей зоны по формальдегиду в цехе по производству MDF подтвердил способность нового состава реагента S-Drill™ BND 20 к связыванию формальдегида (см. табл. 5). Установлено снижение уровня максимальной

разовой концентрации формальдегида в зоне широкого прохода прессы с 2,62 до 1,51 мг/м³ (снижение на 42%), а также в зоне клееприготовления, совмещенной с участком горячего прессования MDF с 1,6 до 0,5 мг/м³ (снижение на 69%).

Таблица 8

**Сравнительные результаты испытаний реагента S-Drill™ BND 20
в качестве отвердителя в количестве 1,7% к массе абсолютно сухой карбамидоформальдегидной
смолы в производстве MDF толщиной 28 мм при повышении производительности линии на 4,0%**

Наименование показателя	Норма по ТНПА	Значение	
		контрольный образец с отвердителем (сульфат аммония) и акцептором формальдегида (карбамид)	экспериментальный образец с отвердителем (S-Drill™ BND 20) и акцептором формальдегида (карбамид)
Плотность, кг/м ³	650–850	777	755
Содержание влаги, %	Для толщины > 19–30 мм: 4–11	4,2	3,6
Разбухание по толщине за 24 ч, %	Для толщины > 19–30 мм: не более 10	9,8	10,0
Прочность на поперечное растяжение, МПа	Для толщины > 19–30мм: не менее 0,55	0,73	0,73
Прочность на изгиб, МПа	Для толщины > 19–30 мм: не менее 18	32,07	34,22
Модуль эластичности при изгибе, Н/мм ²	Для толщины > 19–30 мм: не менее 2100	4154,13	4184,41
Содержание формальдегида, мг/100 г абсолютно сухой плиты	Класс эмиссии формальдегида E1: ≤ 8	6,96	6,88

При этом для от деления клееприготовления, совмещенного с участком горячего прессования MDF, был обеспечен уровень требований СанПиН и Гигиенического норматива, утвержденных Постановлением Министерства здравоохранения от 11.10.2017 г. № 92.

Заключение. Таким образом, лигниновый биоотвердитель S-Drill™ BND 20 (аммонийная

модификация, рН 2,5) производства ООО «СинерджиКом» может быть использован в качестве отвердителя для увеличения производительности линии на 4%, обеспечивающего стабильность физико-механических свойств и содержание свободного формальдегида в MDF, а также повышение уровня экологической безопасности производства древесноволокнистых плит средней плотности.

Список литературы

1. Леонович А. А. Физико-химические основы образования древесных плит. СПб.: Химиздат, 2003. 192 с.
2. Li J., Zhang Y., Balart Gimeno R. A. Morphology and Crystallinity of Urea-Formaldehyde Resin Adhesives with Different Molar Ratios // *Polymers*. 2021. Vol. 13. DOI: 10.3390/polym13050673.
3. Кондратьев В. П., Кондращенко В. И., Шредер В. Е. Синтетические смолы в деревообработке. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. 412 с.
4. Исследование свойств модифицированных карбамидоформальдегидных клеев для изготовления фанеры / А. Н. Чубинский [и др.] // *Лесной вестник*. 2018. Т. 22, № 5. С. 103–112. DOI: 10.18698/2542-1468-2018-5-103-112.
5. Леонович А. А., Войтова Т. Н. Повышение экологической безопасности древесностружечных плит // *Лесной журнал*. 2014. № 6. С. 120–128.
6. Влияние модификаторов на технологические параметры модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров / В. И. Азаров [и др.] // *Лесной вестник*. 2009. № 2. С. 129–133.
7. Вьюнков С. Н. Влияние карбамида на отверждение карбамидоформальдегидных смол // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии*. 2019. Вып. 226. С. 155–161. DOI: 10.21266/2079-4304.2019.226.155-161.
8. Разработка технологии модификации карбамидоформальдегидных смол / Д. А. Перминова [и др.] // *Вестник Казанского технологического университета*. 2015. Т. 18, № 1. С. 159–162.
9. Использование модифицированного лигнина для снижения токсичности древесных плит / И. В. Тимофеев [и др.] // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии*. 2018. Вып. 22. С. 240–253. DOI: 10.21266/2079-4304.2018.222.240-253.
10. Модификация карбамидоформальдегидных олигомеров углеродными нанотрубками / А. Н. Обливин [и др.] // *Лесной вестник*. 2012. № 7. С. 121–124.
11. Свиридов А. В., Акаев О. П., Зверева Ю. В. Модифицирование карбамидоформальдегидной смолы активированным кремнегелем // *Вестник КГУ имени Н. А. Некрасова*. 2011. № 1. С. 27–29.
12. Угрюмов С. А. Оценка эффективности модификации карбамидоформальдегидных смол олеиновой кислотой применительно к производству древесных плит // *Вестник Поволжского государственного технологического университета. Сер. Лес. Экология. Природопользование*. 2017. № 3 (35). С. 49–57. DOI: 10.15350/2306-2827.2017.3.49.
13. Клеевая композиция для изготовления древесностружечных композиционных материалов / С. В. Пикулев [и др.] // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2018. Т. 20, № 4. С. 145–154. DOI: 10.31675/1607-1859-2018-20-4-145-154.
14. Катионные крахмалы – перспективные модификаторы аминокальдегидных олигомеров / С. М. Тарасов [и др.] // *Лесной вестник*. 2010. № 5. С. 152–156.
15. Глазков С. С., Снычева Е.В., Мурзин В.С. Стабилизация показателей карбамидоформальдегидных смол спиртами // *Лесной журнал*. 2005. № 6. С. 100–105.
16. Тарасов С. М., Азаров В. И., Иванова А. М. Модификация аминокальдегидных олигомеров водорастворимыми солями кремниевой кислоты // *Лесной вестник*. 2012. № 3. С. 132–137.
17. Леонович А. А. Новые древесноплитные материалы. СПб.: Химиздат, 2008. 160 с.
18. Density Profile as a Tool in Assessing Quality of New Composite / U. B. Belini [et al.] // *Materials Research*. 2014. Vol. 17 (1). P. 138–145. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392013005000186>.
19. Thoemen H., Ruf C. Measuring and simulating the effects of the pressing schedule on the density profile development in wood-based composites // *Wood and Fiber Science*. 2008. Vol. 40 (3). P. 325–338.

References

1. Leonovich A. A. *Fiziko-khimicheskiye osnovy obrazovaniya drevesnykh plit* [Physico-chemical basis for the formation of wood boards]. Saint Petersburg, Khimizdat Publ., 2003. 193 p. (In Russian).
2. Li J., Zhang Y., Balart Gimeno R. A. Morphology and Crystallinity of Urea-Formaldehyde Resin Adhesives with Different Molar Ratios. *Polymers*, 2021, vol. 13. DOI: 10.3390/polym13050673.
3. Kondrat'yev V. P., Kondrashchenko V. I., Shreder V. Y. *Sinteticheskiye smoly v derevoobrabotke* [Synthetic resins in woodworking]. Saint Petersburg, Izdatelstvo Polytechnicheskogo Universiteta Publ., 2013. 412 p. (In Russian).
4. Chubinskiy A. N., Rusakov D. S., Varankina G. S., Rusakova L. N. Investigation of the properties of modified urea-formaldehyde adhesives for the manufacture of plywood. *Lesnoy vestnik* [Forest Bulletin], 2018, vol. 22, no. 5, pp. 103–112. DOI: 10.18698/2542-1468-2018-5-103-112 (In Russian).
5. Leonovich A. A., Voytova T. N. Improving the environmental safety of particle boards. *Lesnoy zhurnal* [Forest journal], 2014, no. 6, pp. 120–128 (In Russian).
6. Azarov V. I., Kononov G. N., Verevkin A. N., Drozdova V. S. Effect of modifiers on the technological parameters of modified urea-formaldehyde oligomers. *Lesnoy vestnik* [Forest Bulletin], 2009, no. 2, pp. 129–133 (In Russian).
7. V'yunkov S. N. The effect of urea on the curing of urea-formaldehyde resins. *Izvestiya Sankt-Petersburgskoy lesotekhnicheskoy akademii* [News of the St. Petersburg Forestry Academy], 2019, issue 226, pp. 155–161. DOI: 10.21266/2079-4304.2019.226.155-161 (In Russian).
8. Perminova D. A., Mal'kov V. S., Knyazev A. S., Dakhnavi E. M. Development of technology for modification of urea-formaldehyde resins. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2015, vol. 18, no. 1, pp. 159–162 (In Russian).
9. Timofeyev I. V., Ivanov D. V., Leonovich A. A., Krutov S. M. Usage of modified lignin to reduce the toxicity of wood boards. *Izvestiya Sankt-Petersburgskoy lesotekhnicheskoy akademii* [News of the St. Petersburg Forestry Academy], 2018, issue 222, pp. 240–253. DOI: 10.21266/2079-4304.2018.222.240-253 (In Russian).
10. Oblivin A. N., Semochkin A. Y., Semochkin Y. A., Lopatnikov M. V. Modification of urea-formaldehyde oligomers with carbon nanotubes. *Lesnoy vestnik* [Forest Bulletin], 2012, no. 7, pp. 121–124 (In Russian).
11. Sviridov A. V., Akayev O. P., Zvereva Y. V. Modification of urea-formaldehyde resin with activated silica gel. *Vestnik KGU imeni N. A. Nekrasova* [Bulletin of the Kostroma State University named after N. A. Nekrasov], 2011, no. 1, pp. 27–29 (In Russian).
12. Ugryumov S. A. Efficiency Evaluation of urea-formaldehyde resins modified with oleic acid in wood panel industry. *Vestnik Povolzhskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Volga State Technological University], series Forest. Ecology. Nature management, 2017, no. 3 (35), pp. 49–57. DOI: 10.15350/2306-2827.2017.3.49 (In Russian).
13. Pikulev V. S., Sarkisov Y. S., Gorlenko N. P., Klopotov I. A., Rakhmanova I. A. Adhesive compound for production of wood chipboard composite materials. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta* [Bulletin of the Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering], 2018, vol. 20, no. 4, pp. 145–154. DOI: 10.31675/1607-1859-2018-20-4-145-154 (In Russian).
14. Tarasov S. M., Azarov V. I., Kononov G. N., Ivanova A. M. Cationic starches are promising modifiers of aminoaldehyde oligomers. *Lesnoy vestnik* [Forest Bulletin], 2010, no. 5, pp. 152–156 (In Russian).
15. Glazkov S. S., Snycheva Y. V., Murzin V. S. Stabilization of urea-formaldehyde resins with alcohols. *Lesnoy zhurnal* [Forest journal], 2005, no. 6, pp. 100–105 (In Russian).
16. Tarasov S. M., Azarov V. I., Ivanova A. M. Modification of aminoaldehyde oligomers with water-soluble salts of silicic acid. *Lesnoy vestnik* [Forest Bulletin], 2012, no. 3, pp. 132–137 (In Russian).
17. Leonovich A. A. *Novyye drevesnoplitnyye materialy* [New wood-based materials]. Saint Petersburg, Khimizdat Publ., 2008. 160 p. (In Russian).
18. Belini U. L., Fiorelli J., Savastano Jr. H., Tomazello Filho M. Density Profile as a Tool in Assessing Quality of New Composite. *Materials Research*. 2014, vol. 17 (1), pp. 138–145. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392013005000186>.
19. Thoemen H., Ruf C. Measuring and simulating the effects of the pressing schedule on the density profile development in wood-based composites. *Wood and Fiber Science*. 2008, vol. 40 (3), pp. 325–338.

Информация об авторах

Кожемяко Александр Александрович – соискатель, заместитель генерального директора по производству. ОАО «Витебскдрев» (210008, Республика Беларусь, г. Витебск, переулок Стахановский, 7, Республика Беларусь). E-mail: kozhemyako.a@wood.by

Дубоделова Екатерина Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии деревообрабатывающих производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: katedubodelova@tut.by

Гончар Александр Николаевич – заместитель директора по научной работе. СООО «СинерджиКом» (247484, д. Пригородная, Речицкий район, Гомельская область, ул. Урожайная, 5, Республика Беларусь). E-mail: agonchar@synergyhorizon.com

Шпак Сергей Иванович – кандидат технических наук, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: spak_s@belstu.by

Information about the authors

Kozhemyako Aleksandr Aleksandrovich – external doctorate student, Deputy General Director for producing. JSC “Vitebskdrev” (7, Stakhanovsky lane, 210008, Vitebsk, Republic of Belarus). E-mail: kozhemyako.a@wood.by

Dubodelova Ekaterina Vladimirovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Woodworking Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: katedubodelova@tut.by

Gonchar Aleksandr Nikolayevich – Deputy Chief. JLLC “SynergyCom” (5, Urozhaynaya str., 247484, Prigorodnaya village, Rechitsky distr, Gomel region, Republic of Belarus) E-mail: agonchar@synergyhorizon.com

Shpak Sergey Ivanovich – 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: spak_s@belstu.by

Поступила 11.05.2022

УДК 678.674'524:543.42

А. О. Шрубок, Б. Ж. Хаппи Вако

Белорусский государственный технологический университет

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

В статье рассмотрены проблемы и особенности рециклинга отходов полиэтилентерефталата и показано, что одним из перспективных способов переработки ПЭТ-отходов является сольвентный способ, позволяющий получать чистые с высокими физико-механическими свойствами вторичные полимеры. Цель работы – установление структурных особенностей мелкодисперсных ПЭТ-порошков с размером частиц от 5 до 70 мкм, полученных сольвентным способом из различных полимерных ПЭТ-отходов (бутылочный ПЭТ, отходы полиэфирных волокон). Оценку структурного состояния и степени кристалличности ПЭТ-порошков осуществляли на основе анализа их ИК-спектров. Были рассчитаны относительные интенсивности полос поглощения, характерные для транс- и гош-конформаций, ПЭТ-порошков по отношению к реперным полосам при 1505 и 1570 см⁻¹, и спектральные коэффициенты (D_{973}/D_{795} и D_{848}/D_{795} , D_{1042}/D_{795} и D_{895}/D_{795} , D_{1098}/D_{1370} и D_{1255}/D_{1370}). Отмечено, что на соотношение транс- и гош-конформаций в ПЭТ-порошках оказывает влияние тип исходного ПЭТ-отхода (волокна, ПЭТ-бутылки) и соотношение ПЭТ-отход : органический растворитель. Увеличение соотношения ПЭТ-отходы : растворитель при получении полимерных порошков от 1 : 10 до 1 : 30 приводит к возрастанию их степени кристалличности в среднем в 4,3 раза. Отмечено, что использование соотношения интенсивностей полос D_{1098}/D_{1370} и D_{1255}/D_{1370} хорошо согласуется с данными по степени кристалличности ПЭТ-порошков, определенной по плотностям кристаллической и аморфной фазы полимера, что позволяет использовать их для оценки степени кристалличности ПЭТ-порошков.

Ключевые слова: отходы полиэтилентерефталата, переработка отходов, мелкодисперсные полимерные порошки, степень кристалличности, ИК-спектроскопия, спектральные коэффициенты.

Для цитирования: Шрубок А. О., Хаппи Вако Б. Ж. Оценка степени кристалличности мелкодисперсных порошков вторичного полиэтилентерефталата методом ИК-спектроскопии // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 41–48.

A. O. Shrubok, B. J. Happi Wako

Belarusian State Technological University

THE ESTIMATION OF THE CRYSTALLINITY DEGREE OF FINE POWDERS OF SECONDARY POLYETHYLENE TEREPHTHALATE BY IR-SPECTROSCOPY

The article considers the problems and peculiarities of recycling of polyethylene terephthalate waste. The paper has shown that one of the promising ways of PET waste recycling is solvent method, which allows to obtain pure secondary polymers with high physical and mechanical properties. The aim of the work is to define the structural features of fine PET powders with particle size from 5 to 70 μm produced by solvent method from various polymer PET wastes (bottled PET, polyester fiber wastes). The structural state and crystallinity degree of PET powders were characterized by IR spectroscopy. The relative intensities of absorption bands, typical for trans- and gosh-conformations, of PET powders in relation to the reference bands at 1505 and 1570 cm⁻¹, and spectral ratios (D_{973}/D_{795} and D_{848}/D_{795} , D_{1042}/D_{795} and D_{895}/D_{795} , D_{1098}/D_{1370} and D_{1255}/D_{1370}) were calculated. It is shown that the ratio of trans- to gosh-conformations in PET powders is affected by the PET waste type (fibers, PET bottles) and the ratio of PET : organic solvent. The increase of the ratio waste : solvent from 1 : 10 to 1 : 30 leads to the increase of their crystallinity degree on the average 4.3 times. It is shown that using the ratio of intensities of bands D_{1098}/D_{1370} and D_{1255}/D_{1370} correlates well with the data on the crystallinity degree of PET powders determined by the densities of the crystal and amorphous polymer phase. It has been found that these spectral coefficients can be used to assess the crystallinity degree of PET powders.

Key words: polyethylene terephthalate waste, waste processing, fine polymer powders, crystallinity degree, IR spectroscopy, spectral coefficients.

For citation: Shrubok A. O., Happi Wako B. J. The estimation of the crystallinity degree of fine powders of secondary polyethylene terephthalate by IR-spectroscopy. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 41–48 (In Russian).

Введение. Полиэтилентерефталат (ПЭТ) является одним из самых распространенных полимеров для производства пластиковой тары пищевого и фармацевтического назначения, полиэфирных волокон, нитей, технических изделий. По мере роста производства и потребления ПЭТ возрастает и объем образующихся полимерных отходов. Несмотря на то, что при синтезе ПЭТ и его переработке количество производственных отходов ПЭТ составляет от 0,6–0,9% (производство преформ) до 10% (формование изделий из листового ПЭТ) от перерабатываемого сырья, основным источником полиэфирных отходов является пластиковая тара для продуктов питания и напитков [1, 2].

С одной стороны, отходы ПЭТ характеризуются высокой технологичностью и относительной легкостью механической переработки, с другой – уровень их переработки в мире существенно различается: в странах Азии и Евросоюза он достигает 80%, а в Республике Беларусь – не более 20% [3–5]. Обусловлено это целым рядом факторов.

1. Сложность организации сбора и подготовки ПЭТ-отходов. Например, доля ПЭТ-бутылок в объеме твердых бытовых отходов составляет около 4% и их выборка из такого объема экономически нецелесообразно. Для увеличения количества собранных ПЭТ-отходов в большинстве стран мира созданы различные системы и программы сбора и сортировки полимерных отходов.

2. Затраты на сбор, подготовку и переработку отходов ПЭТ в ПЭТ-флексы меньше стоимости первичного ПЭТ только при совокупности технологических, экологических и экономических факторов. Внедрение таких мер, как жесткие законы, регламентирующие использование и утилизацию отходов, экологическое налогообложение, действующие компенсационные механизмы за сбор и переработку отходов, информационная работа с населением, строительство эффективных производств по переработке отходов и т. п., способствует увеличению доли рециклинга ПЭТ.

3. Загрязненность ПЭТ-отходов другими полимерами, клеями, красителями приводит к снижению физико-механических и эстетических свойств вторичного ПЭТ. Проблема засоренности ПЭТ-отходов значительно ограничивает возможность их повторного использования для получения волокон и бутылок.

4. Наличие в отходах ПЭТ влаги вызывает гидролиз и частичную деструкцию ПЭТ при их переработке, что негативно сказывается на конечных свойствах получаемого полимера. Содержание влаги в ПЭТ не должно превышать 0,01% [6].

Механический способ переработки отходов ПЭТ в флексы является преимущественным, од-

нако он не позволяет получать вторичный полимер высокой чистоты ввиду невозможности полной очистки отходов от примесей других полимеров, красителей, органических загрязнителей и накопления во вторичном полимере продуктов термодеструкции и гидролиза. Для получения ПЭТ высокой степени чистоты при механической переработке отходов необходимо использовать дорогостоящие процессы их ручной сортировки, водную промывку, очистку растворителями, сушку, что экономически неоправдано и на данный момент в промышленности практически не реализовано [1, 7].

Более 80% производимого во всем мире ПЭТ используется для получения упаковки, в которой полимер контактирует с продуктами питания или лекарственными средствами, поэтому потребность в высококачественном, «близком к исходному» переработанном ПЭТ будет возрастать. Спрос на вторичный ПЭТ ограничен его высокой стоимостью по сравнению с первичным ПЭТ и технологичностью, т. е. способностью соответствовать требованиям по чистоте, содержанию влаги и физико-механическим свойствам. В связи с этим особое значение приобретают технологии переработки полимерных отходов, позволяющие сохранить чистоту и высокие физико-механические свойства вторичных полимеров.

Основная часть. Особенностью полиэтилентерефталата является его способность существовать как в аморфном, так и кристаллическом состоянии. Аморфно-кристаллическое состояние ПЭТ определяет его свойства на различных стадиях переработки: внешний вид, физико-механические и электрические свойства [8]. ПЭТ в аморфном состоянии характеризуется отсутствием упорядоченных структур макромолекул, низкой степенью кристалличности (2,1–2,5%), прозрачностью. Макромолекулы ПЭТ в кристаллическом состоянии образуют различные упорядоченные структуры в зависимости от температуры и степени кристалличности: сферолиты, кристаллиты, ламели, меандровые структуры [9]. Наличие кристаллических структур в ПЭТ придает ему белый цвет, высокую плотность и температуру стеклования. После механической обработки степень кристалличности ПЭТ возрастает, при этом максимальная степень кристалличности ПЭТ составляет не более 50–65% [8, 9]. Степень кристалличности ПЭТ и ориентация макромолекул определяют технологические параметры его переработки и механические свойства. В связи с этим исследования структурных особенностей вторичного ПЭТ или продуктов его переработки являются актуальной задачей.

Одним из возможных методов рециклинга отходов с получением чистых, незагрязненных полимеров является применение сольвентного

способа, заключающегося в использовании растворителей и осадителей [10–13]. В данной работе порошки ПЭТ с размером частиц от 5 до 70 мкм были получены из различных видов полимерных отходов (бутылочный ПЭТ, отходы полиэфирных волокон) по разработанному на кафедре нефтегазопереработки и нефтехимии сольвентному способу. Поскольку ориентация ПЭТ как в чистом виде, так и в полимерных смесях заметно влияет на механические, оптические и электрические свойства полимерных композиций и изделий, исследование структурных особенностей порошков ПЭТ представляет важную научную и практическую задачу. Изменяя соотношение полимер – растворитель и растворитель – осадитель, можно получать полимерные порошки из ПЭТ с различной дисперсностью и степенью кристалличности.

Цель работы – установление структурных особенностей мелкодисперсных ПЭТ-порошков, полученных сольвентным способом из различных полимерных ПЭТ-отходов.

Для изучения химического строения составного звена полимеров одним из информативных методов является инфракрасная спектроскопия. ИК-спектры аморфного и кристаллического ПЭТ заметно отличаются, что позволяет использовать данный метод для оценки структурного состояния и степени кристалличности ПЭТ. Известно [14–16], что для элементарного звена ПЭТ возможны колебания как за счет фениленкарбонильной, так и этиленгликолевой связи (рис. 1).

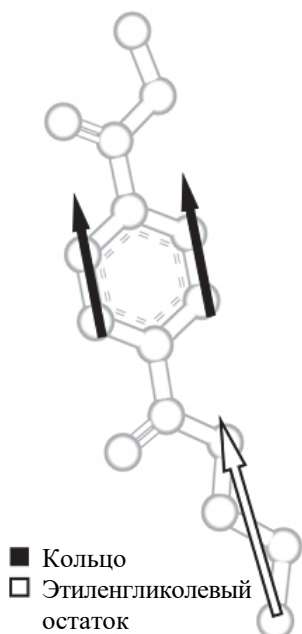


Рис. 1. Элементарное звено ПЭТ

Поворот звеньев вокруг связи гликольного остатка обуславливает наличие двух изомеров

гош- и транс-конформации. Установлено, что переход элементарного звена в транс-конформацию является обязательным условием кристаллизации ПЭТ, в то время как в аморфном состоянии макромолекулы находятся в гош- и транс-конформациях в динамическом равновесии.

Сопоставляя интенсивности полос поглощения, характерных для колебаний гликольного остатка в гош- и транс-конформациях, можно качественно охарактеризовать структурные особенности макромолекул ПЭТ, но для количественной оценки этого недостаточно. Полосы поглощения ИК-спектров ПЭТ при 1470, 1340, 975 и 848 см^{-1} характерны для транс-конформации, а при 1460, 1370, 1042 и 895 см^{-1} – для гош-конформаций этиленгликолевой сегмента. Кристаллическая структура ПЭТ характеризуется сдвигом характеристических полос поглощения и дает более интенсивные полосы при 1475, 1387, 988 и 874 см^{-1} . Полосы поглощения, связанные с изменением конфигурации цепи полиэфира колебаниями CH_2 -группы, наличием гош- и транс-изомеров, отражены в табл. 1 [14, 15, 17, 18].

Таблица 1

Характеристические полосы поглощения ИК-спектров ПЭТ

Волновое число, см^{-1}	Характер колебаний	Конформация
848	Маятниковые колебания CH_2 в гликольном остатке	Транс-
895	Деформационные колебания CH_2 в гликольном остатке	Гош-
962–975	Валентные колебания эфирной группы C–O	Транс-
1015	Плоские деформационные колебания связи C–H	Гош-
1042	Деформационные колебания эфирной группы C–O	Гош-
1255	Деформационные колебания эфирной группы C–O	Транс-
1340–1350	Векторные колебания CH_2	Транс-
1370–1375	Векторные колебания CH_2	Гош-
1460	Ножничные колебания CH_2	Гош-
1470	Ножничные колебания CH_2	Транс-
1505	Скелетные колебания ароматического кольца	–
1725	Валентные колебания группы C=O	–

ИК-спектры ПЭТ-порошков записывали на ИК-Фурье спектрометре Инфра-спек ФСМ 1202, запрессовывая навеску порошка в таблетку из KBr, в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, с разрешением 2 см^{-1} . ИК-спектр порошка ПЭТ представлен на рис. 2.

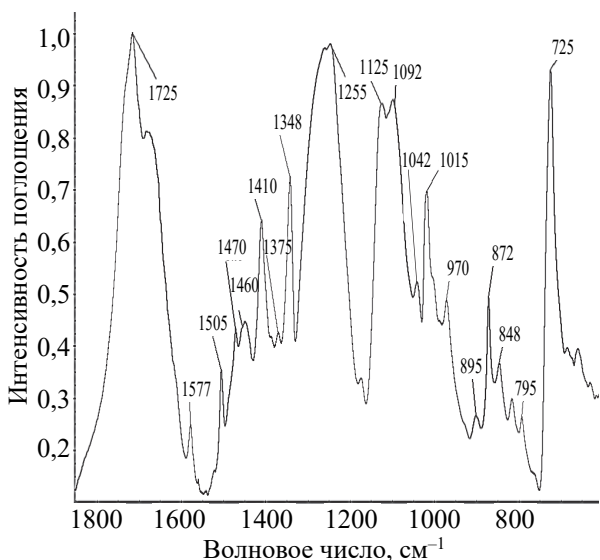


Рис. 2. ИК-спектр ПЭТ-порошка

Сравнение ИК-спектров в области «отпечатков пальцев» ($1500\text{--}700\text{ см}^{-1}$) позволяет установить конформационные переходы, основываясь на изменении формы и интенсивности полос, характерных для транс- и гош-конформаций.

Для количественной оценки этих изменений предложено использовать в качестве реперной полосы полосу сопряженных $C=C$ -связей ароматического кольца при 1505 и 1570 см^{-1} [19]. Были рассчитаны относительные интенсивности полос поглощения, характерных для транс-

и гош-конформаций, порошков ПЭТ из различных полиэфирных отходов (табл. 2). Согласно табл. 2 в образцах ПЭТ-отходов присутствуют как транс-, так и гош-конформации. При использовании сольвентного метода получения порошков из ПЭТ-отходов на соотношение транс- и гош-конформаций в получаемых порошках оказывает влияние соотношение взятого ПЭТ-отхода и органического растворителя. С увеличением соотношения ПЭТ : растворитель относительные интенсивности полос поглощения, характерные для гош-конформаций и аморфного состояния полимера, снижаются, при этом изменения в интенсивностях полос, характерных для транс-конформаций, не столь очевидны.

Авторы работы [20] связывают увеличение интенсивностей колебаний транс-конформаций в пленках ПЭТ с повышением степени кристалличности, однако в аморфном состоянии транс- и гош-конформации ПЭТ существуют в равновесии и по изменению интенсивностей колебаний только транс-конформаций судить о степени кристалличности ПЭТ не представляется возможным.

В связи с этим в качестве критерия, позволяющего оценить изменение степени кристалличности, предложено использовать соотношения интенсивностей различных полос поглощения (транс-конформации – 973 и 848 см^{-1} , гош-конформации – 1042 и 895 см^{-1}) по отношению к интенсивности полосы поглощения 795 см^{-1} , слабо меняющейся при переходе из одной конформации в другую [14, 15].

В работах П. Г. Шмидта показано, что соотношение D_{973}/D_{795} хорошо коррелируется с данными рентгенофазового анализа и в сочетании с данными по плотности дает информацию о соотношении транс-конформаций ПЭТ, находящихся в аморфной и кристаллической фазах.

Таблица 2

Относительные интенсивности полос поглощения порошков ПЭТ

D_x/D_{1505}	ПЭТ-отходы	Порошок из отходов волокон		Порошок из ПЭТ-бутылок		
		при соотношении ПЭТ : растворитель				
		1 : 10	1 : 20	1 : 10	1 : 20	1 : 30
Относительные полосы поглощения (транс-конформация)						
848	1,438	0,987	1,073	1,540	1,071	0,435
975	0,877	0,538	1,143	0,698	0,500	0,261
1255	0,831	2,534	3,575	3,984	2,153	2,913
1348	0,200	1,274	1,600	1,984	1,184	1,000
1470	0,700	0,560	0,718	1,079	0,673	0,739
Относительные полосы поглощения (гош-конформация)						
1015	0,885	1,171	2,473	1,794	0,969	0,870
1042	0,638	0,342	1,285	0,524	0,204	0,130
1375	0,154	0,179	0,250	0,302	0,112	0,043
1460	0,638	0,363	0,425	0,587	0,592	0,609

Таблица 3

Оценка степени кристалличности порошков ПЭТ

Коэффициент	ПЭТ-отходы	Порошок из отходов волокон		Порошок из ПЭТ-бутылок		
		получен при соотношении ПЭТ : растворитель				
		1 : 10	1 : 20	1 : 10	1 : 20	1 : 30
D_{973}/D_{795}	0,79	0,75	1,69	0,59	0,62	0,67
D_{848}/D_{795}	1,29	1,38	1,58	1,31	1,54	1,71
D_{1042}/D_{795}	0,57	0,48	1,90	0,45	0,39	0,33
D_{895}/D_{795}	0,81	0,37	0,39	0,56	0,44	0,33
D_{1098}/D_{1370}	5,30	11,71	13,42	11,16	14,45	40,00
D_{1255}/D_{1370}	5,40	14,12	14,30	13,21	19,18	67,00
Степень кристалличности, %	–	13,2	13,4	12,8	14,5	56,0

Отношение полос поглощения при 1098 см^{-1} (валентные колебания С–О–С) и 1255 см^{-1} (деформационные колебания С–О–С), характерное для транс-конформации ПЭТ, к полосе поглощения вверных колебаний метиленовых групп при $1370\text{--}1375\text{ см}^{-1}$, также может использоваться для характеристики степени кристалличности [21, 22]. По ИК-спектрам порошков ПЭТ были рассчитаны указанные соотношения и сопоставлены с данными по степени кристалличности, определенной по плотности порошков в соответствии с принятой методикой [15] (табл. 3).

Анализ табл. 3 показывает, что вид использованных ПЭТ-отходов (волокна или бутылки) в меньшей степени влияет на соотношение кристаллической и аморфной фазы в полимерных порошках, чем количество применяемого растворителя. Согласно источникам [23, 24] взаимодействие органических растворителей с ПЭТ приводит к кристаллизации его аморфной фазы за счет образования сферолитов и их превращения в кристаллиты, при этом чем больше соотношение растворитель : ПЭТ, тем выше степень кристалличности ПЭТ-порошков.

Возрастание соотношения ПЭТ: растворитель при получении порошков приводит к увеличению коэффициентов D_{973}/D_{795} и D_{848}/D_{795} , характерных для транс-конформации ПЭТ, и снижению коэффициентов D_{1042}/D_{795} и D_{895}/D_{795} , характерных для гош-конформаций. Коэффициенты D_{1098}/D_{1370} и D_{1255}/D_{1370} показывают, что увеличение количества используемого растворителя при получении полимерных порошков из различных видов ПЭТ-отходов (волокна, ПЭТ-бутылки) также вызывает возрастание их степени кристалличности. Регулирование степени кристалличности ПЭТ-порошков возможно за счет изменения количества органического растворителя, используемого при получении полимерных порошков. Так, повышение количества растворителя в 3 раза способствует увеличению степени кристалличности ПЭТ-порошка в среднем в 4,3 раза. Применение соотношения интенсивностей полос D_{1098}/D_{1370} и D_{1255}/D_{1370} хо-

рошо согласуется с данными по степени кристалличности порошков ПЭТ, определенной по плотностям кристаллической и аморфной фаз, что позволяет применять их для оценки степени кристалличности ПЭТ-порошков.

Заключение. Исследование структурных особенностей мелкодисперсных ПЭТ-порошков, полученных сольвентным способом, методом ИК-спектроскопии позволило охарактеризовать их аморфную и кристаллическую фазы. Оценку структурного состояния и степени кристалличности ПЭТ-порошков осуществляли на основе анализа их ИК-спектров. Были рассчитаны относительные интенсивности полос поглощения, характерные для транс- и гош-конформаций, ПЭТ-порошков по отношению к реперным полосам при 1505 и 1570 см^{-1} , и спектральные коэффициенты (D_{973}/D_{795} и D_{848}/D_{795} , D_{1042}/D_{795} и D_{895}/D_{795} , D_{1098}/D_{1370} и D_{1255}/D_{1370}). Установлено, что на соотношение транс- и гош-конформаций в получаемых полимерных порошках оказывает влияние соотношение ПЭТ : органический растворитель и в меньшей степени тип исходного ПЭТ-отхода (волокна, ПЭТ-бутылки). Увеличение соотношения ПЭТ-отходы : растворитель при получении полимерных порошков от 1 : 10 до 1 : 30 приводит к возрастанию их степени кристалличности в среднем в 4,3 раза. Степень кристалличности мелкодисперсных порошков ПЭТ, рассчитанная по ИК-спектрам (коэффициенты D_{973}/D_{795} и D_{848}/D_{795} , D_{1042}/D_{795} и D_{895}/D_{795} , D_{1098}/D_{1370} и D_{1255}/D_{1370}), подтверждается данными, полученными по общепринятой методике ее определения по плотности полимерных порошков.

Работа выполнена в рамках государственного задания 6.6 «Разработка научно обоснованных технологических приемов регулирования структурно-механических свойств и стабильности битумных вяжущих для дорожного и коммунального строительства» ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма 8.6 «Строительные материалы, конструкции, технологии» (2021–2025 гг.).

Список литературы

1. Шайерс Дж. Рециклинг пластмасс: наука, технология, практика. СПб.: Научные основы и технологии, 2012. 640 с.
2. Керницкий В. И., Жир Н. А. Переработка отходов полиэтилентерефталата // Полимерные материалы. 2014. № 8. С. 11–21.
3. An analysis of European plastics production, demand and waste data // Plastics Europe (the Association of Plastics Manufacturers in Europe) and EPRO (the European Association of Plastics Recycling and Recovery Organizations). URL: <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/12/Plastics-the-Facts-2021-web-final.pdf> (date of access: 06.04.2022).
4. Отчет об объемах сбора вторичных материальных ресурсов и отходов товаров и упаковки, размерах расходования денежных средств, полученных от производителей и поставщиков за 2021 год // Оператор вторичных материальных ресурсов. URL: https://vtoroperator.by/sites/default/files/operator_2021_0.pdf (дата обращения: 06.04.2022).
5. Охрана окружающей среды в Республике Беларусь. Статистический сборник // Национальный статистический комитет Республики Беларусь (Белстат). 2021. 203 с. URL: <https://www.belstat.gov.by> (дата обращения: 06.04.2022).
6. Машкович А. М. Особенности переработки полиэтилентерефталата в пленки и листы // Полимерные материалы. 2018. № 4. С. 36–41.
7. Вторичная переработка пластмасс / под ред. Ф. Ла Мантия. СПб.: Профессия, 2006. 400 с.
8. Химия и технология производства полиэтилентерефталата / У. Р. Урманцев [и др]. СПб.: Недра, 2016. 130 с.
9. Табаев Б. В., Хлесткин Р. Н., Масленников Е. И. Особенности кристаллизации аморфного полиэтилентерефталата в твердой фазе в условиях механических деформаций // Башкирский химический журнал. 2010. Т. 17, № 4. С. 29–31.
10. Рециклинг отходов многослойных пластиков / В. Т. Липик [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 4. Химия и технология органических веществ. 2006. Вып. XIV. С. 71–75.
11. Method for recycling polyesters or polyester mixtures from polyester-containing waste: pat. US 20070265361 / A. Maurer, U. Knauf, G. Wolz, M. Frankl, O. Beck. Publ. 3.05.2011.
12. Способ очистки загрязненных полимеров: пат. RU 2687936 / Д.М. Лайман, М. Гуннерсон, Х. Шонеман, К. Уильямс. Оpubл. 16.05.2019.
13. Джайлз Д., Брукс Д., Сабсай О. Ю. Производство упаковки из ПЭТ. М.: Профессия, 2006. 368 с.
14. Schmidt P. G. Polyethylene Terephthalate Structural Studies // Journal of polymer science. 1963. Vol. 1. P. 1271–1292. DOI: 10.1002/pol.1963.100010417.
15. Петухов Б. В. Полиэфирные волокна. М.: Химия, 1976. 272 с.
16. Roberge M., Prud'homme R. E., Brisson J. Molecular modelling of the uniaxial deformation of amorphous polyethylene terephthalate // Polymer. 2004. Vol. 45. P. 1401–1411. DOI: 10.1016/j.polymer.2003.04.005.
17. Chen Z., Hay J. N., Jenkins M. J. FTIR spectroscopic analysis of poly(ethylene terephthalate) on crystallization // European Polymer Journal. 2012. No. 48. P. 1586–1610. DOI: 10.1016/j.tca.2012.11.002.
18. Инфракрасная спектроскопия полимеров / под ред. И. Деханта. М.: Химия, 1976. 473 с.
19. Фомина Н. Н., Иващенко Ю. Г., Полянский М. М. Изучение структурных особенностей полиэтилентерефталата при вторичной переработке // Фундаментальные исследования. 2017. № 2. С. 93–97.
20. Влияние 1,1,3-тригидроперфторпропанола-1 на структуру и свойства пленок полиэтилентерефталата / С. В. Кудашев [и др.] // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. 2013. Вып. 11, № 19 (122). С. 86–90.
21. C. Cole K., Ajji A., Pellerin É. New Insights into the Development of Ordered Structure in Poly(ethylene terephthalate). 1. Results from External Reflection Infrared Spectroscopy // Macromolecules. 2002. 35 (3). P. 770–784. DOI: 10.1021/ma011492i.
22. Polyethylene terephthalate-multiwall nanotubes nanocomposites: Effect of nanotubes on the conformations, crystallinity and crystallization behavior of PET / S. Tzavalas [et al.] // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2008. No. 46 (7). P. 668–676. DOI: 10.1002/polb.21378.
23. Desai A. B., Wilkes G. L. Solvent-induced crystallization of polyethylene terephthalate // Journal of Polymer Science: Polymer Symposia. 1974. No. 46(1). P. 291–319. DOI: 10.1002/polc.5070460123.
24. Facile Preparation of Hydrophobic PET Surfaces by Solvent Induced Crystallization / E. Afonso [et al.] // Coatings. 2022. No. 12(2). 137. URL: <https://www.mdpi.com/2079-6412/12/2/137> (date of access: 06.04.2022). DOI: 10.3390/coatings12020137.

References

1. Shayers Dzh. *Retsikling plastmass: nauka, tekhnologiya, praktika* [Plastics recycling: science, technology, practice]. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2012. 640 p. (In Russian).
2. Kernitskiy V. I., Zhir N. A. Recycling of polyethylene terephthalate waste. *Polimernyye materialy* [Polymer materials], 2014, no. 8, pp. 11–21 (In Russian).
3. An analysis of European plastics production, demand and waste data. *Plastics Europe (the Association of Plastics Manufacturers in Europe) and EPRO (the European Association of Plastics Recycling and Recovery Organizations)*. Available at: <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/12/Plastics-the-Facts-2021-web-final.pdf> (accessed 06.04.2022).
4. Report on the volume of collection of secondary material resources and waste of goods and packaging, the amount of spending money received from manufacturers and suppliers for 2021 (Operator of secondary material resources). Available at: https://vtoroperator.by/sites/default/files/operator_2021_0.pdf (accessed 06.04.2022). (In Russian).
5. Environmental protection in the Republic of Belarus. Statistical compendium (National Statistical Committee of the Republic of Belarus (Belstat)). 2021. 203 p. Available at: <https://www.belstat.gov.by> (accessed 06.04.2022). (In Russian).
6. Mashkovich A. M. Features of processing polyethylene terephthalate into films and sheets. *Polimernyye materialy* [Polymer materials], 2018, no. 4, pp. 36–41 (In Russian).
7. *Vtorichnaya pererabotka plastmass* [Recycling of plastics] / ed. F. La Mantiya. St. Petersburg, Professiya Publ., 2006, 400 p. (In Russian).
8. Urmantsev U. R., Grudnikov I. B., Tabaev B. V., Lakeev S. N., Ishalina O. V. *Khimiya i tekhnologiya proizvodstva polietilentereftalata* [Chemistry and production technology of polyethylene terephthalate]. St. Petersburg, Nedra Publ., 2016. 130 p. (In Russian).
9. Tabaev B. V., Khlestkin R. N., Maslennikov E. I. Features of crystallization of amorphous polyethylene terephthalate in the solid phase under mechanical deformation. *Bashkirskiy khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2010, vol. 17, no. 4, pp. 29–31 (In Russian).
10. Lipik V. T., Evsey A. V., Pobedinskaya N. P., Prokopchuk N. R. Recycling waste of multilayer plastics. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, 2006, issue XIV, pp. 71–75 (In Russian).
11. Maurer A., Knauf U., Wolz G., Frankl M., Beck O. Method for recycling polyesters or polyester mixtures from polyester-containing waste. Patent US 20070265361, 2011.
12. Layman D. M., Gunnerson M., Shoneman Kh., Uil'yams K. Method for cleaning contaminated polymers. Patent RU 2687936, 2019 (In Russian).
13. Dzhaylz D., Bruks D., Sabsay O. Yu. *Proizvodstvo upakovki iz PET* [Production of PET packaging]. Moscow, Professiya Publ., 2006, 368 p. (In Russian).
14. Schmidt P. G. Polyethylene Terephthalate Structural Studies. *Journal of polymer science*, 1963, vol. 1, pp. 1271–1292. DOI: 10.1002/pol.1963.100010417.
15. Petukhov B. V. *Poliefirnyye volokna* [Polyester fibers]. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 272 p. (In Russian).
16. Roberge M., Prud'homme R. E., Brisson J. Molecular modelling of the uniaxial deformation of amorphous polyethylene terephthalate. *Polymer*, 2004, vol. 45, pp. 1401–1411. DOI: 10.1016/j.polymer.2003.04.005.
17. Chen Z., Hay J. N., Jenkins M. J. FTIR spectroscopic analysis of poly(ethylene terephthalate) on crystallization. *European Polymer Journal*, 2012, no. 48, pp. 1586–1610. DOI: 10.1016/j.tca.2012.11.002.
18. *Infrakrasnaya spektroskopiya polimerov* [Infrared spectroscopy of polymers] / ed. I. Dekhanta. Moscow, Khimiya Publ., 1976, 473 p. (In Russian).
19. Fomina N. N., Ivashchenko Yu. G., Polyanskiy M. M. Study of the structural features of polyethylene terephthalate during recycling. *Fundamental'nyye issledovaniya* [Fundamental research], 2017, no. 2, pp. 93–97 (In Russian).
20. Kudashev S. V., Urmantsev U. R., Tabaev B. V., Arisova V. N., Danilenko T. I., Zheltobryukhov V. F. Influence of 1,1,3-trihydroperfluoropropanol-1 on the structure and properties of polyethylene terephthalate films. *Izvestiya VolgGTU* [News of the VolgGTU], series Chemistry and Technology of Organoelement Monomers and Polymeric Materials, 2013, issue 11, no. 19 (122), pp. 86–90 (In Russian).
21. Cole K., Ajji A., Pellerin É. New Insights into the Development of Ordered Structure in Poly(ethylene terephthalate). 1. Results from External Reflection Infrared Spectroscopy. *Macromolecules*, 2002, 35 (3), pp. 770–784. DOI: 10.1021/ma011492i.

22. Tzavalas S., Mouzakis D. E., Drakonakis V., Gregoriou, V. G. Polyethylene terephthalate-multiwall nanotubes nanocomposites: Effect of nanotubes on the conformations, crystallinity and crystallization behavior of PET. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2008, no. 46 (7), pp. 668–676. DOI: 10.1002/polb.21378.

23. Desai A. B., Wilkes G. L. Solvent-induced crystallization of polyethylene terephthalate. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 1974, no. 46(1), pp. 291–319. DOI: 10.1002/polc.5070460123.

24. Afonso E., Martínez-Gómez A., Huerta A., Tiemblo P., García N. Facile Preparation of Hydrophobic PET Surfaces by Solvent Induced Crystallization. *Coatings*, 2022, no. 12 (2). 137. Available at: <https://www.mdpi.com/2079-6412/12/2/137> (accessed 06.04.2022). DOI: 10.3390/coatings12020137.

Информация об авторах

Шрубок Александра Олеговна – кандидат технических наук, доцент кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shrubok@belstu.by

Хаппи Вако Блэк Жюниор – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: wakojunior@mail.ru

Information about the authors

Shrubok Aleksandra Olegovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shrubok@belstu.by

Happi Wako Black Junior – PhD student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: wakojunior@mail.ru

Поступила 08.04.2022

УДК 665.775.4

Ю. А. Степанович, А. О. Шрубок

Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ПОЛИЭТИЛЕНА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
СБС-МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИТУМОВ**

В работе в качестве модификаторов нефтяных битумов предлагается использовать полимерные смеси, содержащие стирол-бутадиен-стирольный термоэластопласт и полиэтилен высокого давления. Целью работы являлось установление оптимального соотношения компонентов комбинированного модификатора для получения стабильных полимерно-битумных вяжущих с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Объектами исследования выступали полимерно-битумные вяжущие с содержанием СБС-термоэластопласта в количестве 0–6 мас. % и полиэтилена высокого давления – 0–6 мас. %. Для вяжущих были определены эксплуатационные показатели: температура размягчения, глубина проникновения иглы, температура хрупкости, интервал пластичности. Установлено, что с увеличением доли полиэтилена в полимерной смеси наблюдается рост температуры хрупкости, снижение интервала пластичности и глубины проникновения иглы вяжущих. Показано, что для получения качественных вяжущих доля полиэтилена в смеси с сополимерами стирола и бутадиена не должна превышать 50%. Использование комбинированного модификатора приводит к снижению пенетрации на 25% и увеличению интервала пластичности вяжущих на 15% по сравнению с немодифицированным битумом. Дисперсность и равномерность распределения комбинированного модификатора в объеме битума была изучена методом люминесцентной микроскопии. Показано, что при использовании в качестве модификаторов смеси полимеров с соотношением СБС : ПЭВД, равным 2 : 1 и 5 : 1, вяжущие характеризуются удовлетворительной дисперсностью и распределением полимера в объеме битума.

Ключевые слова: нефтяной битум, полимерно-битумное вяжущее, полиэтилен высокого давления, термоэластопласт, пенетрация, интервал пластичности, люминесцентная микроскопия.

Для цитирования: Степанович Ю. А., Шрубок А. О. Влияние добавок полиэтилена высокого давления на структуру и свойства СБС-модифицированных битумов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С 49–55.

Yu. A. Stepanovich, A. O. Shrubok

Belarusian State Technological University

**INFLUENCE OF POLYETHYLENE ADDITIVES ON THE STRUCTURE
AND PROPERTIES SBS-MODIFIED BITUMENS**

In this paper, polymer mixtures containing SBS-thermoplastic elastomer and low density polyethylene are offered as modifiers for petroleum bitumens. The purpose of the work was to determination the optimal ratio of the components of the combined modifier to obtain stable polymer-bitumen binders with improved performance. Polymer-bitumen binders with the content of SBS-thermoplastic elastomer 0–6% wt. and low density polyethylene 0–6% wt. were studied. Softening temperature, penetration, brittle point temperature, plasticity interval were determined. For polymer-bitumen binders an increase in the concentration of polyethylene in the polymer mixture, an increase in the brittle temperature and a decrease in the plasticity interval and a needle penetration depth. The concentration of polyethylene in a mixture with copolymers of styrene and butadiene should not exceed 50%. To obtain high-quality binders the use of a combined modifier leads to a decrease in penetration by 25% and an increase in the plasticity range by 15% compared to unmodified bitumen. Dispersion and uniformity of distribution of the combined modifier in the volume of bitumen was studied by luminescent microscopy. It has been shown that when using a mixture of polymers with a ratio of SBS : LDPE equal to 2 : 1 and 5 : 1 as modifiers polymer-modified bitumen is characterized by satisfactory dispersion and distribution of the polymer in the volume of bitumen.

Key words: petroleum bitumen, polymer-bitumen binder, petroleum polymer resins, penetration, softening temperature, thermoplastic elastomer, strength characteristics.

For citation: Stepanovich Yu. A., Shrubok A. O. Influence of polyethylene additives on the structure and properties SBS-modified bitumens. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 49–55 (In Russian).

Введение. Нефтяные битумы, получаемые из остатков первичной переработки нефти, благодаря хорошей адгезии к различным материалам, пластичным свойствам и влагостойкости находят широкое применение в различных областях строительства и промышленности. Большая часть от всех производимых битумов используется в дорожном строительстве в качестве вяжущих материалов. Помимо дорожного строительства, битумы и материалы на их основе могут применяться непосредственно в качестве изоляционных покрытий или как пропиточный компонент для рулонных кровельных материалов. Недостатки классических битумов связаны с их недолговечностью в условиях возрастающих нагрузок или большого перепада температур [1, 2].

Все большее распространение на рынке строительных материалов получают вяжущие на основе нефтяных битумов, модифицированных полимерными добавками. Введение в битум даже небольшого количества полимерного компонента способствует улучшению его термопластичных свойств, износостойкости при низких температурах, увеличению срока службы покрытия. Распределяясь в среде битума, полимерные компоненты образуют пространственную сетку, обеспечивающую ему эластичные свойства, которыми классические битумы не обладают [3].

Наиболее распространенными и эффективными являются полимерно-битумные вяжущие (ПБВ), модифицированные стирол-бутадиен-стирольными термоэластопластами (СБС). СБС-модифицированные битумы проявляют эластичные свойства в широком интервале температур, что позволяет увеличить срок службы дорожного покрытия в 2 раза [1]. К основным недостаткам таких полимерных модификаторов относят их высокую стоимость и необходимость применения дорогостоящих высокоэффективных перемешивающих устройств для равномерного распределения полимера в объеме битума и получения однородного и стабильного ПБВ, что в итоге приводит к удорожанию готового вяжущего. Так, добавка всего 5% СБС в нефтяной битум повышает его себестоимость в 2 раза [4]. Несмотря на высокую стоимость СБС-модифицированных материалов, значительный экономический эффект может быть достигнут за счет увеличения срока эксплуатации асфальтобетонного покрытия на их основе.

Рост объемов потребления полимерно-битумных вяжущих и областей их применения обуславливает актуальность исследований по снижению стоимости ПБВ за счет улучшения их составов, применения более дешевых полимерных модификаторов и совершенствования тех-

нологии получения ПБВ. По своим характеристикам полимерно-битумные вяжущие должны соответствовать современной нормативно-технической документации. Поскольку требования к покрытиям постоянно ужесточаются, разрабатываются новые полимерные компоненты, используемые при модификации битумов, то требования, предъявляемые к ПБВ, также изменяются. Всего лишь пять лет назад стандарт Республики Беларусь на модифицированные дорожные битумы предусматривал выпуск исключительно СБС-модифицированных битумов, а уже в 2020 г. вступил в действие стандарт СТБ 1220, допускающий использование, помимо СБС-термоэластопластов, других полимеров (резиновой крошки, сополимеров этилена и винилацетата, полиолефинов, полимеров вторичного происхождения и др.) [5, 6].

Для получения гидроизоляционных материалов и кровельных покрытий большой интерес представляют полимерно-битумные вяжущие с добавлением полиолефиновых термопластов – полиэтилена, атактического полипропилена и т. д. [6]. Главными достоинствами полиолефинов являются их термопластичные свойства, хорошая растворимость в маслах битума и низкая себестоимость, что дает возможность рассматривать их в качестве эффективных полимерных модификаторов нефтяных битумов. Однако ввиду отсутствия в структуре полиолефинов функциональных групп, которые могли бы химически взаимодействовать с компонентами битума, перспективным направлением является использование химически модифицированных полиолефинов (окисленных, сульфированных, амидированных) или комбинирование полиолефинов с другими модификаторами полимерно-битумных вяжущих [7].

В связи с вышеизложенным представляется интерес работы, направленные на снижение себестоимости ПБВ за счет использования более дешевых полимерных модификаторов, содержащих два и более компонентов.

Основным фактором при разработке комбинированных модификаторов является совместимость полимерных компонентов между собой и с компонентами битума. В работах [8, 9] показано, что полиэтилен хорошо зарекомендовал себя в качестве компонента кровельных битумных материалов, поэтому частичная замена СБС-термоэластопласта на полиэтилен при модификации битума представляет интерес с научной и практической точек зрения.

Цель работы заключалась в установлении оптимального соотношения компонентов комбинированного модификатора на основе стирол-бутадиен-стирольного термоэластопласта (СБС) и полиэтилена высокого давления (ПЭВД)

для получения стабильных полимерно-битумных вяжущих с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Основная часть. В качестве объектов исследования были изучены полимерно-битумные вяжущие, получаемые модификацией дорожного битума марки БНД 70/100 (табл. 1), как наиболее распространенного и рекомендованного к использованию в климатических условиях Республики Беларусь. Комбинированный модификатор включал в себя два компонента: термоэластопласт СБС СН1301-1НЕ, свойства которого представлены в табл. 2, и полиэтилен высокого давления марки ПЭ 102-10К, свойства которого описаны в табл. 3.

Таблица 1
Физико-химические характеристики
исходного битума

Показатель	Значение
Глубина проникания иглы при 25°C, ×0,1 мм	95
Температура размягчения по методу кольца и шара (КиШ), °C	44
Температура хрупкости, °C	-16
Температура вспышки, °C, не ниже	200
Устойчивость к термоокислительному старению: изменение массы, г	2,5
изменение температуры размягчения после прогрева, °C	11
остаточная пенетрации, %	33,68
Индекс пенетрации	-1,27
Групповой состав, мас. %:	
асфальтены	9,8
масла	74,16
смолы	16,04

В предыдущих работах [10, 11] установлено, что количество вводимого СБС в битум не должно превышать 6% от массы готового ПБВ. В случае низких количеств полимерного модификатора в нефтяном битуме не обеспечиваются необходимые эксплуатационные характеристики вяжущего, а в случае больших количеств (более 6%) получение стабильного вяжущего затруднено и экономически нецелесообразно, так как при увеличении концентрации вводимой добавки растет себестоимость готового ПБВ. В связи с этим важной задачей является оптимизация компонентного состава ПБВ. Для решения поставленной задачи был составлен план полнофакторного эксперимента, который заключался в варьировании количества полимерных компонентов при следующих условиях: содержание СБС от 0 до 6 мас. %, ПЭВД – от 0 до 6 мас. %, интервал варьирования – 1 мас. %.

Таблица 2
Характеристика термоэластопласта
СБС СН1301-1НЕ

Показатель	Значение
Содержание стирола, мас. %	31,0
Молекулярная структура	Линейная
Зольность, мас. %	0,2
Твердость (Шор А), 5 с	68
Прочность при растяжении, МПа	14
Модуль упругости при 300%, МПа	2
Показатель текучести расплава (200°C, нагрузка 5 кг), г/10 мин	0,5

Таблица 3
Характеристика полиэтилена
высокого давления ПЭ-102-10К

Показатель	Значение
Внешний вид	Гранулы
Размер гранул, мм	2–5
Плотность, г/см ³	0,922
Показатель текучести расплава (200°C, нагрузка 5 кг), г/10 мин	0,25
Прочность при растяжении, МПа	14,7

Полимерные компоненты вводили непосредственно в битум при температуре $180 \pm 5^\circ\text{C}$ и механическом перемешивании со скоростью 1000 об/мин. Схема лабораторной установки для получения полимерно-битумных вяжущих представлена на рис. 1.

Продолжительность приготовления вяжущего определялась экспериментально на основе данных по однородности и растворению гранул полимерных компонентов.

Оценку однородности осуществляли следующим образом: через каждые 30 мин в битум погружали стеклянную палочку и визуально по его течению определяли наличие в нем комков полимеров [12].

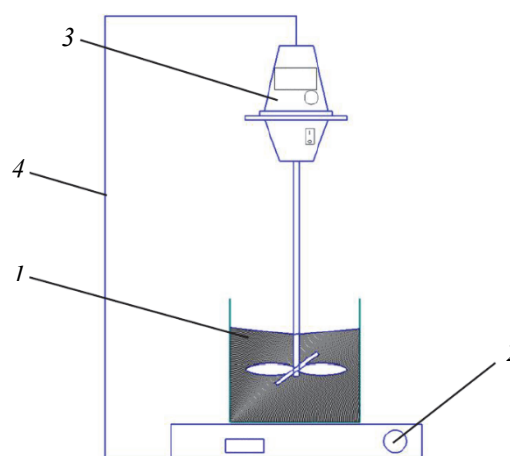


Рис. 1. Схема лабораторной установки:
1 – стакан с битумом; 2 – плитка;
3 – перемешивающее устройство; 4 – штатив

При отсутствии комков битум продолжали перемешивать еще 15 мин. Продолжительность процесса составляла от 135 до 195 мин. Для полученных полимерно-битумных вяжущих определяли температуру размягчения по кольцу и шару, пенетрацию при 25°C, температуру хрупкости по Фраасу, рассчитывали интервал пластичности.

Температуру размягчения оценивали по методу «Кольцо и Шар» в соответствии с СТБ EN 1427, погрешность измерения для немодифицированного битума составила 1,0°C, для полимермодифицированного – 1,5°C [13]. Глубину проникновения иглы (пенетрацию) вяжущих определяли на полуавтоматическом пенетрометре ПН-1 согласно СТБ EN 1426, погрешность измерения пенетрации для битума с пенетрацией до 50×0,1 мм составила 2×0,1 мм, для битума с пенетрацией свыше 50×0,1 мм – 4% от среднего значения [14]. Температуру хрупкости по Фраасу вяжущих определяли на автоматическом приборе АТХ-04 согласно СТБ EN 12593, погрешность измерения температуры хрупкости составила 3°C [15].

Экспериментальные данные, представленные в табл. 4, показывают, что снижение доли СБС-термоэластопласта в комбинированном модификаторе приводит к снижению температуры размягчения готового ПБВ на 10–20%. При этом пенетрация ПБВ снижается по сравнению с СБС-модифицированным битумом и практически не изменяется при уменьшении концентрации термоэластопласта.

Важной характеристикой для полимерно-битумных вяжущих является интервал температур, в котором битум сохраняет свою работоспособность, так называемый интервал пластичности.

Увеличение доли ПЭВД в полимерной смеси приводит к ухудшению низкотемпературных свойств ПБВ. По мере снижения концентрации СБС в полимерном модификаторе температура хрупкости ПБВ повышается на 1–5°C, а температура размягчения снижается на 9–27°C, что

свидетельствует о сужении интервала пластичности. Наиболее узким интервалом пластичности обладает битум, модифицированный комбинированным модификатором с соотношением компонентов СБС : ПЭВД – 1 : 5.

Стоит отметить, что продолжительность перемешивания ПБВ, а следовательно, и затраты на приготовление вяжущего при увеличении доли полиэтилена в битуме возрастают. При содержании ПЭВД от 0 до 50% в полимерной смеси продолжительность процесса не изменяется, а при его содержании 50% и выше временные затраты на получение ПБВ возрастают в 1,2–1,4 раза.

Таким образом, оптимальное содержание ПЭВД в смеси с СБС не должно превышать 50%. Так как полимерно-битумные вяжущие представляют собой коллоидную систему, в которой дисперсной фазой являются асфальтены и частицы полимера, распределенные в дисперсионной среде битума, важным показателем для битумных вяжущих выступает дисперсность этой системы. В процессе приготовления ПБВ необходимо получить дисперсную систему, в которой полимерный компонент будет иметь равномерное распределение в объеме битума – средний размер частиц полимера в объеме битума не должен превышать 10–100 мкм [16]. Самыми надежными методами определения распределения полимера в объеме битума являются микроскопические [17]. В этом случае обычно используется люминесцентная или флуоресцентная микроскопия, которая позволяет «подсветить» частицы полимера при увеличении в отраженном свете [18]. Для образцов полимерно-битумных вяжущих были получены микрофотографии при 10- и 40-кратном увеличении (рис. 2).

Показано, что при введении только одного полиэтиленового модификатора не удается достичь равномерного распределения модификатора, так как в случае использования ПЭВД как модификатора битума частицы слишком крупные и распределены неравномерно.

Таблица 4

Характеристика полимерно-битумных вяжущих

Показатель	Модифицированный битум							
	Б1	Б2	Б3	Б4	Б5	Б6	Б7	Б8
Номер образца	0	0	1	2	3	4	5	6
Содержание СБС, мас. %	0	6	5	4	3	2	1	0
Содержание ПЭ, мас. %	0	6	5	4	3	2	1	0
Продолжительность перемешивания, мин	180	195	195	165	135	135	135	135
Температура размягчения по КиШ, °С	51 ± 1	64 ± 1,5	63 ± 1,5	66 ± 1,5	73 ± 1,5	80 ± 1,5	82 ± 1,5	91 ± 1,5
Пенетрация при 25°C, ×0,1 мм	50 ± 2	38 ± 2	39 ± 2	35 ± 2	43 ± 2	39 ± 2	37 ± 2	45 ± 2
Температура хрупкости по Фраасу, °С	-22,7 ± 3	-15,0 ± 3	-16,0 ± 3	-18,9 ± 3	-18,9 ± 3	-19,8 ± 3	-20,8 ± 3	-19,9 ± 3
Интервал пластичности, °С	73,7	79	79	84,9	91,9	99,8	102,8	110,9

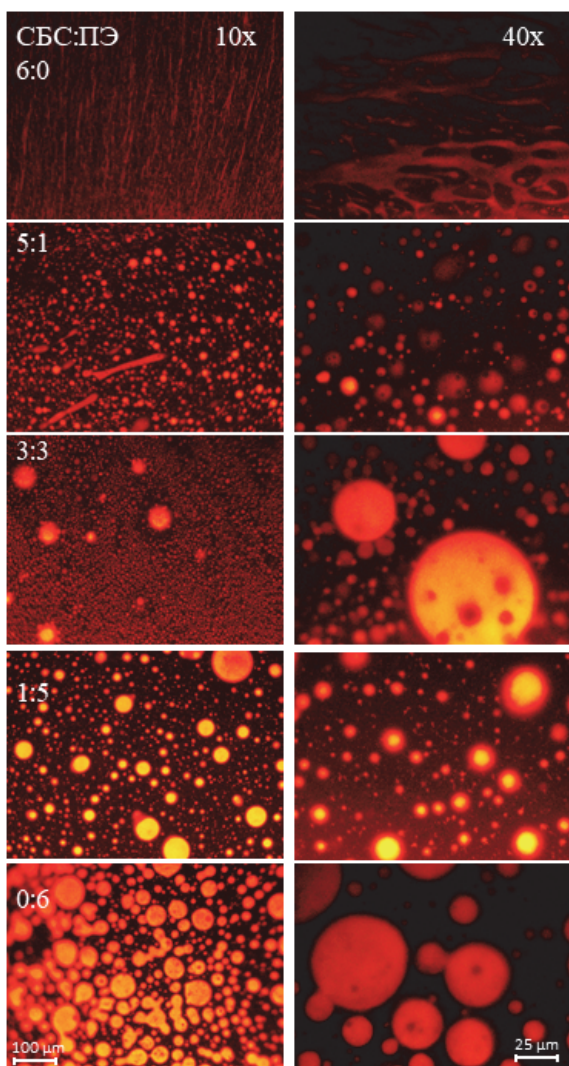


Рис. 2. Микрофотографии полученных вяжущих

При содержании ПЭВД в полимерной смеси до 50% распределение полимера в объеме битума удовлетворительно, а при содержании 50% и выше полиэтилен образует крупные агломераты, которые делают коллоидную структуру ПБВ нестабильной. При соотношении СБС : ПЭВД, равном 5 : 1, наблюдается концен-

трирование частиц сополимера стирола и бутадиена вокруг частиц полиэтилена, а само распределение этих агрегатов в объеме битума равномерно.

По мере снижения доли полиэтилена в комбинированном модификаторе и увеличения доли СБС наблюдается уменьшение среднего размера частиц, что свидетельствует о лучшей совместимости компонентов.

Заключение. Установлено что оптимальными для приготовления полимерно-битумных вяжущих являются составы комбинированного модификатора с соотношениями компонентов СБС : ПЭВД, равными 2 : 1 и 5 : 1. Введение комбинированного модификатора позволяет снизить пенетрацию полимерно-битумного вяжущего на 25% и увеличить его интервал пластичности на 15% по сравнению с немодифицированным битумом.

Несмотря на некоторое снижение интервала пластичности по сравнению с СБС-модифицированным битумом без добавки ПЭВД, данные люминесцентной микроскопии показывают хорошее распределение комбинированного модификатора в объеме битума без дополнительных временных затрат на приготовление полимерно-битумного вяжущего. Введение дополнительного количества полиэтилена приводит к нарушению стабильности системы битум – полимер, а также значительному снижению интервала работоспособности по сравнению с СБС-модифицированным битумом.

Таким образом, в работе показана возможность частичной замены СБС-термоэластопласта в составе модификаторов нефтяных битумов на полиэтилен высокого давления.

Работа выполнена в рамках государственного задания 6.6 «Разработка научно обоснованных технологических приемов регулирования структурно-механических свойств и стабильности битумных вяжущих для дорожного и коммунального строительства» ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма 8.6 «Строительные материалы, конструкции, технологии» (2021–2025 гг.).

Список литературы

1. Гуреев А. А. Нефтяные вяжущие материалы. М.: Недра, 2018. 239 с.
2. Грудников И. Б. Производство нефтяных битумов. М.: Химия, 1983. 192 с.
3. Гохман Л. М. Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон. М.: ЭКОН, 2008. 118 с.
4. Варенько В. А. Опыт применения модифицированных битумов и асфальтобетонов в Республике Беларусь // Вестник ХНАДУ. 2017. Вып. 79. С. 80–88.
5. Битумы модифицированные дорожные: СТБ 1220–2020. Введ. 25.02.2020. Минск: Госстандарт, 2020. 16 с.
6. Kishchynskiy S., Nagaychuk V., Bezuglyi A. Improving Quality and Durability of Bitumen and Asphalt Concrete by Modification Using Recycled Polyethylene Based Polymer Composition // Procedia Engineering. 2016. Vol. 143. P. 119–127. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.06.016.

7. Okhotnikova S. E., GaneevaIgor Y. M., Frolov I. N., Yusupova T. N., Fazylzyanova G. R. Structural characterization and application of bitumen modified by recycled polyethylenes // *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 316. P. 126–138. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.126118.
8. Hong Z. Effect of styrene-butadiene-styrene (SBS) on laboratory properties of low-density polyethylene (LDPE)/ethylene-vinyl acetate (EVA) compound modified asphalt // *Journal of Cleaner Production*. 2022. Vol. 338. P. 282–289.
9. Joohari I. B., Maniam S., Giustozzi F. Influence of compatibilizers on the storage stability of hybrid polymer-modified bitumen with recycled polyethylene // *Plastic Waste for Sustainable Asphalt Roads*, Woodhead Publishing, 2022. P. 215–232.
10. Степанович Ю. А., Шрубко А. О., Юсевич А. И. Оптимизация состава полимерно-битумных вяжущих с использованием методов планирования эксперимента // *Технология органических веществ: материалы 85-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 1–13 февр. 2021 г. Минск, 2021. С. 129–130.*
11. Шрубко А. О., Степанович Ю. А. Принципы создания стабильных полимерно-битумных композиций // *Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Могилев, 22–23 апр. 2021 г. Могилев, 2021. С. 269–270.*
12. Вяжущие полимерно-битумные дорожные на основе блоксополимеров типа стирол-бутадиен-стирол: ГОСТ Р 52056–2003. Введ. 23.05.2003. М.: Стандартинформ, 2007. 13 с.
13. Битум и битумные вяжущие. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару: СТБ EN 1427–2009. Введ. 01.01.2010. Минск: Госстандарт, 2009. 11 с.
14. Битум и битумные вяжущие. Метод определения глубины проникания иглы: СТБ EN 1426–2009. Введ. 01.01.2010. Минск: Госстандарт, 2009. 16 с.
15. Битум и битумные вяжущие. Метод определения температуры хрупкости по Фраасу: СТБ EN 12593–2009. Введ. 25.06.2009. Минск: Госстандарт, 2009. 10 с.
16. Bitumen and bituminous binders. Visualisation of polymer dispersion in polymer modified bitumen: BS EN 13632–2010. Approved 23.04.2010. Brussels: European committee for standardization, 2010. P. 10.
17. Laukkanen O.-V., Hilde S., Winter H. H., Seppälä J. Low-temperature rheological and morphological characterization of SBS modified bitumen // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 44, no. 8. P. 348–359. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.05.160.
18. Mirwald J., Hofko B., Pipintakos G., Blom J., Soenen H. Comparison of microscopic techniques to study the diversity of the bitumen microstructure // *Micron*. 2022. Vol. 159. 15 p.

References

1. Gureev A. A. *Neftyanyye vyazhushchiye materialy* [Petroleum binders]. Moscow, Nedra Publ., 2018. 239 p. (In Russian).
2. Grudnikov I. B. *Proizvodstvo neftyanykh bitumov* [Production of petroleum bitumen]. Moscow, Khimiya Publ., 1983. 192 p. (In Russian).
3. Gokhman L. M. *Bitumy, polimerno-bitumnyye vyazhushchiye, asfal'tobeton, polimerasfal'tobeton* [Bitumen, polymer-bitumen binders, asphalt concrete, polymer asphalt concrete]. Moscow, EKON Publ., 2008. 118 p. (In Russian).
4. Varen'ko V. A. Experience of using modified bitumen and asphalt concrete in the Republic of Belarus. *Vestnik KhNADU* [Bulletin of the Kharkiv National Automobile and Highway University], 2017, no. 79, pp. 80–88 (In Russian).
5. STB 1220-2020. Modified road bitumen. Specifications. Minsk, Gosstandart Publ., 2020. 16 p. (In Russian).
6. Kishchynskyi S., Nagaychuk V., Bezuglyi A. Improving Quality and Durability of Bitumen and Asphalt Concrete by Modification Using Recycled Polyethylene Based Polymer Composition. *Procedia Engineering*, 2016, vol. 143, pp. 119–127. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.06.016.
7. Okhotnikova S. E., GaneevaIgor Y. M., Frolov I. N., Yusupova T. N., Fazylzyanova G. R. Structural characterization and application of bitumen modified by recycled polyethylenes. *Construction and Building Materials*, 2022, vol. 316, pp. 126–138. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.126118.
8. Hong Z. Effect of styrene-butadiene-styrene (SBS) on laboratory properties of low-density polyethylene (LDPE)/ethylene-vinyl acetate (EVA) compound modified asphalt. *Journal of Cleaner Production*, 2022, vol. 338, pp. 282–289.
9. Joohari I. B., Maniam S., Giustozzi F. Influence of compatibilizers on the storage stability of hybrid polymer-modified bitumen with recycled polyethylene. *Plastic Waste for Sustainable Asphalt Roads*, Woodhead Publishing, 2022, pp. 215–232.

10. Stepanovich Yu. A., Shrubok A. O., Yusevich A. I. Optimization of the Composition of Polymer-Bitumen Binders Using Experiment Planning Methods. *Tekhnologiya organicheskikh veshchestv: materialy 85-y nauchno-tekhnicheskoy konferentsii professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov* [Technology of organic substances: materials of the 85th scientific and technical conference of faculty, researchers and graduate students]. Minsk, 2021, pp. 129–130 (In Russian).

11. Shrubok A. O., Stepanovich Yu. A. Principles of creating stable polymer-bitumen compositions. *Materialy, oborudovaniye i resursosberegayushchiye tekhnologii: materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Materials, equipment and resource-saving technologies: materials of the International Scientific and Practical Conference]. Mogilev, 2021, pp. 269–270 (In Russian).

12. GOST R 52056–2003. Polymer-bitumen binders for roads on the basis of block copolymers of styrene-butadiene-styrene type. Specifications. Moscow, Standartinform Publ., 2007. 13 p. (In Russian).

13. STB EN 1427-2009. Bitumen and bituminous binders. Method for determination of softening point by ring and ball. Minsk, Gosstandart Publ., 2010. 11 p. (In Russian).

14. STB EN 1426-2009. Bitumen and bituminous binders. Method for determination of penetration. Minsk, Gosstandart Publ., 2010. 16 p. (In Russian).

15. STB EN 12593-2009. Bitumen and bituminous binders. Method for determination of the Fraass breaking point. Minsk, Gosstandart Publ., 2009. 10 p. (In Russian)

16. BS EN 13632-2010. Bitumen and bituminous binders. Visualisation of polymer dispersion in polymer modified bitumen. Brussels, European committee for standardization, 2010. 10 p.

17. Laukkanen O.-V., Hilde S., Winter H. H., Seppälä J. Low-temperature rheological and morphological characterization of SBS modified bitumen. *Construction and Building Materials*, 2018, vol. 44, no. 8, pp. 348–359. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.05.160.

18. Mirwald J., Hofko B., Pipintakos G., Blom J., Soenen H. Comparison of microscopic techniques to study the diversity of the bitumen microstructure. *Micron*, 2022, vol. 159, 15 p.

Информация об авторах

Степанович Юрий Алексеевич – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: yurystepanovich@belstu.by

Шрубок Александра Олеговна – кандидат технических наук, доцент кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shrubok@belstu.by

Information about the authors

Stepanovich Yuriy Alekseevich – PhD student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yurystepanovich@belstu.by

Shrubok Aleksandra Olegovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shrubok@belstu.by

Поступила 08.04.2022

УДК 691.57

Е. В. Лукаш, Н. М. Шалухо, В. С. Качурина
Белорусский государственный технологический университет
**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БЕЗВОДНОГО
МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ**

В работе рассмотрены способы производства безводного метасиликата натрия, определены основные этапы его получения: первый – синтез кремнезема путем взаимодействия серной кислоты и жидкого стекла; второй – щелочная обработка осажденного кремнезема раствором гидроксида натрия; третий – кристаллизация безводного метасиликата натрия. Отмечается преимущество производства безводных метасиликатов щелочных металлов по сравнению с девяти- и пятиводными метасиликатами за счет достижения лучших эксплуатационных свойств, таких как высокое содержание основного вещества, более низкая гигроскопичность и время растворения.

Установлены оптимальные параметры переработки жидкого стекла на безводный метасиликат натрия путем сернокислотного осаждения кремнезема и его последующей щелочной обработки:

– сернокислотное осаждение кремнезема: соотношение жидкое стекло : серная кислота – 1 : 2; концентрация серной кислоты – 50%; температура процесса – 20°C; продолжительность – 1,5 ч;

– щелочная обработка: твердожидкое отношение – 1 : 6; концентрация раствора гидроксида натрия – 350 г/л; температура проведения синтеза – $95 \pm 1^\circ\text{C}$; время щелочной обработки – 90 мин.

Изучены основные потребительские свойства синтезированного безводного метасиликата натрия, в частности гигроскопичность и время растворения. Проведен сравнительный анализ вышеуказанных свойств метасиликатов натрия различной степени гидратности. Отмечено влияние формы частиц на основные потребительские свойства продукта.

Ключевые слова: метасиликат натрия, щелочной раствор, жидкое стекло, серная кислота, кремнезем.

Для цитирования: Лукаш Е. В., Шалухо Н. М., Качурина В. С. Получение и исследование свойств безводного метасиликата натрия // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 56–63.

E. V. Lukash, N. M. Shalukho, V. S. Kachurina
Belarusian State Technological University
**OBTAINING AND INVESTIGATION OF PROPERTIES
ANHYDROUS SODIUM METASILICATE**

The paper considers the existing methods for the production of anhydrous sodium metasilicate, identifies the main stages of its production: the first is the synthesis of silica by the interaction of sulfuric acid and liquid glass; the second is alkaline treatment of precipitated silica with sodium hydroxide solution; the third is the crystallization of anhydrous sodium metasilicate. The advantage of the production of anhydrous alkali metal metasilicates in comparison with nine- and five-water metasilicates is noted due to the achievement of better performance properties, such as a high content of the main substance, lower hygroscopicity and dissolution time. The optimal parameters for the processing of liquid glass into anhydrous sodium metasilicate by sulfuric acid precipitation of silica and its subsequent alkaline treatment have been established:

– sulfuric acid precipitation of silica: the ratio of water glass : sulfuric acid – 1 : 2; sulfuric acid concentration – 50%; process temperature – 20°C; duration – 1.5 hours;

– alkaline treatment: solid-liquid ratio – 1 : 6; concentration of sodium hydroxide solution – 350 g/l; synthesis temperature – $95 \pm 1^\circ\text{C}$; alkaline treatment time – 90 min.

The main consumer properties of the synthesized anhydrous sodium metasilicate, in particular, hygroscopicity and dissolution time, have been studied. A comparative analysis of the above properties of sodium metasilicates of various degrees of hydration has been carried out. A significant influence of the particle shape on the main consumer properties is noted.

Key words: sodium metasilicate, alkaline solution, water glass, sulfuric acid, silica.

For citation: Lukash E. V., Shalukho N. M., Kachurina V. S. Obtaining and investigation of properties anhydrous sodium metasilicate. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 56–63 (In Russian).

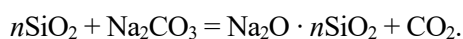
Введение. Метасиликаты щелочных металлов находят широкое применение в различных отраслях промышленности: в производстве жаростойких и кислотоупорных бетонов, как наполнитель в облегченных цементных растворах для цементирования буровых скважин, добавки в моющие средства и мыло, компонент жаростойких красок и др. В Республике Беларусь водорастворимые метасиликаты натрия (девяти- и пятиводные) преимущественно используются в текстильной промышленности на РУПТП «Оршанский льнокомбинат» как текстильно-вспомогательные вещества.

Основными производителями метасиликатов щелочных металлов различной степени гидратности в Республике Беларусь являются ОАО «Домановский производственно-торговый комбинат» (аг. Доманово), а также ЧПУП «Белхимос» (г. Лепель). Безводные метасиликаты щелочных металлов в республике не производятся, а потребность в них покрывается за счет импорта в основном из Китая и Бельгии. Промышленное производство осуществляется в России, Армении, Бельгии, Китае. Кристаллические метасиликаты промышленного производства относятся к кристаллогидратам: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (безводный), $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (пятиводный) и $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (девятиводный).

Несмотря на более высокую стоимость безводных метасиликатов щелочных металлов по сравнению с водорастворимыми формами, их применение является экономически целесообразным, поскольку обеспечивает более низкую дозировку в составе композиционных материалов за счет высокого содержания основного вещества, а также более низкие затраты на транспортировку, лучшие эксплуатационные свойства, в частности гигроскопичность и время растворения.

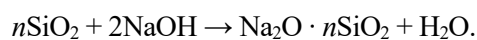
Сведения по получению безводных метасиликатов щелочных металлов в доступной литературе ограничены. Проведенный анализ литературных и патентных источников по способам получения безводных метасиликатов щелочных металлов позволил выделить два основных способа [1–14]: «сухой» способ, основанный на высокотемпературном взаимодействии кремнезема с карбонатом или сульфатом натрия; «мокрый» способ, заключающийся в растворении кремнезема в растворе каустической соды при атмосферном давлении и температурах ниже температуры кипения раствора щелочи.

При «сухом» способе подвергают сплавлению кремнеземсодержащие породы (например, кварцевый песок) и кальцинированную соду или сульфат натрия при температуре 1000–1200°C:



Такой способ является достаточно энергоемким.

При «мокроем» способе в результате взаимодействия аморфного кремнезема с раствором гидроксида натрия образуется водный раствор метасиликата натрия по реакции



Полученный раствор подвергают фильтрации и выпариванию.

Известны способы получения кристаллогидратов метасиликата натрия из различного нетрадиционного кремнеземсодержащего сырья (кремнеземсодержащие аморфные породы осадочного происхождения: опока, трепелы, диатомиты) [2, 13]. Из указанного кремнеземсодержащего сырья можно получить низкомолекулярные растворы силиката натрия, из которых могут быть в последующем выделены кристаллы девяти- и пятиводного метасиликата натрия. Однако в большинстве случаев использование горных пород ввиду наличия в их составе примесей, снижающих выход готового продукта, не получило широкого распространения.

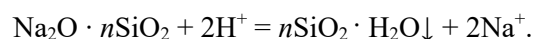
Получение безводной соли путем нагревания кристаллогидратов при температуре 100–300°C сопровождается определенными технологическими трудностями (налипание материала на стенки аппарата) и требует контроля колебаний температуры.

Целью настоящей работы является получение безводного метасиликата натрия путем сернокислотного осаждения кремнезема из жидкого стекла с его последующей щелочной обработкой и исследование свойств готового продукта.

Основная часть. Поисковые исследования по определению оптимальных режимов получения безводного метасиликата натрия были условно разделены на следующие этапы: первый – синтез кремнезема путем взаимодействия серной кислоты и жидкого стекла; второй – щелочная обработка осажденного кремнезема раствором гидроксида натрия; третий – кристаллизация безводного метасиликата натрия [1, 2].

Разработка режима сернокислотного осаждения кремнезема. Сернокислотный синтез осажденного SiO_2 предусматривает следующие стадии: осаждение кремнезема в лабораторном реакторе; фильтрация и промывка полученного продукта; сушка.

Взаимодействие кислот с раствором силиката натрия сводится к реакции [12, 14]



Известно, что в зависимости от способности аниона сорбироваться на поверхности кремнезема полная или частичная нейтрализация жидкого стекла кислотой визуально может давать различные результаты: выпадение объемного аморфного осадка (коагуляция), образование

студнеобразной массы (гелеобразование), помутнение раствора (образование золя) [14]. Чем выше концентрация и температура силикатного раствора, тем вероятней выпадение осадка кремнезема или гелеобразование.

На первом этапе исследований необходимо было установить влияние основных технологических параметров на выход, состав и качество целевого продукта.

Для проведения эксперимента в качестве исходных сырьевых материалов были использованы натриевое жидкое стекло с силикатным модулем $n = 3,1$ производства ОАО «Домановский производственно-торговый комбинат» (аг. Доманово) и серная кислота квалификации «хч». Натриевое жидкое стекло представляет собой водный щелочной раствор силикатов $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$, в которых анионная часть представлена в виде поликремниевых кислот различной полимерности [12]. Применение жидких стекол с силикатным модулем более 4 нецелесообразно, поскольку они труднорастворимы в воде либо не образуют с ней устойчивых систем. При дальнейшем повышении концентрации силикатные растворы последовательно проходят состояния малоподвижных жидкостей, желеобразных масс и хрупкого стекловидного тела [12].

С целью определения оптимальных условий осаждения кремнезема из жидкого стекла изучены следующие параметры: концентрация осадителя – серной кислоты, температура и продолжительность проведения процесса.

В промышленности кремнезем получают смешиванием силикатных растворов с избытком кислоты, промывкой и сушкой полученного продукта [14].

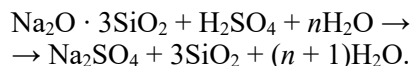
В лабораторный реактор подавалось жидкое стекло и серная кислота (в различном диапазоне концентраций) в соотношении 1 : 2 частей по массе при постоянном перемешивании (450 об^{-1}). Соотношение жидкое стекло : $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$ (частей по массе) при различных концентрациях серной кислоты представлено в табл. 1. Стехиометрическое соотношение жидкое стекло : $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$ составляет 1,0 : 0,4.

Таблица 1
Зависимость соотношения жидкое стекло : $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$ от концентрации серной кислоты

Концентрация серной кислоты, мас. %	Соотношение жидкое стекло : $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$
30	1 : 0,20
40	1 : 0,29
50	1 : 0,39
60	1 : 0,50
70	1 : 0,62

Полученный гель SiO_2 отфильтровывался и промывался водой от осадка Na_2SO_4 , после чего высушивался в сушильном лабораторном шкафу при температуре $105 \pm 5^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Сернокислотное осаждение SiO_2 осуществляется по реакции



Однако в химии растворимого и жидкого стекла результат взаимодействия трудно, а иногда невозможно свести к ряду химических реакций. Это обусловлено сложным полимерным составом щелочного раствора силикатов, неизвестным характером полимерных превращений в ходе взаимодействия, аморфным состоянием продуктов реакции [12]. Результат взаимодействия реагентов будет зависеть от ряда факторов: концентрации, интенсивности перемешивания реагентов, температуры проведения процесса и т. д.

В связи с вышеизложенным на первом этапе работы было исследовано влияние концентрации серной кислоты (в диапазоне от 30 до 70 мас. %) на выход SiO_2 (рис. 1). За 100% принимали выход SiO_2 по стехиометрическому расчету.

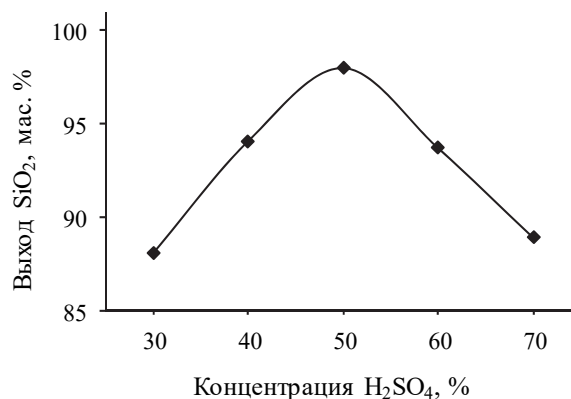


Рис. 1. Зависимость выхода SiO_2 от концентрации серной кислоты

Установлено, что в зависимости от изменения концентрации серной кислоты выход кремнезема составил 88,1–98,0%.

Наибольший выход продукта получен при концентрации серной кислоты 50%, что объясняется ее большей реакционной способностью по сравнению с более высококонцентрированной кислотой и влияет на полноту протекания реакции. При концентрации кислоты менее 50% степень извлечения SiO_2 снижается, что, вероятно, связано с неполнотой протекания процесса сернокислотного взаимодействия.

Изучение влияния температуры процесса на осаждение SiO_2 проводилось при следующих параметрах: температура – $20\text{--}50^\circ\text{C}$; концентрация

серной кислоты – 50%; продолжительность процесса – 90 мин (рис. 2).

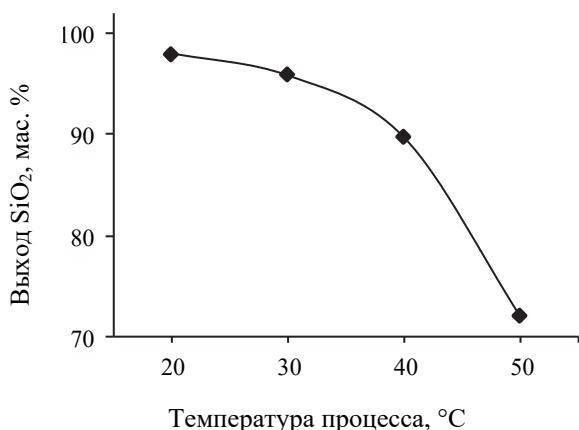


Рис. 2. Влияние температуры осаждаемой суспензии на выход целевого продукта

Установлено, что с увеличением температуры процесса выход продукта уменьшается с 98 до 72%. Это может быть связано с обратным частичным растворением наиболее мелкодисперсной части осадка. Оптимальной температурой является 20°C, при которой выход SiO₂ в осадок составляет 98%.

Изучение влияния продолжительности процесса осаждения на выход SiO₂ проводилось при следующих технологических параметрах: температура – 20°C; концентрация осадителя – 50%. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние продолжительности процесса осаждения на выход SiO₂

Продолжительность процесса осаждения, ч	Выход SiO ₂ , мас. %
1,0	89,3
1,5	98,0
2,0	96,5

Увеличение продолжительности процесса осаждения от 1 до 1,5 ч приводит к повышению выхода кремнезема от 89,3 до 98,0%, что свидетельствует о полноте протекания реакции сернокислотного разложения силикатного раствора.

Дальнейшее увеличение длительности процесса осаждения до 2 ч приводит к некоторому снижению выхода SiO₂ (с 98,0 до 96,5%), что может быть связано с обратным растворением мелкодисперсной части осадка.

Оптимальной продолжительностью процесса можно считать 1,5 ч.

Таким образом, сернокислотное осаждение кремнезема целесообразно осуществлять при

следующих технологических параметрах: соотношение жидкое стекло : серная кислота – 1 : 2; концентрация серной кислоты – 50%; температура процесса – 20°C; продолжительность – 1,5 ч.

Проведенный рентгенофазовый анализ образцов осажженного кремнезема подтвердил аморфную структуру полученного продукта, что предопределяет его быстрое взаимодействие с раствором гидроксида натрия с образованием геля метасиликата натрия.

Щелочная обработка кремнезема раствором гидроксида натрия. Щелочная обработка кремнезема является основным процессом в гидротермальном синтезе силикатов натрия [3]. Кинетика процесса щелочной обработки подчиняется сложным закономерностям и зависит от многих факторов, характер изменения которых интерпретировать однозначно не представляется возможным.

При исследовании оптимальных условий щелочной обработки изучены следующие параметры: концентрация раствора NaOH, соотношение SiO₂ : щелочной раствор и температура проведения процесса.

Щелочная обработка кремнезема раствором гидроксида натрия осуществлялась в реакторе на водяной бане при температуре 95 ± 1°C в течение 90 мин. Полученный раствор метасиликата натрия упаривали до сиропообразного состояния, после чего гель метасиликата высушивался в сушильном шкафу при температуре 105 ± 5°C. Из литературных данных [3, 13, 15, 16] известно, что удаление кристаллогидратной влаги из метасиликатов натрия различной степени гидратности начинается уже при температуре 100°C.

На первом этапе исследования определяли влияние соотношения твердой и жидкой (щелочной раствор) фаз на выход метасиликата натрия (табл. 3). За 100% принимали выход метасиликата натрия по стехиометрическому расчету. Стехиометрическое соотношение SiO₂ : NaOH (частей по массе на сухое вещество) составило 0,75 : 1,0.

Анализ литературных и патентных источников [3–10] показал, что концентрация раствора NaOH может находиться в диапазоне 100–400 г/л; соотношение SiO₂ : щелочной раствор – 1 : 2–1 : 8; температура проведения синтеза – 85–100°C.

При проведении эксперимента использовали как высушенный порошкообразный аморфный SiO₂, так и гель кремнезема с влажностью 65%, образующийся в процессе синтеза. Температура процесса щелочной обработки составляла 95 ± 1°C, время синтеза – 90 мин,

концентрация щелочного раствора – 300 г/л. Установлено, что при концентрации щелочного раствора 300 г/л наибольший выход целевого продукта был получен при отношении SiO_2 : щелочной раствор, равном 1 : 6 – 91,20% (при использовании порошкообразного аморфного SiO_2) и 87,5% (при использовании геля кремнезема).

Таблица 3
Зависимость выхода метасиликата натрия от соотношения твердой и жидкой фаз

Отношение SiO_2 : щелочной раствор	Отношение SiO_2 : NaOH (частей по массе на сухое вещество)	Форма	Выход метасиликата натрия, мас. %
1:1	0,75 : 0,19	Порошок	Агломерация
		Гель	
1:2	0,75 : 0,37	Порошок	55,6
		Гель	
1:3	0,75 : 0,55	Порошок	61,7
		Гель	58,8
1:4	0,75 : 0,74	Порошок	71,8
		Гель	69,8
1:5	0,75 : 0,93	Порошок	73,1
		Гель	71,9
1:6	0,75 : 1,11	Порошок	91,2
		Гель	87,5
1:7	0,75 : 1,32	Порошок	Избыток NaOH
		Гель	Избыток NaOH

При отношении SiO_2 : щелочной раствор 1 : 7 выход метасиликата натрия составил более 100%, что свидетельствует об избытке щелочи в целевом продукте. Следовательно, получение низкомолекулярных растворов (менее 0,6) нежелательно, поскольку приводит к тому, что выделяемый кристаллогидрат содержит избыточное количество щелочи и требует его дополнительной очистки. На следующем этапе работы варьировали концентрацией раствора NaOH в диапазоне 100–400 г/л (табл. 4).

Установлено, что наибольший выход метасиликата натрия (98,83%) получен при концентрации раствора NaOH 350 г/л, что объясняется полной протекания реакции. При концентрации NaOH более 350 г/л в целевом продукте появляется избыток щелочи.

Анализ литературных данных [1–14] показал, что температура процесса щелочной обработки может варьироваться от 85 до 100°C. Установлено, что при температуре 85°C выход целевого продукта снижается до 94%. Это, вероятно, связано с неполной протекания процесса. При температуре выше 95°C выход безводного метасиликата натрия существенно не изменяет-

ся, поэтому за оптимальную температуру процесса щелочной обработки принята $95 \pm 1^\circ\text{C}$.

Таблица 4
Зависимость выхода целевого продукта от концентрации щелочного раствора

Концентрация раствора NaOH (жидкой фазы), г/л	Выход метасиликата натрия, мас. %
100	53,51
200	70,61
300	91,20
350	98,83
400	Избыток NaOH

Таким образом, разработаны оптимальные параметры процесса щелочной обработки кремнезема: отношение SiO_2 : щелочной раствор – 1 : 6; концентрация щелочного раствора NaOH – 350 г/л; температура проведения синтеза – $95 \pm 1^\circ\text{C}$; время щелочной обработки – 90 мин. Методом химического анализа установлен вещественный состав полученного продукта, мас. %: Na_2O – 48,22; SiO_2 – 51,46; примеси – остальное, что согласуется с литературными данными [16] и соответствует безводному метасиликату натрия. Основными потребительскими свойствами безводного метасиликата натрия являются гигроскопичность (метасиликаты натрия подвержены слеживанию) и время растворения в воде.

Определение времени растворения осуществлялось при концентрации раствора метасиликата натрия 306,25 г/л (в соответствии с данными по ТУ ВУ 391095455.005-2017 ОАО «Домановский ПТК»). При определении времени растворения установлено, что наиболее высокая скорость растворения наблюдается у девятиводного метасиликата натрия, что обусловлено значительным содержанием кристаллогидратной воды в его составе (табл. 5). Опытный образец безводного метасиликата натрия показал наибольшее время растворения, равное 5,20 мин.

Метасиликаты натрия, являясь водорастворимыми при хранении (даже относительно краткосрочном), под воздействием влаги, содержащейся в определенном количестве в воздухе, растворяются в поверхностном слое. В дальнейшем при изменении температурных условий хранения происходит спонтанная (самопроизвольная) кристаллизация, т. е. выпадение кристаллов указанных солей.

Продукты, обладающие высокой слеживаемостью, при длительном хранении и транспортировке переходят из сыпучего состояния в комкообразное или монолитное, что значительно снижает их потребительские свойства [17]. Поэтому на следующем этапе исследований необходимо было изучить гигроскопичность полученного продукта.

Таблица 5

Основные потребительские свойства метасиликатов натрия различной степени гидратности

Наименование вещества	Форма	Время растворения, мин	Гигроскопичность, мас. %
Безводный метасиликат натрия (Бельгия)	Гранулы	4,30	2,96
Безводный метасиликат натрия (опытный образец)	Порошок	5,20	4,21
Пятиводный метасиликат натрия ЧПУП «БелХимос»	Порошок	5,10	6,09
Девятиводный метасиликат ОАО «Домановский ПТК»	Порошок	3,00	7,33

Гигроскопичность образцов метасиликатов натрия различной степени гидратности определялась после их нахождения в воздушно-сухих условиях в течение 30 сут. Результаты испытаний представлены в табл. 5.

Установлено, что наибольшей гигроскопичностью (7,33%) обладает девятиводный метасиликат натрия, наименьшей (2,96%) – безводный гранулированный метасиликат натрия, что обусловлено меньшей поверхностью контакта зерен с воздухом, т. е. округлой формой гранул. Показатель гигроскопичности опытного образца в 1,7 раза меньше по сравнению с девятиводным метасиликатом натрия, однако в 1,4 раза больше по сравнению с гранулированным безводным метасиликатом.

Проблема разработки способов снижения слеживаемости метасиликатов натрия является весьма актуальной, поскольку повышенная гигроскопичность затрудняет их использование у потребителей.

Склонность метасиликатов щелочных металлов к слеживанию является одним из основных показателей, определяющих возможность их применения. Таким образом, сохранение эксплуатационных характеристик при транспортировании и хранении является актуальной задачей.

Закключение. В работе проведен анализ способов получения безводного метасиликата натрия. Изучены основные потребительские свойства метасиликатов натрия различной степени гидратности: гигроскопичность и время растворения. Установлено влияние формы частиц на основные потребительские свойства метасиликата натрия.

Определены оптимальные параметры процесса сернокислотного осаждения кремнезема и последующей его щелочной обработки. Разработана технология получения безводного метасиликата натрия, что позволит обеспечить импортозамещение.

Список литературы

1. Качурина В. С., Лукаш Е. В. Получение безводного метасиликата натрия // 72-я научно-техническая конференция учащихся, студентов и магистрантов: в 2 ч. Минск, 12–23 апр. 2021 г. Минск: БГТУ, 2021. Ч. 2. С. 207.
2. Качурина В. С., Лукаш Е. В. Переработка жидкого стекла на безводный метасиликат натрия // Химическая технология и биотехнология в XXI веке: XXV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых. Шимкент, 23–26 нояб. 2021 г. Шимкент, 2021. С. 78–79.
3. Выбор оптимальных условий термической обработки диатомита Инзенского месторождения Ульяновской области для синтеза кристаллических силикатов натрия / Е. Н. Филиппович [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 5. С. 83–86.
4. Способ получения безводного гранулированного метасиликата натрия: пат. 586123 СССР, МПК С01В 33/32; заявл. 01.07.1976; опубл. 30.12.1977.
5. Способ получения метасиликата натрия: пат. 16118660 СССР, МПК С01В 33/32; заявл. 21.07.1988; опубл. 07.12.1990.
6. Способ получения метасиликата натрия: пат. 164584 СССР, МПК С01В; № 846690/29-14; заявл. 01.07.1963; опубл. 10.10.1964.
7. Способ получения метасиликата натрия: пат. 434060 СССР, МПК С01В; № 1685381/23-26; заявл. 20.07.1971; опубл. 05.03.1974.
8. Способ получения метасиликата натрия: пат. 103754890 Китай, МПК С01В 033/32; № 0691724; заявл. 17.12.2013; опубл. 30.04.2014.
9. Способ получения безводного метасиликата и элементарной серы из шлака обработанного сернокислотного обожженного: пат. 102092733 Китай, МПК В09В–003/00; № 0569126; заявл. 01.12.2010; опубл. 15.06.2011.
10. Способ получения безводного метасиликата натрия: пат. 105197948 Китай, МПК С01В 33/32(2006.01); № 201510566249.3; заявл. 08.09.2015; опубл. 30.12.2015.
11. Способ получения метасиликата натрия: пат. 20120111 Армения, МПК С01В 33/00; № 2799; заявл. 24.07.2012; опубл. 29.01.2014.

12. Жидкое стекло. Получение, состав, структура и свойства: метод. указания к выполнению лабораторной работы / сост. Н. В. Шальнева, О. В. Агейкина; Тюменский индустриальный университет. 1-е изд. Тюмень: Издательский центр БИК: ТИУ, 2016. 36 с.

13. Способ получения кристаллогидратов метасиликата натрия пятиводных, шестиводных, девятиводных: пат. RU 2473465 C01B 33/32 / B01J 2/00; заявл. 08.12.2010, опубл. 27.01.2013.

14. Брыков А. С. Химия силикатных и кремнеземсодержащих вяжущих материалов: учеб. пособие. СПб.: СПбГТИ, 2011. 147 с.

15. Филиппович Е. Н. Технология кристаллогидратов метасиликата натрия из диатомита Инзенского месторождения: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. ФГБОУ ВПО «КНИТУ». Казань, 2011. 19 с.

16. Метасиликат натрия девятиводный: ТУ 2145-035-05761270-2002. Новосибирск: ЗАО «СоюзХимПром», 2002. 7 с.

17. Хамский Е. В. Кристаллизация в химической промышленности. М.: Химия, 1979. 344 с.

References

1. Kachurina V. S., Lukash E. V. Obtaining anhydrous sodium metasilicate. *72-ya nauchno-tekhnicheskaya konferentsia uchaschchikhsya, studentov i magistrantov* [72nd scientific and technical conference of pupils, students and undergraduates]. Minsk, 2021. P. 207 (In Russian).

2. Kachurina V. S., Lukash E. V. Processing of liquid glass into anhydrous sodium metasilicate. *Khimi-cheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya v XXI veke: XXV Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya studentov i molodykh uchennykh* [Chemical technology and biotechnology in the XXI century: XXV International Scientific and Practical Conference of Students and Young Scientists]. Shimkent, 2021, pp. 78–79 (In Russian).

3. Filippovich E. N., Khatsrinov A. I., Skvortsov A. V., Suleimanova A. Z. Choice of optimal conditions for heat treatment of diatomite from the Inzensky deposit of the Ulyanovsk region for the synthesis of crystalline sodium silicates. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2010, no. 5, pp. 83–86 (In Russian).

4. Shikhov B. A., Dolkart A. F., Chernyakova N. A., Karpenko V. G. The method of obtaining anhydrous granular sodium metasilicate. Patent USSR 586123, 1977 (In Russian).

5. Afanaseva V. A., Levitin L. Ya. Method for obtaining sodium metasilicate. Patent USSR 16118660, 1990 (In Russian).

6. Melkonyan G. S. Method for obtaining sodium metasilicate. Patent USSR 164584, no. 846690/29-14, 1964 (In Russian).

7. Gogishvili V. G., Politova Yu. V., Urushadze V. V., Amirkhanova N. G. Method for obtaining sodium metasilicate. Patent USSR 434060, no. 1685381/23-26, 1974 (In Russian).

8. Venkin Y. Method for obtaining sodium metasilicate. Patent China 103754890, no. 0691724, 2014 (In Russian).

9. Xia H. Method for obtaining anhydrous metasilicate and elemental sulfur from processed sulfuric acid burnt slag. Patent China 102092733, no. 0569126, 2011 (In Russian).

10. Jingwei V., Beibei Ch. Method of obtaining anhydrous sodium metasilicate. Patent China 105197948, no. 201510566249.3, 2015 (In Russian).

11. Sagarunyan S., Gasparyan V. Method for obtaining sodium metasilicate. Patent Armenia 20120111, no. 2799, 2014 (In Russian).

12. *Zhidkoye steklo. Polucheniye, sostav, struktura i svoystva* [Liquid glass. Obtaining, composition, structure and properties: guidelines for laboratory work] / ed. by N. V. Shalneva, O. V. Ageikin; Tyumen', Izdatel'skiy tsentr BIK: TIU Publ., 2016. 36 p. (In Russian).

13. Maryin S. A. Method of obtaining crystal hydrates of sodium metasilicate pentahydrate, six-water, nine-water. Patent RU2473465, 2013 (In Russian).

14. Brykov A. S. *Khimiya silikatnykh i kremnezemsoderzhashchikh vyazhushchikh materialov* [Chemistry of silicate and silica-containing binders]. St. Petersburg, SPbGTI Publ., 2011. 147 p. (In Russian).

15. Filippovich Ye. N. *Tekhnologiya kristallogidrata metasilikata natriya iz diatomita Inzenskogo mestorozhdeniya. Avtoreferat dissertatsii kandidata tekhnicheskikh nauk* [Technology of crystalline hydrates of sodium metasilicate from diatomite of the Inzensky deposit. Abstract of thesis PhD (Engineering)]. Kazan', 2011. 19 p. (In Russian).

16. ТУ 2145-035-05761270-2002. Nine-water sodium metasilicate. Novosibirsk, CJSC "СоюзХимПром" Publ., 2002. 7 p. (In Russian).

17. Khamnskiy E. V. *Kristallizatsiya v khimicheskoy promyshlennosti* [Crystallization in the chemical industry]. Moscow, Khimiya Publ., 1979. 344 p. (In Russian).

Информация об авторах

Лукаш Елена Вацлавовна – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ellukash@belstu.by

Шалухо Наталия Михайловна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shalukho@belstu.by

Качурина Валерия Сергеевна – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: koridorova.as@gmail.com

Information about the authors

Lukash Elena Vatslavovna – 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: ellukash@belstu.by

Shalukho Nataliya Mikhailovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shalukho@belstu.by

Kachurina Valeriya Sergeyevna – Student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: koridorova.as@gmail.com

Поступила 15.05.2022

УДК 666.974:661.25

Н. М. Шалухо¹, Т. В. Булай², Е. В. Лукаш¹, А. В. Южик¹¹Белорусский государственный технологический университет²Гродненский государственный университет имени Я. Купалы**ПОЛУЧЕНИЕ БЕТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕРНОГО КЕКА**

Показана возможность применения серосодержащих отходов, образующихся на ряде нефтехимических и химических предприятий при производстве серной кислоты на стадии фильтрации расплавленной серы. Цель исследования – получение серного бетона на основе серного вяжущего с заменой части технической природной серы на серный кек и определение его физико-механических свойств. Это обеспечит снижение себестоимости серного бетона и решит проблему частичной утилизации отхода. Приведены экспериментальные результаты по получению образцов серного бетона, который представляет собой композиционный материал на основе серного вяжущего и наполнителя. Установлено, что замена природной серы на серный кек (до 35 мас. %) не вызывает ухудшения всего комплекса свойств (прочности на сжатие, плотности, водопоглощения, химической стойкости) по сравнению с контрольными образцами, не содержащими отход. Показатели водопоглощения и химической стойкости образцов серного бетона превосходят таковые для традиционных цементных бетонов. Экспериментальным путем установлен оптимальный состав серного бетона, мас. %: техническая сера – 50; серный кек – 25; песок – 25, обладающий следующими свойствами: прочность на сжатие – 51,3 МПа, водопоглощение – 0,28, химическая стойкость, выраженная через потери массы – 0,23–0,25%.

Ключевые слова: серный кек, техническая природная сера, серный бетон, отход, прочность, водопоглощение, наполнитель, песок, химическая стойкость, плотность.

Для цитирования: Шалухо Н. М., Булай Т. В., Лукаш Е. В., Южик А. В. Получение бетона с использованием серного кека // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 64–71.

N. M. Shalukho¹, T. V. Bulay², E. V. Lukash¹, A. V. Yuzhik¹¹Belarusian State Technological University²Grodno State University named after Ya. Kupala**PRODUCTION OF CONCRETE USING SULFUR CAKE**

The possibility of using sulfur-containing waste generated at a number of oil-chemical and chemical enterprises in the production of sulfuric acid at the stage of filtration of molten sulfur is shown. The purpose of the study is to obtain sulfur concrete based on a sulfur binder with the replacement of part of the technical natural sulfur with sulfur cake and to determine its physical and mechanical properties. This will ensure a reduction in the cost of sulfur concrete and solve the problem of partial waste disposal. Experimental results on obtaining samples of sulfur concrete, which is a composite material based on a sulfur binder and filler, are presented. It was found that the replacement of natural sulfur with sulfur cake (up to 35 wt. %) does not cause deterioration of the entire complex of properties (compressive strength, density, water absorption, chemical resistance) compared to control samples that do not contain waste. Indicators of water absorption and chemical resistance of sulfur concrete samples exceed those for traditional cement concretes. The optimal composition of sulfur concrete, wt. %, has been experimentally determined: technical sulfur – 50; sulfur cake – 25; sand – 25, which has the following properties: compressive strength – 51.3 MPa, water absorption – 0.28, chemical resistance expressed through mass loss – 0.23–0.25%.

Key words: sulfur cake, technical natural sulfur, sulfur concrete, waste, strength, water absorption, filler, sand, chemical resistance, density.

For citation: Shalukho N. M., Bulay T. V., Lukash E. V., Yuzhik A. V. Production of concrete using sulfur cake. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 64–71 (In Russian).

Введение. В настоящее время в Республике Беларусь производство серной кислоты ведется на трех химических предприятиях – ОАО «Гомельский химический завод», ОАО «ГродноАзот»

и ОАО «Нафтан». Для перечисленных предприятий актуальной является проблема утилизации отходов, которые образуются при плавлении и фильтрации серы в плавильных установках,

приемных сборниках и отстойниках. Таким отходом является серный кек [1–4].

Серный кек – отход производства серной кислоты, относящийся к IV классу опасности, характеризуется способностью к самовозгоранию и запрещен к захоронению на полигонах промышленных отходов, что приводит к его накоплению и загрязнению окружающей среды.

Химический состав серного кека из отстойников, мас. %: S – 92,92; Cl – 4,01; Ca – 1,09; K – 0,56; Fe – 0,34; Ba – 0,34; V – 0,24; Cr – 0,15; Ti – 0,11; Ni – 0,07; Mn – 0,06; Sn – 0,01; остальные примеси – 0,1.

Для разработки технологии утилизации серных техногенных отходов важно соотношение серы и углерода, определяющее протекание окислительно-восстановительных процессов в системе. Содержание органических соединений в серном кеке невысокое, а минеральные компоненты – кальцит и сульфаты содержатся в незначительном количестве, что дает возможность использовать его для производства композиционных материалов строительного назначения.

Одним из перспективных направлений по утилизации серного кека является получение на его основе серного бетона [5].

Предприятия строительной отрасли для изготовления бетонных и железобетонных изделий и конструкций по-прежнему применяют цементный бетон, который, помимо достоинств, обладает и рядом отрицательных свойств, значительно сужающих область его использования. Например, для него характерна низкая коррозионная стойкость, высокие показатели водопоглощения, низкая морозостойкость.

Исследования последних лет, как в нашей стране, так и за рубежом, показали, что для получения новых химически стойких и сравнительно недорогих строительных материалов с улучшенными свойствами возможно использование серы либо серосодержащих отходов.

Сера, входящая в состав отходов, выступает в качестве вяжущего компонента [6–7].

При различных сочетаниях серы и разнообразных заполнителей можно получить композиции нового строительного материала, по свойствам не уступающего, а часто и превосходящего традиционные [8–9].

Ранее в ряде работ, выполненных в Белорусском государственном технологическом университете и Гродненском государственном университете имени Янки Купалы [10–16], приведены результаты по получению оптимальных составов серного бетона на технической природной сере и различных заполнителях (песок, доломит, гранитные отсеvy). Данные составы характеризовались марочной прочностью на сжатие сразу после остывания образцов и удовле-

творяли требованиям по плотности, водопоглощению и химической стойкости [17–20].

Сера является одним из важнейших видов сырья для многих химических производств, а ее отличительные особенности, не свойственные большинству других веществ, обусловили постоянный и все возрастающий интерес к этому минеральному вяжущему, причем для него изыскиваются все новые области применения.

Техническую природную серу получают из самородных серных и полиметаллических сульфидных руд.

Отличие технологий производств бетонов, связанных с применением цементов, от технологии производства серного бетона на использовании серного вяжущего заключается в том, что при производстве серного бетона вместо цементов используется сера.

Классическая технология серных бетонов и изделий из них предполагает разогрев серного компонента до температуры плавления (120–150°C) с последующим совмещением его с наполнителем и формованием изделий необходимой формы. В качестве наполнителя может использоваться песок, щебень и другое, в качестве серного вяжущего – сера, серосодержащие отходы и модификаторы [17].

Цель работы – получение серного бетона на основе серного вяжущего с заменой части технической природной серы на серный кек и определение его физико-механических свойств (плотности, прочности на сжатие, химической устойчивости к агрессивным средам, водопоглощения). Такая замена обеспечит снижение себестоимости серного бетона и решит проблему частичной утилизации отхода.

Объектом исследования являлись образцы бетона, полученные на технической природной сере и серном кеке.

Основная часть. В работе использовали серу [21], которая является продуктом размола комовой серы и имеет строго определенный зерновой состав, а также регламентированное содержание примесей железа, марганца и меди.

Для замены части молотой серы применяли серный кек, являющийся отходом производства олеума на ОАО «ГродноАзот». Заполнителем служил песок.

Серный бетон представляет собой композиционный материал, состоящий из заполнителей и серного вяжущего. Ранее было установлено, что оптимальный состав серного бетона содержит 25 мас. % наполнителя и 75 мас. % серного вяжущего [13, 19].

Изготовление образцов серного бетона включало следующие технологические операции: получение сырьевой смеси, состоящей из технической серы, серного кека и наполнителя в

виде кварцевого песка; плавление смеси при непрерывном перемешивании до температуры 140–150°C с целью достижения однородности массы; заливка смеси в предварительно подогретые металлические формы; вибрирование форм для удаления избыточного воздуха.

За счет быстрой кристаллизации расплавленной серы в течение 5 мин происходило схватывание и последующее затвердевание образцов. После распалубки форм образцы подвергались испытаниям физико-механических и химических свойств.

Исследование влияния фракционного состава наполнителя на прочность серного бетона проводилось на образцах, содержащих 50 мас. % природной серы, 25 мас. % серного кека и 25 мас. % песка [22].

Для проведения эксперимента применялись наиболее распространенные фракции, используемые в технологии цементного бетона: 2,5, 1,25, 0,63, 0,315, а также 0,16 мм и менее.

Результаты исследования представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние фракционного состава песка на прочность серного бетона

№ образца	Размер фракций песка, мм	Прочность на сжатие, МПа
1	1,25–2,50	27,9
2	0,63–1,25	28,7
3	0,315–0,630	33,6
4	0,160–0,315	39,6
5	0–0,16	43,1

Как видно из полученных данных, с уменьшением размера зерен заполнителя прочность образцов серного бетона увеличивалась. Фракция заполнителя в составе серного бетона 0,16 мм и менее обеспечивала максимальное среднее значение прочности образцов на сжатие – 43,1 МПа.

Исследуемые составы серобетонных смесей на основе природной серы, серного кека и песка представлены в табл. 2.

Удобоукладываемость оценивалась по технологичности заливаемой смеси в металлическую форму. Указанные смеси плавилась достаточно быстро, однако было замечено, что с увеличением содержания кека удобоукладываемость смесей значительно снижалась, а при 40–50 мас. % заливка смеси в формы становилась достаточно затруднительной.

Одним из недостатков серного бетона, как и любого цементного, является усадка при твердении. Однако характер усадочных деформаций в серном бетоне несколько другой. Усадка наблю-

дается не у затвердевшего серного бетона, а у заливаемой в форму серобетонной смеси. Было замечено, что с увеличением содержания серного кека в составе бетона усадочные деформации снижались, а при содержании кека 30–35 мас. % практически отсутствовали.

Таблица 2

Составы серного бетона

№ состава	Содержание компонентов, мас. %			Удобоукладываемость
	техническая сера	серный кек	песок	
1	65	10	25	+
2	60	15	25	+
3	55	20	25	+
4	50	25	25	+
5	45	30	25	+
6	40	35	25	+
7	35	40	25	–
8	25	50	25	–

Для дальнейшего определения качественных характеристик серного бетона изготавливали образцы-кубики размером 2×2×2 см, которые испытывали на сжатие сразу после их остывания. Результаты испытаний образцов серного бетона на сжатие представлены в табл. 3.

Таблица 3

Зависимость прочности на сжатие от состава серного бетона

№ состава	Содержание компонентов, мас. %			Прочность на сжатие, МПа
	техническая сера	серный кек	песок	
1	65	10	25	42,9
2	60	15	25	43,3
3	55	20	25	43,4
4	50	25	25	43,1
5	45	30	25	41,9
6	40	35	25	43,5

Как видно из полученных результатов, при увеличении содержания кека от 10 до 35 мас. % прочность образцов на сжатие изменялась незначительно (в пределах 4%). Это свидетельствует о том, что можно заменять до 35 мас. % природной серы на кек без потери прочности образцов.

Представляло интерес исследовать прочностные свойства образцов в более поздние сроки твердения. Результаты исследования представлены в табл. 4.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что с увеличением времени твердения прочность серного бетона повышается.

Наибольшую прочность в возрасте 7 сут показал образец, содержащий 25 мас. % серного кека (51,3 МПа).

Таблица 4
Прочность образцов на сжатие в возрасте 7 сут

№ состава	Содержание компонентов, мас. %			Прочность на сжатие, МПа
	природная сера	серный кек	песок	
1	65	10	25	46,3
2	60	15	25	47,9
3	55	20	25	46,8
4	50	25	25	51,3
5	45	30	25	45,3
6	40	35	25	47,2

На основании полученных данных можно сделать вывод, что с увеличением времени твердения прочность серного бетона повышается. Наибольшую прочность в возрасте 7 сут показал образец, содержащий 25 мас. % серного кека (51,3 МПа).

Присутствие серного кека в составе бетона от 10 до 35 мас. % практически не влияет на плотность образцов, которая находилась в пределах 2040–2080 кг/м³.

Более низкие значения плотности по сравнению с традиционным цементным бетоном [23] объясняются применением пылеватой фракции песка (<0,14 мм) в качестве наполнителя, которая при производстве цементного бетона не используется. При подборе фракционного состава крупного и мелкого заполнителя плотность, если необходимо, может быть значительно увеличена.

Водопоглощение серного бетона определялось в возрасте 7, 14 и 30 сут для составов, указанных в табл. 4 (рис. 1).

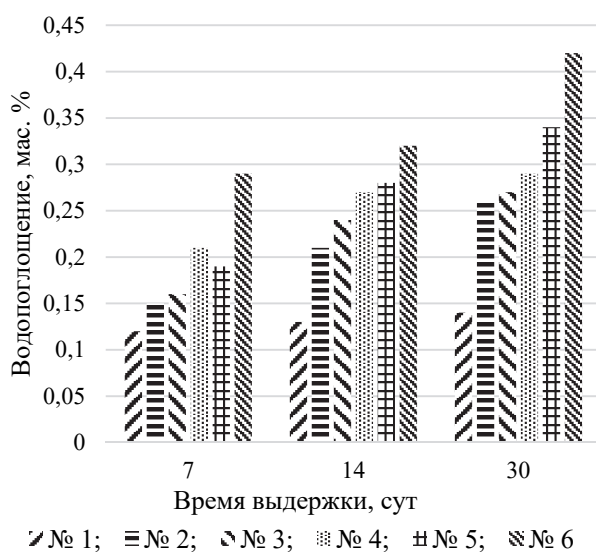


Рис. 1. Зависимость водопоглощения серного бетона от содержания в нем серного кека

Как видно из полученных данных, все образцы показали удовлетворительные результаты по водопоглощению (менее 1%) по сравнению с цементным бетоном, для которого этот показатель в возрасте 14 сут составил 1,82%.

Прирост массы образцов, содержащих от 10 до 35 мас. % серного кека, в возрасте 7 сут составил от 0,12 до 0,29%, в возрасте 14 сут – от 0,13 до 0,36%, в возрасте 30 сут – от 0,14 до 0,42%.

Поскольку серный бетон может применяться для изготовления полов на молочных заводах, а также футеровочных блоков, сливных лотков, коллекторных колец, химических емкостей, контейнеров для захоронения химических отходов, это обуславливает необходимость определения его химической стойкости в агрессивных средах.

Для определения химической стойкости серного бетона использовались молочная кислота концентрацией 60%, а также 30%-ная серная кислота. Образцы серного бетона выдерживались 30 сут в кислоте, а потери массы определялись в возрасте 7, 14 и 30 сут.

Объектом сравнения служил контрольный образец без кека, содержащий 75 мас. % природной серы и 25 мас. % песка.

Результаты значений химической стойкости по потерям массы представлены на рис. 2.

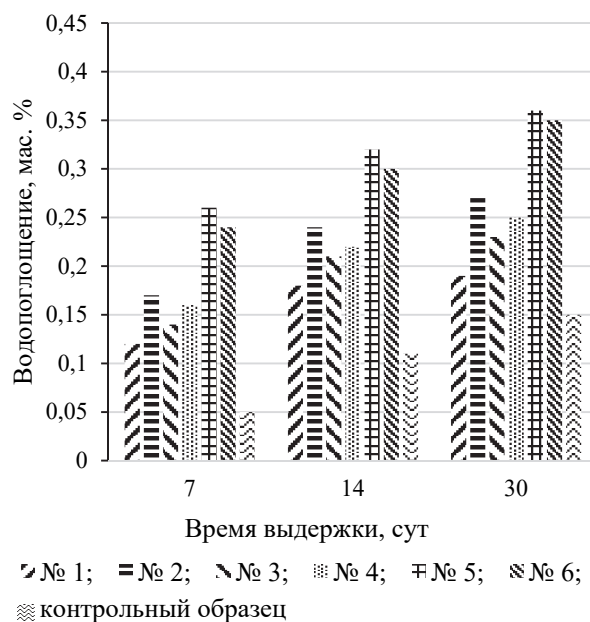


Рис. 2. Влияние состава и времени выдержки в 60%-ной молочной кислоте на химическую стойкость серного бетона

Как видно из рис. 2, все образцы серного бетона с содержанием в них кека от 10 до 35 мас. % показали удовлетворительные значения по химической стойкости, т. е. составляли менее 1% [24]. Потери массы образцов составили

от 0,05 до 0,26% в возрасте 7 сут, от 0,11 до 0,32% – 14 сут и от 0,15 до 0,36% – 30 сут. Наименьшими потерями массы характеризовался контрольный образец (без кека), наибольшими – образец, содержащий 30 мас. % кека.

Таким образом, присутствие в составе серного бетона кека в целом ухудшает химическую стойкость по сравнению с образцами на природной сере. По-видимому, это связано с негативным влиянием минеральных примесей, имеющихся в серном кеке. Следует отметить, что потери массы цементного бетона уже в возрасте 7 сут твердения составили 28,8%, т. е. не выдержали испытание в данной среде и полностью разрушились. Показатели химической стойкости образцов серного бетона в 30%-ной серной кислоте представлены на рис. 3.

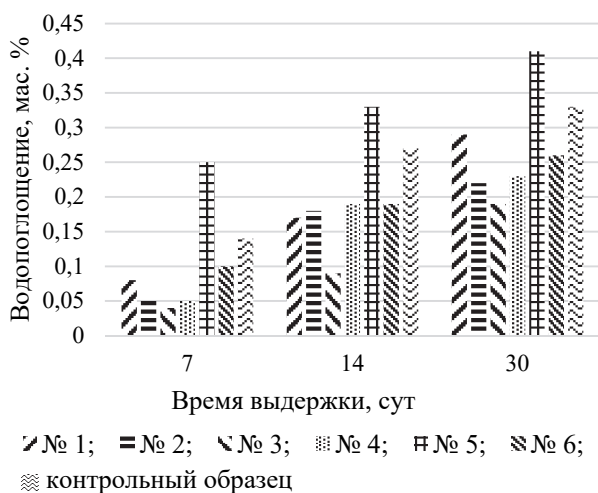


Рис. 3. Зависимость химической стойкости образцов от состава и времени выдержки

Из рис. 3 видно, что все образцы серного бетона с содержанием в них кека от 10 до 35 мас. % показали также удовлетворительные значения по химической стойкости по сравнению с контрольным образцом (без кека), в то время как цементный бетон данное испытание не выдержал, поскольку образцы полностью разрушились (потери массы цементного бетона в возрасте 7 сут составили 14,8%). Потери массы образцов серного бетона составили от 0,04 до 0,25% в возрас-

те 7 сут, от 0,09 до 0,33% – 14 сут, от 0,19 до 0,41% – 30 сут.

Наименьшими потерями массы отличался образец, содержащий 20 мас. %, наибольшими – 30 мас. % кека. Следует отметить, что все образцы серного бетона, выдержанные в 60%-ной молочной и 30%-ной серной кислотах, характеризовались потерями массы менее 1%, что свидетельствует об их химической стойкости.

Заключение. На основании полученных данных можно сделать вывод, что замена природной серы на серный кек (до 35 мас. %) не вызывает ухудшения всего комплекса свойств (прочности на сжатие, плотности, водопоглощения, химической стойкости) по сравнению с образцами, не содержащими в своем составе отход.

Согласно полученным экспериментальным данным оптимальным составом серного бетона можно считать состав № 4, мас. %: техническая сера – 50; серный кек – 25; песок – 25, обладающий следующими свойствами: прочность на сжатие – 51,3 МПа, водопоглощение – 0,28, химическая стойкость, выраженная через потери массы – 0,23–0,25%.

С уменьшением размера частиц фракций наполнителя происходит увеличение механической прочности и улучшение удобоукладываемости бетонной смеси. Причем высокая ранняя прочность присуща даже для образцов, приготовленных на пылеватых песках (менее 0,16 мм), что для традиционных бетонов на портландцементном вяжущем исключено.

Приготовление серобетонной смеси на основе отхода – серного кека и технической природной серы может быть представлено следующим образом: сушка и нагрев инертных наполнителей и заполнителей; приготовление расплава серного вяжущего; дозирование компонентов; перемешивание всех составляющих.

Таким образом, высокие показатели прочности и химической стойкости серного бетона, низкие значения водопоглощения по сравнению с традиционным цементным бетоном [23], а также возможность утилизации отхода – серного кека создают предпосылки для его успешного применения не только в строительстве, но и в других отраслях промышленности.

Список литературы

- Кузьменков М. И. Серный бетон из отходов // Строительство и архитектура. 1991. № 4. С. 16–18.
- Переработка серного шлама / А. С. Михалков [и др.] // 71-я Всерос. науч.-техн. конф.: сб. матер. конф.: в 3 ч. Ярославль, 18 апр. 2018 г. Ярославль, 2018. Ч. 1. С. 121–122.
- Перспективы получения и применения серобетона на основе кека серноокислотного производства / Т. В. Булай [и др.] // 82-я науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с междунар. участием): сб. тез. докл. Минск, 1–14 фев. 2018 г. Минск, 2018. С. 14.
- Кастрова В. А. Проблемы сбора и утилизации отходов в Республике Беларусь // Наука – 2019. Гродно, 2019. С. 14–17.

5. Попова И. А. Бетоны с повышенными физико-техническими свойствами на основе серосодержащих вторичных отходов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05. М., 2004. 18 с.
6. Волгушев А. Н., Шестеркина Н. Ф., Елфимов В. А. Применение серы и серосодержащих отходов в технологии производства строительных конструкций и изделий // Строительные материалы. 1990. № 10. С. 21–23.
7. Волгушев А. Н. Серное вяжущее и композиции на его основе // Бетон и железобетон. 1997. № 5. С. 46–48.
8. Орловский Ю. И. Технология изготовления и свойства серного бетона // Строительство и архитектура. 1986. № 12. С. 51–53.
9. Орловский Ю. И. Бетоны, модифицированные серой: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05. Харьков, 1992. 45 с.
10. Булай Т. В., Шалухо Н. М., Кузьменков М. И. Модифицирование серы и получение на ее основе серного бетона // Международная науч.-техн. конф.: сб. матер. конф. Могилев, 26–27 апр. 2018 г. Могилев, 2018. С. 272–273.
11. Кузьменков М. И., Булай Т. В. Получение серного бетона и изучение его свойств // Проблемы современного бетона и железобетона. 2017. Вып. 9. С. 316–324.
12. Использование гранитных отсеков в производстве серного бетона / Н. М. Шалухо [и др.] // Сотрудничество – катализатор инновационного роста. 5-й Белорусско-Прибалтийский форум: сб. матер. конф. Минск, 9–10 окт. 2019. Минск, 2019. С. 34–35.
13. Шалухо Н. М., Бобровская Я. А. Разработка составов композиционных материалов на основе серы и различных наполнителей // 70-я науч.-техн. конф. учащихся, студентов и магистрантов: сб. науч. работ: в 4 ч. Минск, 2019. Ч. 2. С. 373–375.
14. Булай Т. В., Кузьменков М. И., Шалухо Н. М. Композиционный материал на основе серы и серосодержащих отходов // Наука и инновационные технологии. 2020. № 16. С. 37–41.
15. Технология получения композиционных серосодержащих материалов / Н. М. Шалухо [и др.] // Химия. Экология. Урбанистика (с международным участием): Всерос. науч.-практ. конф. Пермь, 23–24 апр. 2020 г. Пермь, 2020. Т. 4. С. 219–222.
16. Бобровская Я. А., Шинкевич М. С., Шалухо Н. М. Разработка состава серного бетона и коррозионностойкого покрытия на основе серы // 71-я науч.-техн. конф. учащихся, студентов и магистрантов: сб. науч. работ: в 2 ч. Минск, 20–25 апр. 2020 г. Минск, 2020. Ч. 2. С. 329–331.
17. Булай Т. В., Кузьменков Д. М., Шалухо Н. М. Исследование физико-механических свойств серного бетона // Архитектурно-строительный комплекс: проблемы, перспективы, инновации: Междунар. науч. конф., посвященная 50-летию Полоцкого гос. ун-та: Новополоцк, 5–6 апр. 2018 г. Новополоцк, 2018. С. 46–48.
18. Исследование водопоглощения серного бетона / Т. В. Булай [и др.] // 83-я науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием): сб. тез. докл. Минск, 4–14 февр. 2019 г. Минск, 2019. С. 44–45.
19. Бобровская Я. А., Шалухо Н. М. Исследование прочностных свойств серосодержащих композиционных материалов // Молодежь и научно-технический прогресс: XIII Междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Губкин, 2020. С. 214–217.
20. Булай Т. В., Кузьменков М. И., Шалухо Н. М. Исследование химической стойкости серосодержащих композиционных материалов // Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии: II науч.-техн. конф. Москва, 2020. С. 66–67.
21. Сера техническая. Технические условия: ГОСТ 127.1–93. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1997. 8 с.
22. Песок для строительных работ. Технические условия: ГОСТ 8736–2014. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2014. 10 с.
23. Бетоны тяжелые и мелкозернистые. Технические условия: ГОСТ 26633–2015. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2015. 13 с.
24. Бетоны химически стойкие. Методы испытаний: ГОСТ 25881–83. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1984. 7 с.

References

1. Kuz'menkov M. I. Sulfur concrete from waste. *Stroitel'stvo i arkhitektura* [Construction and architecture], 1991, no. 4, pp. 16–18 (In Russian).
2. Mikhalkov A. S., Kuz'menkov M. I., Bulay T. V., Shalukho N. M. Processing of sulfur sludge. *71-ya Vserossiyskaya nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya: sbornik materialov konferentsii* [71st All-Russian

Scientific and Technical Conference: collection of conference materials]. Yaroslavl', 2018, pp. 121–122 (In Russian).

3. Bulay T. V., Kuz'menkov M. I., Shalukho N. M., Kuz'menkov D. M., Sushkevich A. V. Prospects for the production and application of sulfur concrete based on a cake of sulfuric acid production. *82-ya nauchno-tehnicheskaya konferentsiya professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov (s mezhdunarodnym uchastiyem): sbornik tezisov dokladov* [82nd Scientific and Technical Conference of faculty, researchers and postgraduates (with international participation): collection of abstracts]. Minsk, 2018. P. 14 (In Russian).

4. Kastrova V. A. Problems of waste collection and disposal in the Republic of Belarus. *Nauka – 2019* [Science – 2019]. Grodno, 2019, pp. 14–17 (In Russian).

5. Popova I. A. *Betony s povyshennymi fiziko-tehnicheskimi svoystvami na osnove serosoderzhashchikh vtorichnykh otkhodov. Avtoreferat dissertatsii kandidata tekhnicheskikh nauk* [Concretes with enhanced physical and technical properties based on sulfur-containing secondary waste. Abstract of thesis PhD (Engineering)]. Moscow, 2004. 18 p. (In Russian).

6. Volgushev A. N., Shesterkina N. F., Elfimov V. A. The use of sulfur and sulfur-containing waste in the production technology of building structures and products. *Stroitel'nyye materialy* [Building materials], 1990, no. 10, pp. 21–23 (In Russian).

7. Volgushev A. N. Sulfur binder and compositions based on it. *Beton i zhelezobeton* [Concrete and reinforced concrete], 1997, no. 5, pp. 46–48 (In Russian).

8. Orlovskiy Yu. I. Manufacturing technology and properties of sulfur concrete. *Stroitel'stvo i arkhitektura* [Construction and architecture], 1986, no. 12, pp. 51–53 (In Russian).

9. Orlovskiy Yu. I. *Betony, modifitsirovannyye seroy. Avtoreferat dissertatsii doktora tekhnicheskikh nauk* [Concrete modified with sulfur. Abstract of thesis DSc (Engineering)]. Kharkiv, 1992. 45 p. (In Russian).

10. Bulay T. V., Shalukho N. M., Kuz'menkov M. I. Modification of sulfur and production of sulfur concrete on its basis. International Scientific and Technical conference. *Mezhdunarodnaya nauchno-tehnicheskaya konferentsiya: sbornik materialov konferentsii* [International Scientific and Technical conference: collection of conference materials]. Mogilev, 2018, pp. 272–273 (In Russian).

11. Kuz'menkov M. I., Bulay T. V. Production of sulfur concrete and study of its properties. *Problemy sovremennogo betona i zhelezobetona* [Problems of modern concrete and reinforced concrete]. Minsk, 2017, vol. 9, pp. 316–324 (In Russian).

12. Shalukho N. M., Bulay T. V., Kuz'menkov M. I., Kuz'menkov D. M., Bobrovskaya Ya. A. The use of granite screenings in the production of sulfur concrete. *5-yy Belorussko-Pribaltiyskiy forum: sbornik materialov konferentsii* [5th Belarusian-Baltic Forum: collection of conference materials]. Minsk, 2019, pp. 34–35 (In Russian).

13. Shalukho N. M., Bobrovskaya Ya. A. Development of compositions of composite materials based on sulfur and various fillers. *70-ya nauchno-tehnicheskaya konferentsiya uchashchikhsya, studentov i magistrantov: sbornik nauchnykh rabot* [70th Scientific and Technical Conference of students, undergraduates and undergraduates: collection of scientific papers]. Minsk, 2019, pp. 373–375 (In Russian).

14. Bulay T. V., Kuz'menkov M. I., Shalukho N. M. Composite material based on sulfur and sulfur-containing waste. *Nauka i innovatsionnyye tekhnologii* [Science and innovative technologies], 2020, no. 16, pp. 37–41 (In Russian).

15. Shalukho N. M., Bulay T. V., Kuz'menkov D. M., Bobrovskaya Ya. A. Technology for the production of composite sulfur-containing materials. *Khimiya. Ekologiya. Urbanistika: Vserossiyskaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya* [Chemistry. Ecology. Urban Studies: All-Russian Scientific and Practical Conference]. Perm, 2020, vol. 4, pp. 219–222 (In Russian).

16. Bobrovskaya Ya. A., Shinkevich M. S., Shalukho N. M. Development of the composition of sulfur concrete and corrosion-resistant coating based on sulfur. *71-ya nauchno-tehnicheskaya konferentsiya uchashchikhsya, studentov i magistrantov: sbornik nauchnykh rabot* [71th Scientific and Technical Conference of students, undergraduates and undergraduates: collection of scientific papers]. Minsk, 2020, pp. 329–331 (In Russian).

17. Bulay T. V., Kuz'menkov D. M., Shalukho N. M. Investigation of physical and mechanical properties of sulfur concrete. *Arkhitekturno-stroitel'nyy kompleks: problemy, perspektivy, innovatsii. Mezhdunarodnaya nauchnaya konferentsiya, posvyashennaya 50-letiyu Polotskogo gosudarstvennogo universiteta* [International scientific conference sary ot Polotsk dedicated to the 50th anniversary of the University, Architecture and Construction complex: problems, prospects, innovations]. Novopolotsk, 2018, pp. 46–48 (In Russian).

18. Bulay T. V., Kuz'menkov M. I., Shalukho N. M., Kuz'menkov D. M. Investigation of water absorption of sulfur concrete. *83-ya nauchno-tehnicheskaya konferentsiya professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov (s mezhdunarodnym uchastiyem): sbornik*

tezisov dokladov [83rd Scientific and Technical Conference of faculty, researchers and postgraduates (with International participation): collection of abstracts]. Minsk, 2019, pp. 44–45 (In Russian).

19. Bobrovskaya Ya. A., Shalukho N. M. Investigation of strength properties of sulfur-containing composite materials. *Molodezh' i nauchno-tekhnichestkiy progress: XIII Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya studentov, aspirantov i molodykh uchenykh* [Youth and Scientific and Technological progress: XIII International Scientific and Practical Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists]. Gubkin, 2020, vol. 4, pp. 214–217 (In Russian).

20. Bulay T. V., Kuz'menkov M. I., Shalukho N. M. Investigation of chemical resistance of sulfur-containing composite materials. *Materialy s zadannymi svoystvami na perekhode k novomu tekhnologicheskomu ukladu: khimicheskkiye tekhnologii: II nauchno-tekhnichestkaya konferentsiya* [Materials with specified properties in the transition to a new technological order: chemical technologies: II Scientific-Technical Conference]. Moscow, 2020, pp. 66–67 (In Russian).

21. GOST 127.1–93. Technical sulfur. Technical conditions. Minsk, Mezhdgosudarstvennyy sovet po standartizatsii, metrologii i sertifikatsii Publ., 1997. 8 p. (In Russian).

22. GOST 8736–2014. Sand for construction work. Technical specifications. Minsk, Mezhdgosudarstvennyy sovet po standartizatsii, metrologii i sertifikatsii Publ., 2014. 10 p. (In Russian).

23. GOST 26633–2015. Concretes are heavy and fine-grained. Technical specifications. Minsk, Mezhdgosudarstvennyy sovet po standartizatsii, metrologii i sertifikatsii Publ., 2015. 13 p. (In Russian).

24. GOST 25881–83. Concretes are chemically resistant. Test methods. Minsk, Mezhdgosudarstvennyy sovet po standartizatsii, metrologii i sertifikatsii Publ., 1984. 7 p. (In Russian).

Информация об авторах

Шалухо Наталия Михайловна – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shalukho@belstu.by

Булай Татьяна Вячеславовна – старший преподаватель кафедры строительного производства. Гродненский государственный университет имени Я. Купалы (230023, г. Гродно, ул. Ожешко, 22, Республика Беларусь). E-mail: best20.04@mail.ru

Лукаш Елена Вацлавовна – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ellukash@belstu.by

Южик Алина Викторовна – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: alinayuzhik@gmail.com

Information about the authors

Shalukho Nataliya Mikhaylovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shalukho@belstu.by

Bulay Tat'yana Vyacheslavovna – Senior Lecturer, the Department of Construction Production. Grodno State University named after Ya. Kupala (22, Ozheshko str., 230023, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: best20.04@mail.ru

Lukash Elena Vatslavovna – 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: ellukash@belstu.by

Yuzhik Alina Viktorovna – Student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alinayuzhik@gmail.com

Поступила 18.05.2022

УДК 676.2.024.3

**Н. В. Черная, Н. А. Герман, С. А. Гордейко, Т. В. Чернышева,
О. А. Мисюров, С. А. Дашкевич**

Белорусский государственный технологический университет

**ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ
ВОЛОКНИСТОГО СЫРЬЯ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ
ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ВИДОВ БУМАГИ И КАРТОНА**

Важную роль при производстве высококачественных видов бумаги и картона играет процесс диспергирования, который протекает на стадии роспуска применяемых видов волокнистого сырья. Отсутствие научно обоснованных технологических режимов процесса диспергирования, обеспечивающих получение однородных волокнистых суспензий, обуславливает необходимость проведения в этом направлении исследования, результаты которого представляют научный и практический интерес.

Установлены закономерности влияния основных технологических факторов на стадии роспуска волокнистого сырья в водной среде на степень диспергирования волокон, полученных из широко применяемого волокнистого сырья, к числу которых относятся первичные (целлюлозные), вторичные (макулатурные) и синтетические. Результаты исследования позволили установить, что управляемыми технологическими факторами являются концентрация волокнистой суспензии, частота вращения ротора в диспергирующем оборудовании и продолжительность его механического воздействия на волокнистое сырье в водной среде. Диапазон изменения этих параметров соответствовал техническим характеристикам применяемого производственного оборудования. Основное внимание обращено на концентрацию волокнистых суспензий (изменяли от 1 до 6%) и частоты вращения ротора (увеличивали от 1500 до 4500 мин⁻¹).

Установлено, что разработанный технологический режим диспергирования волокнистого сырья является энергосберегающим, о чем свидетельствует сокращение продолжительности стадии роспуска в 2–3 раза.

Ключевые слова: диспергирование, волокнистые суспензии, водная среда, факторы.

Для цитирования: Черная Н. В., Герман Н. А., Гордейко С. А., Чернышева Т. В., Мисюров О. А., Дашкевич С. А. Энергосберегающая технология диспергирования волокнистого сырья при изготовлении высококачественных видов бумаги и картона // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 72–78.

**N. V. Chernaya, N. A. Herman, S. A. Gordeyko, T. V. Chernysheva,
O. A. Misyurov, S. A. Dashkevich**

Belarusian State Technological University

**ENERGY-SAVING TECHNOLOGY OF DISPERSION OF FIBROUS RAW
MATERIALS IN THE MANUFACTURE OF HIGH-QUALITY TYPES
OF PAPER AND CARDBOARD**

An important role in the production of high-quality types of paper and cardboard is played by the dispersion process, which takes place at the stage of dissolution of the used types of fibrous raw materials. The absence of scientifically substantiated technological modes of the dispersion process, necessitates conducting research in this direction, the results of which are of scientific and practical interest.

The regularities of the influence of the main technological factors at the stage of the descent of fibrous raw materials in an aqueous medium on the degree of dispersion of fibers obtained from widely used fibrous raw materials, which include primary (cellulose), secondary (waste paper) and synthetic. The results of the study allowed us to establish that the controlled technological factors are the concentration of fibrous suspension, the frequency of rotation of the rotor in the dispersing equipment and the duration of its mechanical action on fibrous raw materials in an aqueous medium. The range of variation of these parameters corresponded to the technical characteristics of the production equipment used. The main attention is paid to the concentration of fibrous suspensions (changed from 1 to 6%) and the rotor speed (increased from 1500 to 4500 min⁻¹).

It was found that the developed technological mode of dispersion of fibrous raw materials is energy-saving, as evidenced by a reduction in the duration of the dissolution stage by 2–3 times.

Key words: dispersion, fibrous suspensions, aqueous medium, factors.

For citation: Chernaya N. V., Herman N. A., Gordeyko S. A., Chernysheva T. V., Misyurov O. A., Dashkevich S. A. Energy-saving technology of dispersion of fibrous raw materials in the manufacture of high-quality types of paper and cardboard. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 72–78 (In Russian).

Введение. Постоянно растущий спрос на высококачественные виды бумаги и картона диктует необходимость совершенствования технологии получения данных видов продукции. Свойства бумаги и картона зависят от совокупности всех процессов, протекающих в химико-технологической системе.

Важную роль играют процессы подготовки волокнистой суспензии: диспергирование (протекает на стадии роспуска волокнистых полуфабрикатов) и фибриллирование (протекает на стадии размола). Эффективность следующих стадий производства бумаги (картона) существенно зависит от указанных первых двух, результатом которых является получение однородной волокнистой суспензии с необходимой степенью фибриллирования [1–6].

Первой стадией получения волокнистых суспензий в водной среде независимо от природы используемого волокнистого сырья является стадия роспуска. При роспуске волокнистых полуфабрикатов происходит набухание и диспергирование волокон, сущность которого заключается в отделении волокон друг от друга за счет механического воздействия ротора на волокнистое сырье, поставляемое на бумажную (картонную) фабрику со склада [7, 8].

Волокнистое сырье имеет влажность 5–15% в зависимости от его природы. Остальное количество приходится на основные компоненты сырья – волокна. Поэтому стадия роспуска в водной среде является обязательной для получения волокнистой суспензии.

Правильный выбор условий процесса диспергирования на стадии роспуска конкретного вида волокнистого сырья гарантирует получение однородной волокнистой суспензии, имеющей степень диспергирования 100%. Такая степень достигается в том случае, когда на стадии роспуска в присутствии воды обеспечивается полное отделение волокон друг от друга. Полученная однородная волокнистая суспензия представляет собой дисперсную систему, в которой дисперсной фазой выступают волокна, а дисперсионной средой – вода [9–12]. Скорость процесса диспергирования зависит от многих технологических факторов. Наиболее значимыми являются концентрация волокнистой суспензии и частота вращения ротора гидроразбивателя.

Для технологии получения волокнистой суспензии в производственных условиях необходимо рекомендовать такие условия стадии роспуска, которые минимизируют продолжитель-

ность этой стадии и не требуют высоких энергетических затрат при функционировании выбранного гидроразбивателя. Количество полученной распущенной волокнистой суспензии должно обеспечить бесперебойную работу бумагоделательной (картоноделательной) машины. Для этого нужно правильно подобрать тип гидроразбивателя, оснащенного ванной унифицированного объема (преимущественно 3 и 5 м³) и имеющего необходимые технические характеристики [1, 5, 13–17].

Отсутствие научно обоснованных технологических режимов получения однородных волокнистых суспензий при оптимальных параметрах осуществления стадии роспуска не позволяет улучшить свойства этих суспензий и уменьшить энергетические затраты на стадии роспуска. Поэтому проблема повышения эффективности процесса диспергирования на стадии роспуска волокнистого сырья в водной среде в настоящее время остается нерешенной и представляет научный и практический интерес.

Цель исследования – установление закономерностей влияния условий процесса диспергирования, протекающего на стадии роспуска волокнистого сырья в водной среде, на однородность получаемых суспензий и разработка научно обоснованного технологического режима процесса диспергирования.

Для достижения поставленной цели были решены следующие основные задачи:

- изучено влияние условий стадии роспуска исследуемых видов волокнистого сырья на однородность получаемых в водной среде суспензий и степень их диспергирования;
- исследовано влияние вида волокнистого сырья на размеры волокон в полученных суспензиях;
- установлены закономерности влияния условий стадии роспуска на однородность получаемых суспензий;
- разработаны научно обоснованные технологические режимы получения в водной среде однородных суспензий из различных видов волокнистого сырья.

Основная часть. Объектами исследования являлись волокнистые суспензии, полученные из следующих видов волокнистого сырья: целлюлозы сульфатной небеленой хвойной по ГОСТ 11208–82, целлюлозы сульфатной беленой хвойной по ГОСТ 9571–89, целлюлозы сульфатной небеленой из лиственных пород древесины по ГОСТ 28172–89, целлюлозы сульфатной беленой из лиственных пород древесины по ГОСТ 14940–96,

макулатуры по ГОСТ 10700–89, синтетических волокон полиэтилентерефталата (лавсана) ГОСТ 32085–2013.

Предметом исследования являлся процесс диспергирования, протекающий на стадии роспуска в водной среде при различных условиях и обеспечивающий получение однородных волокнистых суспензий из широко используемых видов растительного и синтетического сырья, отличающихся морфологической структурой, размерами волокон и способностью к диспергированию.

Роспуск шести видов волокнистого сырья до суспензий получали на моделирующем оборудовании: в дезинтеграторе марки БМ-3 и лабораторном комплекте ЛКР-1 в соответствии с прилагаемыми к ним инструкциями.

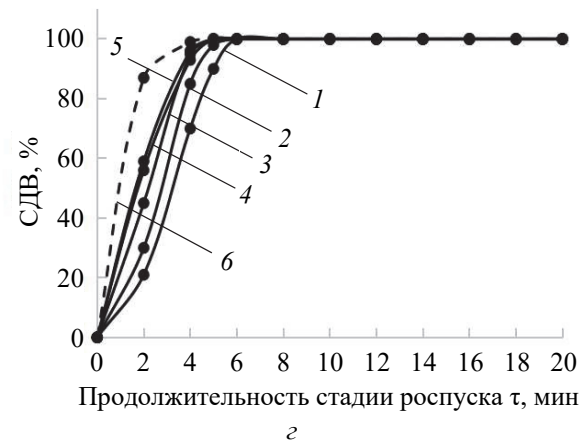
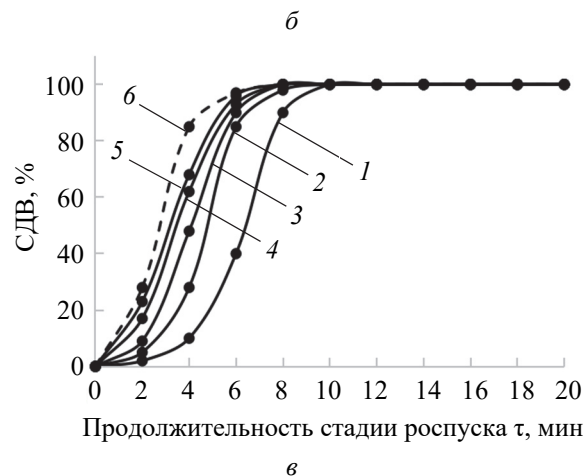
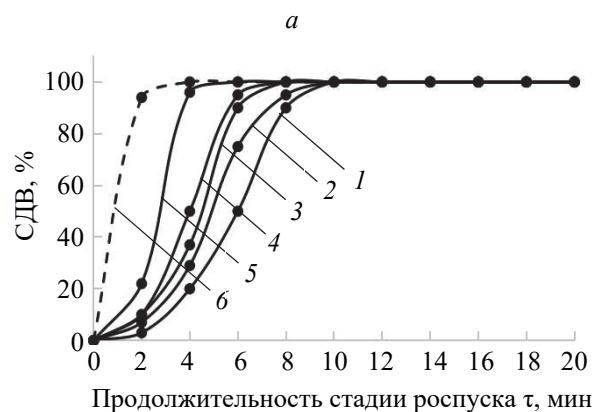
Для полученных волокнистых суспензий определяли по стандартным методикам следующие основные свойства: концентрацию, однородность (степень диспергирования волокон).

Концентрацию волокнистых суспензий определяли по ГОСТ Р 50068–92 (ИСО 4119–78). Однородность волокнистых суспензий характеризовали показателем «степень диспергирования волокон» (СДВ). В процессе диспергирования волокон на стадии роспуска волокнистого сырья СДВ увеличивается от 0 до 100%. Для этого необходимо повышать продолжительность механического воздействия ротора диспергирующего оборудования на волокнистое сырье, находящееся в водной среде.

Исследование направлено на изучение следующих технологических факторов, влияющих на условия стадии роспуска: 1) вид волокнистого сырья; 2) концентрация волокнистой суспензии (С); 3) частота вращения ротора диспергирующего оборудования (ЧВР); 4) продолжительность (τ) механического воздействия ротора диспергирующего оборудования на волокнистое сырье.

Для шести видов волокнистого сырья увеличивали С волокнистых суспензий от 1 до 6%, ЧВР – от 1500 до 4500 мин^{-1} и τ – от 0,5 до 20,0 мин.

На рисунке представлены зависимости $\text{СДВ} = f(\tau)$, демонстрирующие влияние условий стадии роспуска на степень диспергирования волокон (СДВ) и, следовательно, на однородность суспензий ($\text{СДВ} = 100\%$), для получения которых использовали шесть видов волокнистого сырья: целлюлоза небеленая хвойная (кривая 1); целлюлоза беленая хвойная (кривая 2); целлюлоза небеленая из лиственных пород древесины (кривая 3); целлюлоза беленая из лиственных пород древесины (кривая 4); макулатура (кривая 5); синтетические волокна (кривая 6).



Зависимости $\text{СДВ} = f(\tau)$ при изменении способов процесса диспергирования

Установленные зависимости $СДВ = f(\tau)$ (рис. 1) получены для следующих способов диспергирования:

- способ 1 (а) – $C = 1\%$ и $ЧРВ = 1500 \text{ мин}^{-1}$;
- способ 2 (б) – $C = 6\%$ и $ЧРВ = 1500 \text{ мин}^{-1}$;
- способ 3 (в) – $C = 1\%$ и $ЧРВ = 4500 \text{ мин}^{-1}$;
- способ 4 (г) – $C = 6\%$ и $ЧРВ = 4500 \text{ мин}^{-1}$.

Выбор указанных способов обусловлен практической возможностью их применения на действующих производствах. Используемые два вида диспергирующего оборудования являются моделирующими и воспроизводят в лабораторных условиях работу производственного оборудования – гидроразбивателей марок ГРВ-03 и ГРВ-05.

Зависимости $СДВ = f(\tau)$ (рис. 1), полученные при $C = 1\%$ и $ЧРВ = 1500 \text{ мин}^{-1}$ для исследуемых шести видов волокнистого сырья, позволяют определить τ , необходимое для получения однородных волокнистых суспензий ($СДВ = 100\%$), и оценить способность каждого вида волокнистого сырья к диспергированию. Установлены особенности диспергирования исследуемых видов волокнистого сырья:

- для целлюлозы небеленой хвойной (кривая 1) $\tau = 14,0$ мин;
- для целлюлозы беленой хвойной (кривая 2) $\tau = 10,0$ мин;
- для целлюлозы небеленой из лиственных пород древесины (кривая 3) $\tau = 8,5$ мин;
- для целлюлозы беленой из лиственных пород древесины (кривая 4) $\tau = 8,0$ мин;
- для макулатуры (кривая 5) $\tau = 6,0$ мин;
- для синтетических волокон (кривая 6) $\tau = 4,0$ мин.

Определено, что дальнейшее повышение τ от указанных значений до 20 мин не влияет на однородность волокнистых суспензий. Они сохраняют $СДВ = 100\%$. Одной из основных причин изменения τ для кривых 1–6 (рис. 1), обеспечивающих достижение $СДВ = 100\%$, является, по нашему мнению, размеры волокон (таблица) и их способность образовывать межволоконные связи.

Влияние вида волокнистого сырья на размеры волокон

Вид волокнистого сырья	Размеры волокон, мкм	
	длина	толщина
Целлюлоза:		
небеленая хвойная	3500–4200	25–30
беленая хвойная	3200–4000	23–28
небеленая из лиственных пород древесины	2800–3400	18–22
беленая из лиственных пород древесины	2700–3200	17–20
Макулатура	2200–2500	20–25
Синтетические волокна	3000–3500	15–20

Установлена следующая упорядоченная убывающая последовательность по размерам волокон для исследуемых видов волокнистого сырья: целлюлоза небеленая хвойная > целлюлоза беленая хвойная > синтетические волокна > целлюлоза небеленая из лиственных пород древесины > целлюлоза беленая из лиственных пород древесины > макулатура.

Зависимости $СДВ = f(\tau)$ (рис. 2), полученные при $C = 6\%$ и $ЧРВ = 1500 \text{ мин}^{-1}$, имеют характер, аналогичный зависимостям на рис. 1. Отличие состоит в числовых значениях τ , при которых $СДВ = 100\%$. Значения τ составляют:

- для целлюлозы небеленой хвойной (кривая 1) $\tau = 8,0$ мин;
- для целлюлозы беленой хвойной (кривая 2) $\tau = 7,5$ мин;
- для целлюлозы небеленой из лиственных пород древесины (кривая 3) $\tau = 7,0$ мин;
- для целлюлозы беленой из лиственных пород древесины (кривая 4) $\tau = 6,5$ мин;
- для макулатуры (кривая 5) $\tau = 4,0$ мин;
- для синтетических волокон (кривая 6) $\tau = 2,0$ мин.

Сравнение числовых значений τ , при которых $СДВ = 100\%$, полученных при $C = 1\%$ (рис. 1) и $C = 6\%$ (рис. 2) и одинаковых частотах вращения ротора ($ЧРВ = 1500 \text{ мин}^{-1}$), свидетельствует об ускорении процесса диспергирования за счет увеличения C от 1 до 6%.

Достижимый эффект энергосбережения на стадии роспуска можно объяснить двумя основными причинами: 1) увеличением числа контактов диспергируемого волокнистого сырья с вращающимся ротором, что приводит к увеличению его механического воздействия на волокна; 2) снижением связующего действия окисленного лигнина, находящегося в беленой целлюлозе, по сравнению с остаточным сульфированным лигнином, присутствующим в небеленой целлюлозе.

Установлено, что положительный эффект по сокращению продолжительности процесса диспергирования, обнаруженный на рис. 1 и 2, достигается следующих значений:

- в 1,75 раза для целлюлозы небеленой хвойной (кривая 1);
- в 1,33 раза для целлюлозы беленой хвойной (кривая 2);
- в 1,21 раза для целлюлозы небеленой из лиственных пород древесины (кривая 3);
- в 1,23 раза для целлюлозы беленой из лиственных пород древесины (кривая 4);
- в 1,50 раза для макулатуры (кривая 5);
- в 2,00 раза для синтетических волокон (кривая 6).

Аналогичная тенденция наблюдается для других видов волокнистого сырья (рис. 3 и 4). Отличие состоит в достигаемых эффектах.

Сопоставительный анализ установленных закономерностей $СДВ = f(\tau)$ позволяет сделать следующие основные выводы:

– каждый исследованный вид волокнистого сырья диспергируется в водной среде до получения однородной волокнистой суспензии, имеющей $СДВ = 100\%$;

– на процесс диспергирования влияют четыре основных фактора: вид волокнистого сырья; концентрация волокнистой суспензии (C); частота вращения ротора (ЧВР) диспергирующего оборудования; продолжительность (τ) механического воздействия ротора на волокнистую суспензию.

Следовательно, установленные закономерности влияния условий стадии роспуска исследуемых видов волокнистого сырья на однородность получаемых суспензий и степень диспергирования волокон позволяют оптимизировать технологический режим процесса диспергирования и разработать практические рекомендации получения волокнистых суспензий по энергосберегающим технологиям. При этом технические характеристики оборудования, функционирующего на действующих производствах, являются достаточными для решения существующей актуальной проблемы – повышение степени диспергирования волокнистого сырья за минимальное время и решения проблем энергосбережения.

Заключение. Результаты проведенного исследования свидетельствуют о практической це-

лесообразности управления процессом диспергирования. Установлено, что скорость процесса диспергирования существенно зависит от первоначальных размеров волокон, снижение их длины и уменьшение толщины ускоряют процесс диспергирования.

Разработанный технологический режим процесса диспергирования волокнистого сырья природного и синтетического происхождения основан на повышении концентрации волокнистых суспензий от 1 до 6% и увеличении скорости вращения ротора от 1500 до 4500 мин^{-1} , что позволяет ускорить стадию роспуска в 2–3 раза.

Определена практическая возможность сокращения продолжительности стадии роспуска первичного волокнистого сырья от $15 \leq \tau \leq 40$ мин (существующая технология) до $5 \leq \tau \leq 14$ мин для целлюлозы хвойной небеленой и до $4 \leq \tau \leq 10$ мин для целлюлозы хвойной беленой.

Для макулатуры и синтетических волокон обнаружен положительный эффект сохранения. Это позволяет оптимизировать и разработать практические рекомендации получения применяемых волокнистых суспензий по энергосберегающим технологиям, следствием чего является снижение энергетических затрат в 2–3 раза для получения распущенных волокнистых суспензий, содержащих первичные (целлюлозные), вторичные (макулатурные) и синтетические волокна.

Список литературы

1. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. Т. 2. Производство бумаги и картона. Ч. 2. Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит / В. И. Комаров [и др.] СПб.: Политехника, 2006. 499 с.
2. Кожевников С. Ю., Ковернинский И. Н. Химия и технология «СКИФ» для бумаги. М.: МГУЛ, 2010. 91 с.
3. Повышение качества бумаги из макулатуры химическими функциональными веществами / А. А. Остапенко [и др.] // Химия растительного сырья. 2012. № 1. С. 187–190.
4. Химия бумаги: исследование действия упрочняющих и обезвоживающих добавок / З. О. Шабиев [и др.] // Химия растительного сырья. 2014. № 4. С. 263–270.
5. Janja Z., Dolenc J. Determination of AKD sizing in papermaking systems by gas chromatography // Pulp and paper Institute. 2003. P. 115–122.
6. Дулькин Д. А., Спиридонов В. А., Комаров В. И. Современное состояние и перспективы использования вторичного волокна из макулатуры в мировой и отечественной индустрии бумаги. Архангельск: АГТУ, 2007. 1118 с.
7. Смолин А. С. О развитии технологии бумаги и картона // Лесной журнал. 2013. № 2. С. 163–171.
8. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. Т. 1. Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 3. Производство полуфабрикатов / В. И. Комаров [и др.] СПб.: Политехника, 2004. 316 с.
9. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. Т. 2. Производство бумаги и картона. Ч. 1. Технология производства и обработки бумаги и картона / В. И. Комаров [и др.] СПб.: Политехника, 2005. 423 с.
10. Фляте Д. М. Бумагообразующие свойства волокнистых материалов. М.: Лесная промышленность, 1990. 136 с.
11. Иванов С. Н. Технология бумаги. М.: Школа бумаги, 2006. 696 с.
12. Lindgren H. Charge determination of cellulose fibers of different origin. Comparison between different methods // Nordic pulp and paper research journal. 2002. Vol. 17, no. 1. P. 89–96.

13. Осипов П. В. Повышение скорости машин: анализ и создание условий для эффективного функционирования // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2007. № 5. С. 56–58.
14. Мягченков В. А. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Колос, 2007. 187 с.
15. Вураско А. В., Агеев М. А., Агеев А. Я. Технологии получения, обработки и переработки бумаги и картона. Екатеринбург: УГЛТУ, 2021. 276 с.
16. Дулькин Д. А., Спиридонов В. А., Комаров В. И. Свойства целлюлозных волокон и их влияние на физико-механические характеристики бумаги и картона. Архангельск: САФУ, 2011. 176 с.
17. Ванчаков М. В., Смолин А. С., Канарский А. В. Интенсификация роспуска макулатуры в воде // Вестник Казанского технологического университета. 2017. № 16. С. 27–29.

References

1. Komarov V. I., Laptev L. N., Koverninskiy I. N., Vinogradova S. G., Glazunov A. I., Bel'skiy A. P., Akim E. L., Nevolin V. F. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva. Tom 2. Proizvodstvo bumagi i kartona. Ch. 2. Osnovnyye vidy i svoystva bumagi, kartona, fibry i drevesnykh plit* [Technology of pulp and paper production. Vol. 2. Production of paper and cardboard. Part 2. The main types and properties of paper, cardboard, fiber and wood boards]. St. Petersburg, Polytekhnik Publ., 2006. 499 p. (In Russian).
2. Kozhevnikov S. Yu., Koverninskiy I. N. *Khimiya i tekhnologiya "SKIF" dlya bumagi* [Chemistry and technology SKIF for paper]. Moscow, MGUL Publ., 2010. 91 p. (In Russian).
3. Ostapenko A. A., Moroz V. N., Barbash V. A., Kozhevnikov S. Yu., Dubovyy V. K., Koverninskiy I. N. Improving the quality of paper from waste paper with chemical functional substances. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2012, no. 1, pp. 187–190 (In Russian).
4. Shabiev R. O., Smolin A. S., Kozhevnikov Yu. S., Koverninskiy I. N. Paper chemistry: investigation of the hardening and dehydrating additives action. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2014, no. 4, pp. 263–270 (In Russian).
5. Janja Z., Dolenc J. Determination of AKD sizing in papermaking systems by gas chromatography. *Pulp and paper Institute*, 2003, pp. 115–122.
6. Dul'kin D. A., Spiridonov V. A., Komarov V. I. *Sovremennoye sostoyaniye i perspektivy ispol'zovaniya vtorichnogo volokna iz makulatury v mirovoy i otechestvennoy industrii bumagi* [The current state and prospects for the use of secondary drawing from waste paper in the world and domestic paper industry]. Arkhangel'sk, AGTU Publ., 2007. 1118 p. (In Russian).
7. Smolin A. S. On the development of paper and cardboard technology. *Lesnoy zhurnal* [The Forest Magazine], 2013, no. 2, pp. 163–171 (In Russian).
8. Komarov V. I., Laptev L. N., Koverninskiy I. N., Vinogradova S. G., Glazunov A. I., Bel'skiy A. P., Akim E. L., Nevolin V. F. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva. Tom 1. Syr'ye i proizvodstvo polufabrikatov. Ch. 3. Proizvodstvo polufabrikatov* [Technology of pulp and paper production. Vol. 1. Raw materials and production of semi-finished products. Part 3. Production of semi-finished products]. St. Petersburg, Polytekhnik Publ., 2004. 316 p. (In Russian).
9. Komarov V. I., Laptev L. N., Koverninskiy I. N., Vinogradova S. G., Glazunov A. I., Bel'skiy A. P., Akim E. L., Nevolin V. F. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva. Tom 2. Proizvodstvo bumagi i kartona. Ch. 1. Tekhnologiya proizvodstva i obrabotki bumagi i kartona* [Technology of pulp and paper production. Vol. 2. Production of paper and cardboard. Part 1. Technology of production and processing of paper and cardboard]. St. Petersburg, Polytekhnik Publ., 2005. 423 p. (In Russian).
10. Flyate D. M. *Bumagoobrazuyushchiye svoystva voloknistykh materialov* [Paper-forming properties of fibrous materials]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1988. 440 p. (In Russian).
11. Ivanov S. N. *Tekhnologiya bumagi* [Paper technology]. Moscow, Shkola bumagi Publ., 2006. 696 p. (In Russian).
12. Lindgren H. Charge determination of cellulose fibers of different origin. Comparison between different methods. *Nordic pulp and paper research journal*, 2002, vol. 17, no. 1, pp. 89–96.
13. Osipov P. V. Increasing the speed of machines: analysis and creation of conditions for effective functioning. *Tsellyuloza. Bumaга. Karton* [Cellulose. Paper. Cardboard.], 2007, no. 5, pp. 56–58 (In Russian).
14. Myagchenkov V. A. *Poverkhnostnyye yavleniya i dispersnyye sistemy* [Surface phenomena and dispersed systems]. Moscow, Kolos Publ., 2007. 187 p. (In Russian).
15. Vurasko A. V., Ageev M. A., Ageev A. Ya. *Tekhnologii polucheniya, obrabotki i pererabotki bumagi i kartona* [Technologies for the production, processing and processing of paper and cardboard]. Yekaterinburg, UGLTU Publ., 2021. 276 p. (In Russian).
16. Dul'kin D. A., Spiridonov V. A., Komarov V. I. *Svoystva tsellyuloznykh volokon i ikh vliyaniye na fiziko-mekhanicheskiye kharakteristiki bumagi i kartona* [Properties of cellulose fibers and their influence

on the physical and mechanical characteristics of paper and cardboard]. Arkhangel'sk, SAFU Publ., 2011. 176 p. (In Russian).

17. Vanchakov M. V., Smolin A. S., Kanarsky A.V. Intensification of the dissolution of waste paper in water. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological universiteta], 2017, no. 16, pp. 27–29 (In Russian).

Информация об авторах

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

Герман Наталья Александровна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: natalka_wow@mail.ru

Гордейко Светлана Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: sveta_gordeiko@mail.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@belstu.by

Мисюров Олег Александрович – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: omisurov@mail.ru

Дашкевич Светлана Аркадьевна – стажер младшего научного сотрудника кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Dashkevich@belstu.by

Information about the authors

Chernaya Natal'ya Viktorovna – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chornaya@belstu.by

Herman Natal'ya Aleksandrovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: natalka_wow@mail.ru

Gordeyko Svetlana Aleksandrovna – 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: sveta_gordeiko@mail.ru

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

Misyurov Oleg Aleksandrovich – PhD Student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: omisurov@mail.ru

Dashkevich Svetlana Arkad'yevna – Trainee Junior Researcher, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dashkevich@belstu.by

Поступила 18.04.2022

УДК 676.2.024.741:676.014.44

Н. В. Черная, Н. А. Герман, Т. В. Чернышева, С. А. Дашкевич
Белорусский государственный технологический университет

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПРОКЛЕИВАЮЩИХ
КОМПЛЕКСОВ ПРИ ГИДРОФОБИЗАЦИИ БУМАГИ И КАРТОНА
НЕЙТРАЛЬНЫМИ И ВЫСОКОСМОЛЯНЫМИ
КАНИФОЛЬНЫМИ ЭМУЛЬСИЯМИ**

Структура (ядро, адсорбционный и диффузный слои) и свойства (дисперсность, электрокинетический потенциал и гидрофобизирующая способность) проклеивающих комплексов зависят от содержания в дисперсной системе электролита $Al_2(SO_4)_3$ и присутствующих ионов $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)^{2+}$ и SO_4^{2-} . Увеличение соотношения канифольная эмульсия : электролит от 1 : 0,10 до 1 : 3,00 и более приводит к протеканию процессов в шести областях. В области I формируются отрицательно заряженные коагуломы. В обнаруженных областях II–IV (предлагаемая технология) сначала протекает коагуляционный процесс (область II – формируются пептизирующиеся коагуляты), затем происходит пептизация коагулятов (область III – образуются новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц); в области IV новые частицы сохраняют свою агрегативную устойчивость и обладают высокими гидрофобизирующими свойствами. Области V и VI (существующая технология) характеризуются повышенным содержанием электролита, что приводит к возобновлению коагуляционного процесса и снижению гидрофобизирующих свойств проклеивающих комплексов, поскольку сначала образуются крупнодисперсные электронейтральные коагуляты (область V), не способные к пептизации, а затем они продолжают агрегироваться (область VI), образуя осадки. Установлено, что замена коагулятов (существующая технология) на пептизированные частицы (предлагаемая технология) позволяет сместить процесс проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Следствием этого является улучшение гидрофобности бумаги и картона в 1,9–2,7 раза благодаря снижению впитываемости при одностороннем смачивании от 30–40 до 11–21 г/м².

Ключевые слова: коагуломы, коагуляты, пептизированные частицы, гомокоагуляция, гетероадагуляция.

Для цитирования: Черная Н. В., Герман Н. А., Чернышева Т. В., Дашкевич С. А. Особенности структуры и свойств проклеивающих комплексов при гидрофобизации бумаги и картона нейтральными и высокосмоляными канифольными эмульсиями // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 79–93.

N. V. Chernaya, N. A. Herman, T. V. Chernysheva, S. A. Dashkevich
Belarusian State Technological University

**FEATURES OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF SIZING COMPLEXES
WHEN HYDROPHOBIZING PAPER AND CARDBOARD NEUTRAL AND HIGHLY
RESINOUS ROSIN EMULSIONS**

The structure (core, adsorption and diffusion layers) and properties (dispersion, electrokinetic potential and hydrophobic ability) of sizing complexes depend on the content of electrolyte in the dispersed system $Al_2(SO_4)_3$ and ions present $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)^{2+}$ and SO_4^{2-} . Increasing the ratio of rosin emulsion: electrolyte from 1: 0.10 to 1: 3.00 and more leads to processes in six areas. Negatively charged coagulables are formed in region I. In the detected regions II–IV (proposed technology) the coagulation process takes place first (region II – peptizing coagulates are formed), then peptization of coagulates takes place (region III – new sizing complexes are formed in the form of fine positively charged peptized particles); in region IV, the new particles retain their aggregative stability and have high hydrophobic properties. Areas V and VI (existing technology) are characterized by increased electrolyte content, which leads to the resumption of the coagulation process and reduced hydrophobic properties of sizing complexes, as first formed coarse electroneutral coagulates (region V), unable to peptize, and then they continue to aggregate (region VI), forming precipitation. It was found that the replacement of coagulates (existing technology) with peptized particles (proposed technology) allows to shift the process of sizing fibrous suspensions (cellulose and waste paper) from the traditional mode of homocoagulation to a more efficient mode of heteroadagulation. The consequence of this is the improvement of the hydrophobicity of paper and cardboard by 1.9–2.7 times due to the reduction of absorbency with one-sided wetting from 30–40 to 11–21 g/m².

Key words: coagulates, coagulates, peptized particles, homocoagulation, heteroadagulation

For citation: Chernaya N. V., Herman N. A., Chernysheva T. V., Dashkevich S. A. Features of the structure and properties of sizing complexes when hydrophobizing paper and cardboard neutral and highly resinous rosin emulsions. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 79–93 (In Russian).

Введение. Эффективность процесса гидрофобизации бумаги и картона зависит от структуры и свойств (дисперсности и электрокинетического потенциала) проклеивающих комплексов, а также равномерности распределения и прочности фиксации их на поверхности целлюлозных (отрицательно заряженных) и макулатурных (электронейтральных) волокон. Процесс гидрофобизации бумаги и картона протекает в двух противоположных (гомокоагуляции и гетероадагуляции) или промежуточных режимах [1–3]. Эта особенность проявляется при использовании нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий для проклейки волокнистых суспензий в кислой (pH 4,8–5,2) и нейтральной (pH 6,5–7,2) средах соответственно.

Обязательным условием формирования проклеивающих комплексов в дисперсной системе является присутствие электролита. Его содержание влияет на качество бумаги и картона [4–7]. Состав дисперсных систем влияет на формирование структуры проклеивающих комплексов [8]. При этом электролит (например, широко применяемый сульфат алюминия) и присутствующие в нем ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ и SO_4^{2-} оказывают существенное влияние на процесс формирования, структуру и свойства коагулюмов, коагулятов (пептизирующихся и непептизирующихся) и пептизированных частиц.

Канифольные эмульсии представляют собой дисперсные системы [1–3, 9–13]. Частицами дисперсной фазы являются смоляные кислоты (нейтрализованные и свободные), а дисперсионной средой – вода. Немодифицированные смоляные кислоты являются одноосновными $R(COOH)$, а модифицированные – двухосновными $RR^I(COOH)_2$ и трехосновными $RR^{II}(COOH)_3$, где R – радикал смоляной кислоты $-C_{19}H_{29}$, R^I и R^{II} – радикалы модифицирующих веществ, дополнительно содержащих одну или две карбоксильные группы соответственно, а также азотсодержащие функциональные группы.

В зависимости от степени нейтрализации карбоксильных групп едким натром NaOH получают нейтральные и высокосмоляные канифольные эмульсии. Нейтральные канифольные эмульсии содержат частицы дисперсной фазы, представляющие собой нейтрализованные смоляные кислоты.

Немодифицированные смоляные кислоты имеют структурную формулу $R(COONa)$, а модифицированные – $RR^I(COONa)_2$ и $RR^{II}(COONa)_3$.

В настоящее время такие эмульсии применяют для гидрофобизации бумаги и картона в кислой среде (pH 4,8–5,2), когда по существующей технологии соотношение канифольная эмульсия : электролит составляет 1 : 3,00 для целлюлозных суспензий и находится в диапазоне от 1 : 4,50 до 1 : 5,00 для макулатурных суспензий.

Высокосмоляные канифольные эмульсии применяют для проклейки волокнистых суспензий в нейтральной среде (pH 6,5–7,2). Соотношение канифольная эмульсия : электролит находится в диапазоне от 1 : 2,25 до 1 : 2,95 (существующая технология). Высокосмоляные эмульсии содержат частицы дисперсной фазы, формируемые из двух видов смоляных кислот. К первому виду относятся свободные смоляные кислоты ($R(COOH)$, $RR^I(COOH)_2$ и $RR^{II}(COOH)_3$); их содержание изменяется от 30 до 80%. Ко второму виду относятся нейтрализованные смоляные кислоты ($R(COONa)$, $RR^I(COONa)_2$ и $RR^{II}(COONa)_3$); на их долю приходится 20–70%. Снижение степени нейтрализации карбоксильных групп от 70 до 20% сопровождается, как правило, повышением содержания свободных смоляных кислот от 30 до 80% и, следовательно, улучшением гидрофобизирующего действия таких эмульсий на бумагу и картон за счет целенаправленного изменения их состава и физико-химических свойств.

Эффективность применения канифольных эмульсий в волокнистых суспензиях (целлюлозных и макулатурных) в кислой (pH 4,8–5,2) и нейтральной (pH 6,5–7,2) средах существенно зависит, по нашему мнению, от структуры и свойств проклеивающих комплексов.

Формированию проклеивающих комплексов способствуют коллоидно-химические взаимодействия, протекающие между отрицательно заряженными частицами дисперсной фазы канифольной эмульсии (нейтральной или высокосмоляной) и положительно заряженными формами гидроксосоединениями алюминия ($Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$), введенными в дисперсную систему с раствором электролита.

В качестве электролита широко применяют сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$ [4], полиоксихлорид алюминия [9], алюмокалиевые квасцы [10] и другие подобные соединения [14–17].

Образовавшиеся проклеивающие комплексы, отличающиеся дисперсностью и электрокинетическим потенциалом, способны электростатически взаимодействовать с отрицательно заряженными активными центрами (гидроксильными

группами) целлюлозных волокон, а также с электронейтральными макулатурными волокнами.

По существующей технологии соотношение канифольная эмульсия : электролит составляет 1 : 3,00 для целлюлозных суспензий и превышает 1 : 4,50 для макулатурных суспензий. Процесс электролитной коагуляции протекает, как правило, во второй области. Образовавшиеся проклеивающие комплексы представляют собой крупнодисперсные электронейтральные или разнопотенциальные коагуляты, сформированные из 25–30 коагулюмов. Их электрокинетический потенциал изменяется от –20 до +20 мВ при использовании нейтральных канифольных эмульсий и от –15 до +15 мВ при применении высокосмоляных эмульсий, поэтому существующий процесс проклейки волоконистых суспензий, протекающий в режиме гомотокоагуляции, сопровождается неравномерным распределением и непрочной фиксацией коагулятов на поверхности волокон (целлюлозных и макулатурных). Следствием этого является снижение эффективности применения нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий, поскольку невысокая гидрофобность бумаги и картона диктует необходимость вынужденного увеличения расходов проклеивающих веществ на 20–40% и, следовательно, электролита в 1,5–4,0 раза [2, 3, 8], что приводит к нежелательному повышению материальных затрат для их получения.

К перспективным способам повышения эффективности применения канифольных эмульсий (нейтральных и высокосмоляных) при получении высококачественных видов бумаги и картона относится способ, основанный на смещении процесса проклейки из традиционного режима гомотокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Это достигается, по нашему мнению, путем снижения размеров проклеивающих комплексов и придания им положительного электрокинетического потенциала, что способствует улучшению распределения и повышению прочности фиксации их на поверхности волокон.

Одним из основных факторов, влияющих на структуру и свойства проклеивающих комплексов, является, по нашему мнению, содержание в дисперсной системе электролита и, следовательно, присутствующие в нем гидроксо соединения алюминия $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ и сульфат-ионы SO_4^{2-} .

Отсутствие в научной и технической литературе информации о влиянии электролита и присутствующих в нем форм гидроксо соединений алюминия на структуру и свойства проклеивающих комплексов, образующихся при использовании нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий для гидрофобизации бумаги и картона, обуславливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.

Цель исследования – разработка научно обоснованного технологического режима смещения процесса проклейки волоконистых суспензий из традиционного режима гомотокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции на основе установления закономерностей изменения структуры и свойств проклеивающих комплексов в зависимости от содержания в дисперсной системе электролита и присутствующих в нем ионов $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ и SO_4^{2-} .

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

– исследовано влияние содержания электролита в дисперсной системе на особенности получения проклеивающих комплексов, отличающихся структурой, дисперсностью и электрокинетическим потенциалом;

– разработан способ управления структурой и свойствами проклеивающих комплексов, отличающихся гидрофобизирующим действием на бумагу и картон;

– получены новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц (предлагаемая технология), способных, в отличие от крупнодисперсных электронейтральных коагулятов (существующая технология), сместить процесс проклейки из режима гомотокоагуляции к более эффективному режиму гетероадагуляции и за счет этого улучшить гидрофобность бумаги и картона;

– разработаны научно обоснованные практические рекомендации повышения эффективности применения нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий для гидрофобизации бумаги и картона в кислой и нейтральной средах соответственно.

Предмет исследования – коллоидно-химические и электростатические взаимодействия, протекающие в дисперсных системах при получении проклеивающих комплексов и последующем применении их для гидрофобизации бумаги и картона.

Объекты исследования – проклеивающие комплексы (коагулюмы, коагуляты (пептизирующиеся и непептизирующиеся) и пептизированные частицы), отличающиеся структурой (составом ядра, адсорбционного и диффузного слоев) и свойствами (дисперсностью, электрокинетическим потенциалом и гидрофобизирующей способностью) и полученные с их использованием образцы бумаги и картона.

Основная часть. Исходные канифольные эмульсии (нейтральные и высокосмоляные) содержали частицы дисперсной фазы, представляющие собой мицеллы, сформированные из немодифицированных (одноосновных $R(COOH)$ и $R(COONa)$) и модифицированных (двухосновных $RR^I(COOH)_2$ и $RR^I(COONa)_2$) и трехосновных $RR^{II}(COOH)_3$ и $RR^{II}(COONa)_3$) смоляных

кислот. Для модифицирования смоляных кислот использовали моноэтилцеллозольмаленат (R^I) и моноэфир (R^{II}), представляющий собой продукт химического взаимодействия малеинового ангидрида с высшими n -спиртами фракции $C_{10}-C_{18}$.

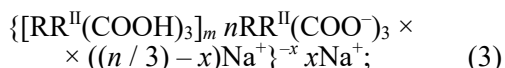
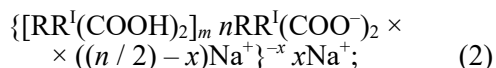
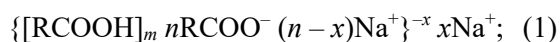
Исходные канифольные эмульсии отличались структурой сформированных мицелл, а также свойствами частиц дисперсной фазы (табл. 1), которые характеризовали средним диаметром (d_0), электрокинетическим потенциалом (ξ_0) и элементным составом.

Дисперсность проклеивающих комплексов и характер распределения их на поверхности волокон определяли по микрофотографиям, полученным на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-5610 (модель JSM-5610 LV, производитель фирма JEOL Ltd, Япония) в соответствии с прилагаемой к нему инструкцией.

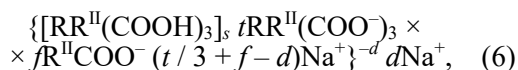
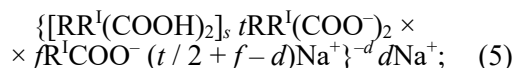
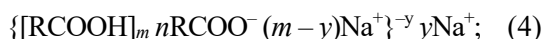
Элементный состав проклеивающих комплексов определяли по методу электронно-зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа с использованием JSM-5610 LV.

Структурные единицы исходных частиц дисперсной фазы (1)–(6) представляли собой мицеллы и отличались строением ядра и содержанием ионов Na^+ в адсорбционных и диффузных слоях следующим образом:

– в нейтральных канифольных эмульсиях:



– в высокосмоляных канифольных эмульсиях:



где R – радикал смоляной кислоты канифоли;
 R^I – радикал моноэтилцеллозольмалената;
 R^{II} – радикал моноэфира малеинового ангидрида с высшими n -спиртами фракции $C_{10}-C_{18}$;

$[RCOOH]_m nRCOO^-$ – строение ядра мицелл, сформированных из одноосновных (немодифицированных) смоляных кислот нейтральной (1) и высокосмоляной (4) канифольных эмульсий соответственно;

$[RR^I(COOH)_2]_m nRR^I(COO^-)_2$ и $[RR^I(COOH)_2]_s tRR^I(COO^-)_2 fR^I COO^-$ – строение ядра мицелл, сформированных из двухосновных (модифицированных) смоляных кислот в нейтральной (2) и высокосмоляной (5) эмульсиях соответственно;

$[RR^{II}(COOH)_3]_m nRR^{II}(COO^-)_3$ и $[RR^{II}(COOH)_3]_s tRR^{II}(COO^-)_3 fR^{II} COO^-$ – строение ядра мицелл, сформированных из трехосновных (модифицированных) смоляных кислот нейтральной (3) и высокосмоляной (6) эмульсий соответственно;

$(n-x)Na^+$, $((n/2)-x)Na^+$, $((n/3)-x)Na^+$, $(m-y)Na^+$, $(t/2+f-d)Na^+$ и $(t/3+f-d)Na^+$ – содержание ионов Na^+ в адсорбционных слоях мицелл (1)–(6) соответственно;

xNa^+ , yNa^+ и dNa^+ – содержание ионов Na^+ в диффузных слоях мицелл.

Установлено (табл. 1), что частицы дисперсной фазы, присутствующие в исходных нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсиях, являются высокодисперсными ($160 \leq d_0 \leq 215$ нм) и отрицательно заряженными ($-25 \leq \xi_0 \leq -86$ мВ). Увеличение содержания карбоксильных групп от одной до двух-трех способствует изменению свойств исходных частиц дисперсной фазы.

Проклеивающие комплексы, отличающиеся структурой и свойствами, получали путем добавления к исследуемым 0,2%-ным канифольным эмульсиям (нейтральным и высокосмоляным) расчетных количеств 0,5%-ных растворов электролита. Для приготовления растворов электролита использовали сульфат алюминия (ГОСТ 12966–85). Растворы электролита отличались величиной pH [18] и, следовательно, содержанием положительно заряженных форм гидроксосоединений алюминия. Растворы электролита имели pH 1,95 (присутствовали $Al(H_2O)_6^{3+}$ (100%) и 4,30 (содержали $Al(H_2O)_6^{3+}$ (85%), $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ (10%) и $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ (5%)). Их выбор обусловлен способностью влиять на структуру и свойства проклеивающих комплексов. Соотношение канифольная эмульсия : электролит увеличивается от 1 : 0,01 до 1 : 5,00.

Таблица 1

Влияние вида канифольной эмульсии и смоляных кислот на свойства частиц дисперсной фазы

Вид канифольной эмульсии	Вид смоляной кислоты	pH канифольной эмульсии	Свойства частиц дисперсной фазы	
			средний диаметр частиц (d_0), нм	электрокинетический потенциал (ξ_0), мВ
Нейтральная	Одноосновная	8,5	160	-45
	Двухосновная	8,2	175	-70
	Трехосновная	8,4	195	-73
Высокосмоляная	Одноосновная	8,2	180	-25
	Двухосновная	8,3	185	-38
	Трехосновная	6,9	215	-86

Установлено, что содержание электролита в дисперсной системе влияет на характер протекающих процессов и, следовательно, на вид образовавшихся проклеивающих комплексов (табл. 2), а также их структуру и свойства. Эта закономерность является характерной для исследуемых шести видов канифольных эмульсий, отличающихся структурой исходных частиц дисперсной фазы (1)–(6) и свойствами (см. табл. 1).

Получено, что для каждого вида частиц дисперсной фазы соответствующие процессы протекают при определенном соотношении канифольная эмульсия : электролит. Об этом свидетельствуют области I–VI, отмеченные в табл. 2.

Результатом коллоидно-химических взаимодействий, протекающих между отрицательно заряженными коагулятами, образовавшимися в области I, и присутствующими положительно заряженными гидроксо соединениями алюминия $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$, является образование коагулятов.

Обращают на себя внимание впервые обнаруженные нами области II–IV, а также установленная для проклеивающих комплексов область критических значений электрокинетического потенциала. Эта область существует для нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий и находится в диапазонах $-20 \leq \xi_{кр} \leq +20$ мВ и $-15 \leq \xi_{кр} \leq +15$ мВ соответственно.

Существование областей критических значений электрокинетического потенциала для исследуемых дисперсных систем не противоречит классической теории С. С. Воюцкого [19, 20].

Установлено, что коагуляционный процесс протекает по двум направлениям:

- в первой области коагуляции (область II) формируются коагуляты, способные к пептизации. Они образуются в том случае, когда соотношение канифольная эмульсия : электролит находится в диапазоне от 1 : 0,45 до 1 : 0,83; коагуляты имеют размер $550 \leq d_{cp} \leq 1150$ нм и способны к пептизации;

- во второй области коагуляции (область V), когда соотношение канифольная эмульсия : электролит находится в диапазоне от 1 : 2,55 до

1 : 3,00 и более, формируются непептизирующиеся коагуляты. Они представляют собой крупнодисперсные агломераты ($2500 \leq d_{cp} \leq 4250$ нм) и не способны к пептизации.

Последующее увеличение содержания в дисперсной системе электролита, когда соотношение канифольная эмульсия : электролит находится в диапазоне от 1 : 3,00 до 1 : 5,00, сопровождается седиментацией агломератов (область VI), что свидетельствует об отсутствии способности проклеивающих комплексов оказывать гидрофобизирующее действие на бумагу и картон. Впервые установлено, что при строго определенном содержании электролита в дисперсной системе появляется практическая возможность решить две актуальные проблемы:

- 1) увеличить электрокинетический потенциал проклеивающих комплексов и повысить их дисперсность;

- 2) сместить процесс проклейки из традиционного режима гомокоагуляции (существующая технология) в более эффективный режим гетероадагуляции (предлагаемая технология).

Сопоставительный анализ результатов исследования, проведенного для шести видов канифольных эмульсий, свидетельствует, во-первых, о целесообразности снижения размеров проклеивающих комплексов от 2500–4250 до 160–215 нм и, во-вторых, о смещении их электрокинетического потенциала из области критических значений в положительную область ($+32 \leq \xi_{п} \leq +37$ мВ).

Области I–VI характеризуют принципиальные отличия проклеивающих комплексов по структуре и свойствам.

Традиционно используемые проклеивающие комплексы, получаемые по существующей технологии, представляют собой крупнодисперсные разнопотенциальные (или электронейтральные) коагуляты. Они образуются во второй области электролитной коагуляции канифольных эмульсий (в области V). Такие проклеивающие комплексы не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности целлюлозных (отрицательно заряженных) и макулатурных (электронейтральных) волокон.

Таблица 2

Вид проклеивающих комплексов в зависимости от характера протекающих процессов в дисперсной системе канифольная эмульсия – электролит

Процессы	Вид проклеивающих комплексов
Область I – формирование коагулюмов	Отрицательно заряженные коагулюмы
Область II – коагуляция (первая область)	Коагуляты, способные к пептизации (дезагрегированию)
Область III – пептизация коагулятов	Коагуляты и образующиеся пептизированные частицы
Область IV – область существования агрегативно устойчивых пептизированных частиц	Пептизированные частицы
Область V – коагуляция (вторая область)	Коагуляты, не способные к пептизации
Область VI – коагуляция, сопровождающаяся седиментацией агломератов	Коагуляты, находящиеся во взвешенном состоянии
	Крупнодисперсные коагуляты, образующие осадки

Следствием этого являются, во-первых, протекание процесса проклейки в режиме гомокоагуляции (существующая технология) и, во-вторых, снижение эффективности применения нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий.

Установлено, что новые проклеивающие комплексы являются мелкодисперсными и положительно заряженными. Они представляют собой пептизированные частицы. Их получению способствует пептизация (деагрегирование) коагулятов, образовавшихся в обнаруженной нами первой области электролитной коагуляции (область II).

Область IV свидетельствует о существовании агрегативно устойчивых мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц. Такие частицы способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон. Это способствует, во-первых, протеканию процесса проклейки в режиме гетероадагуляции (предлагаемая технология) и, во-вторых, повышению эффективности применения канифольных эмульсий.

Получено, что средний диаметр пептизированных частиц (d_n) приближается к размерам исходных частиц дисперсной фазы (d_0); это свидетельствует о выполнении первого важного условия ($d_n \approx d_0$), обеспечивающего смещение процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции.

Полученные пептизированные частицы являются положительно заряженными. Их заряд ξ_n значительно превышает электрокинетический потенциал коагулятов. Этот положительный эффект свидетельствует о выполнении второго важного условия при использовании нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий, для которых $\xi_n > +20$ мВ и $\xi_n > +15$ мВ соответственно.

Электрокинетический потенциал пептизированных частиц находится в диапазоне от +32 до +37 мВ, что способствует увеличению их электростатических взаимодействий с поверхностью волокон и, следовательно, повышению их гидрофобизирующего действия на бумагу и картон.

Впервые нами обращено внимание на существование трех областей:

область II – коагуляция (первая область);

область III – пептизация коагулятов;

область IV – область существования пептизированных частиц.

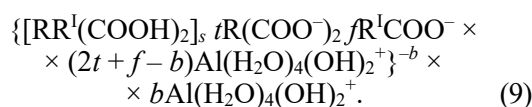
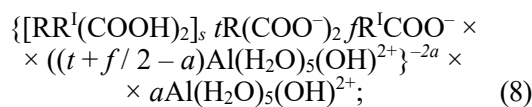
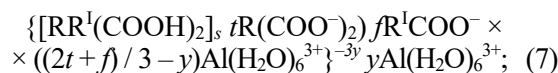
Последующие области V и VI характерны для существующей технологии проклейки бумажных масс, когда соотношение канифольная эмульсия : электролит составляет 1 : 3,00 для целлюлозных суспензий и повышается от 1 : 4,50 до 1 : 5,00 для макулатурных суспензий. В качестве примера приведены результаты исследования, проведенного для высокосмоляной канифольной

эмульсии (5). Она содержала частицы дисперсной фазы, в структуре которой присутствовали двухосновные смоляные кислоты. Для пяти других канифольных эмульсий (1)–(4) и (6), отличающихся структурой и свойствами, получены аналогичные результаты.

Коагуломы образуются в области I, когда соотношение канифольная эмульсия : электролит не превышает 1 : 0,45. Коагуломы являются отрицательно заряженными (табл. 3). Их средний диаметр d_{cp} сохраняется на уровне диаметра исходных частиц дисперсной фазы (см. табл. 2), присутствующих в исходных канифольных эмульсиях d_0 . Об отсутствии коагуляционного процесса в области I свидетельствует выполнение условия $d_{cp} \approx d_0$.

В области I, как видно из табл. 3, pH дисперсной системы зависит не только от вида канифольной эмульсии и присутствующих в них смоляных кислот (одно-, двух- и трехосновных), но и от соотношения канифольная эмульсия : электролит.

Область I характеризуется присутствием отрицательно заряженных коагуломов трех видов ((7)–(9)), отличающихся строением адсорбционного и диффузного слоев следующим образом:



Строение коагуломов представлено в фигурных скобках. Их электрокинетический потенциал является отрицательным и равен $-3y$ для (7), $-2a$ для (8) и $-b$ для (9). В адсорбционных слоях находятся ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$ (7), $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ (8) и $Al(H_2O)_4(OH)_2^{+}$ (9) в количестве $((2t+f)/3-y)$, $(t+f/2-a)$ и $(2t+f-b)$ соответственно.

В диффузных слоях присутствуют гидроксосоединения алюминия в количестве $yAl(H_2O)_6^{3+}$ (7), $aAl(H_2O)_5(OH)^{2+}$ (8) и $bAl(H_2O)_4(OH)_2^{+}$ (9). Эти данные свидетельствуют об отличительных особенностях адсорбционного и диффузного слоев, в формировании которых участвуют гидроксосоединения алюминия.

Коагуляты формируются в области II, когда происходит увеличение содержания электролита в дисперсной системе и повышается количество ионов-коагуляторов $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и $Al(H_2O)_4(OH)_2^{+}$. При этом соотношение канифольная эмульсия : электролит возрастает от 1 : 0,45 до 1 : 0,64. Коагуляты представляют собой агрегированные коагуломы, отличающиеся видом и количеством противоионов, присутствующих в адсорбционных слоях.

Таблица 3

**Свойства коагулюмов, образовавшихся в области I, при повышении соотношения
канифольная эмульсия : электролит от 1 : 0,10 до 1 : 0,45**

Вид канифольной эмульсии	Вид смоляной кислоты	Снижение pH дисперсной системы	Свойства коагулюмов	
			диапазон изменения диаметра частиц (d_{cp}), нм	повышение электрокинетического потенциала (ξ), мВ
Нейтральная	Одноосновная	От 8,5 до 6,5	160–165	От –45 до –20
	Двухосновная	От 8,2 до 6,6	175–180	От –70 до –20
	Трехосновная	От 8,4 до 7,4	195–197	От –73 до –20
Высокосмоляная	Одноосновная	От 8,2 до 7,5	180–183	От –25 до –15
	Двухосновная	От 8,3 до 7,5	185–188	От –38 до –15
	Трехосновная	От 6,9 до 6,5	215–216	От –86 до –15

Коагуляты формируются в области II, когда происходит увеличение содержания электролита в дисперсной системе и повышается количество ионов-коагуляторов $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и $Al(H_2O)_4(OH)^+$. При этом соотношение канифольная эмульсия : электролит возрастает от 1 : 0,45 до 1 : 0,64. Коагуляты представляют собой агрегированные коагулюмы, отличающиеся видом и количеством противоионов, присутствующих в адсорбционных слоях

Структура и элементный состав коагулюмов, образовавшихся при коагуляции высокосмоляной канифольной эмульсии (строение частиц дисперсной фазы представлено в выражении (5)) в присутствии электролитов с pH 1,95 и 4,30 подтверждается результатами электронно-зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (рис. 1 и табл. 4).

Из табл. 4 видно, что элементный состав коагулюмов отличается содержанием кислорода (O) и алюминия (Al). При этом содержание в коагулюмах углерода (C) и азота (N) остается без изменений. Такие данные подтверждают строение структурных единиц коагулюмов, представленных в выражениях (7)–(9). Состав адсорбционных слоев коагулюмов изменяется за счет того, что в дисперсной системе присутствует различное количество ионов-коагуляторов $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и $Al(H_2O)_4(OH)^+$. Коагулюмы имеют одинаковый состав ядра и отличаются структурой адсорбционного слоя и способностью к агрегированию.

Электрокинетический потенциал коагулюмов приближается к –20 и –15 мВ для частиц дисперсной фазы нейтральных и высокосмоляных эмульсий соответственно.

Следовательно, структура ядра коагулюмов, образовавшихся в области I, зависит от состава частиц дисперсной фазы, присутствующих в исходных канифольных эмульсиях и, следовательно, степени нейтрализации модифицированных смоляных кислот. В составе адсорбционного и диффузного слоев присутствуют ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и $Al(H_2O)_4(OH)^+$; их содержание зависит от количества добавленного электролита и его состава.

Область II свидетельствует о протекании коагуляционного процесса (первая область электролитной коагуляции) с образованием коагулятов, сформированных из коагулюмов трех видов (7)–(9). Образованию коагулятов способствует увеличение содержания в дисперсной системе электролита, когда повышается соотношение канифольная эмульсия : электролит от 1 : 0,45 до 1 : 0,73

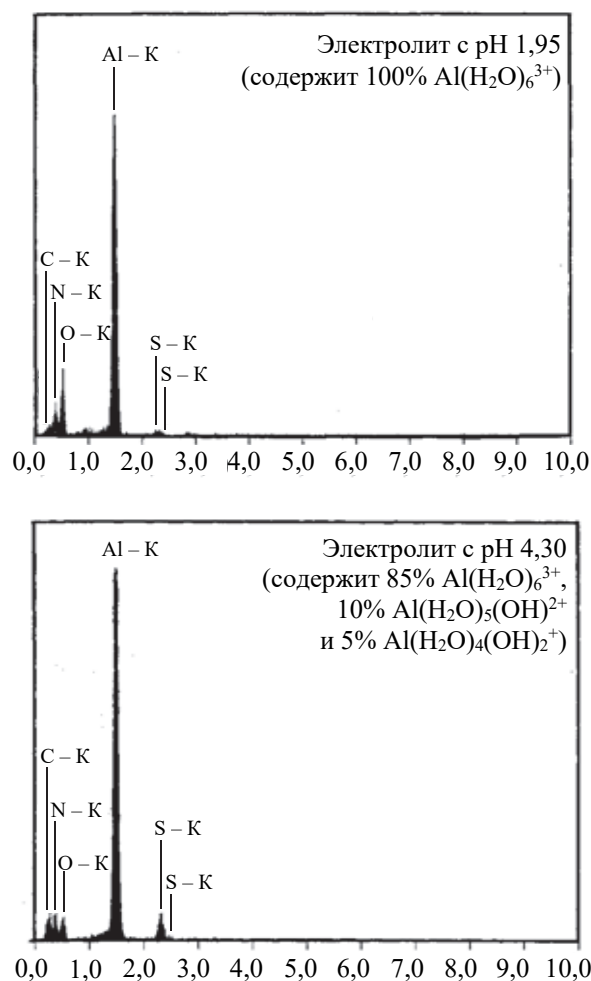


Рис. 1. Результаты электронно-зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа коагулюмов, образовавшихся в области I при использовании электролита с pH 1,95 и 4,30

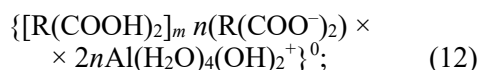
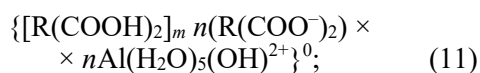
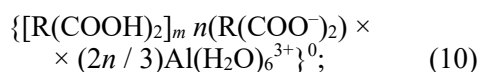
Таблица 4

Элементный состав коагулюмов в зависимости от состава дисперсной системы

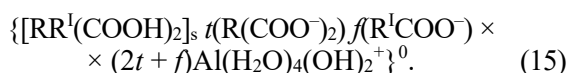
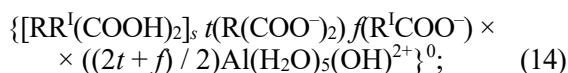
Состав дисперсной системы		соотношение канифольная эмульсия : электролит	Элементный состав коагулюмов (числитель – % мас., знаменатель – % атомные)			
электролит	рН		С	N	O	Al
100% Al(H ₂ O) ₆ ³⁺	1,95	1 : 0,52	23,03	2,04	28,34	46,59
			31,26	2,55	33,21	32,98
85% Al(H ₂ O) ₆ ³⁺ 10% Al(H ₂ O) ₅ (OH) ²⁺ 5% Al(H ₂ O) ₄ (OH) ₂ ⁺	4,30	1 : 0,64	23,07	2,04	24,77	50,12
			31,28	2,55	27,70	38,47

Коагуляты формируются из мицелл, полученных на основе нейтральных (10)–(12) и высокосмоляных (13)–(15) канифольных эмульсий. Они отличаются строением:

– при использовании нейтральных канифольных эмульсий:



– при использовании высокосмоляных канифольных эмульсий:



Коагуляты, образовавшиеся в области II, имеют электрокинетический потенциал, соответствующий области критических значений ($-20 \leq \xi_{cp} \leq +20$ мВ и $-15 \leq \xi_{cp} \leq +15$ мВ для нейтральных и высокосмоляных эмульсий соответственно). В целом они являются электронейтральными и способны к агрегированию. В результате протекающего коагуляционного процесса, когда соотношение канифольная

эмульсия : электролит повышается от 1 : 0,45 до 1 : 0,73, происходит снижение рН дисперсной системы и формируются коагуляты, способные к пептизации. Их средний диаметр (d_{cp}) и электрокинетический потенциал (ξ), как видно из табл. 5, зависят от вида канифольной эмульсии и присутствующих в ней смоляных кислот.

Сопоставительный анализ результатов исследования, представленных в табл. 5, свидетельствует о том, что использование высокосмоляных канифольных эмульсий вместо нейтральных позволяет, во-первых, приблизить рН дисперсных систем к нейтральной области и, во-вторых, уменьшить степень агрегирования коагулюмов, благодаря чему снижаются размеры коагулятов d_{cp} от 1050–1500 до 550–1200 нм и повышается их способность к пептизации.

Следовательно, процесс электролитной коагуляции (область II) протекает в том случае, когда в дисперсной системе присутствует необходимое количество электролита с определенным содержанием в нем ионов-коагуляторов Al(H₂O)₆³⁺, Al(H₂O)₅(OH)²⁺ и Al(H₂O)₄(OH)₂⁺. Образовавшиеся мицеллы, присутствующие в дисперсных системах, полученных с использованием нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий, отличаются структурой ядра и количеством противоионов в адсорбционных слоях. Мицеллы агрегируются и формируют коагуляты. Их размер зависит от вида канифольной эмульсии (нейтральной или высокосмоляной) и присутствующих к ним смоляных кислот (одно-, двух- и трехосновных).

Таблица 5

Свойства коагулятов, образовавшихся в области II, при повышении соотношения канифольная эмульсия : электролит от 1 : 0,45 до 1 : 0,73

Вид канифольной эмульсии	Вид смоляной кислоты	Снижение рН дисперсной системы	Свойства коагулятов	
			диапазон изменения размеров (d_{cp}), нм	диапазон изменения электрокинетического потенциала (ξ), мВ
Нейтральная	Одноосновная	От 6,5 до 6,2	От 160–165 до 1200–1400	От – 20 до +20
	Двухосновная	От 6,6 до 6,2	От 175–180 до 1050–1200	
	Трехосновная	От 7,4 до 7,2	От 195–197 до 1300–1500	
Высокосмоляная	Одноосновная	От 7,5 до 7,3	От 180–183 до 600–800	От –15 до +15
	Двухосновная	От 7,5 до 7,3	От 185–188 до 550–700	
	Трехосновная	От 6,5 до 6,3	От 215–216 до 1000–1200	

Сформированные коагуляты имеют небольшой размер (табл. 5), который не превышает 1500 и 1200 нм для нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий соответственно. Это способствует повышению способности коагулятов к пептизации.

Область III характеризуется протеканием процесса пептизации. Электронеутральные коагуляты, образовавшиеся в области II (первая область электролитной коагуляции), подвергаются дезагрегированию в присутствии ионов-пептизаторов, роль которых выполняют тетраакваалюминиевые катионы $Al(H_2O)_6^{3+}$. Протеканию процесса пептизации способствует увеличение содержания в дисперсной системе ионов-пептизаторов за счет повышения соотношения канифольная эмульсия : электролит от 1 : 0,73 до 1 : 1,20. Процесс пептизации начинается и завершается при определенном содержании в дисперсной системе электролита, обеспечивающем ее рН в требуемом диапазоне (табл. 6).

Присутствие в дисперсной системе ионов-пептизаторов способствует постепенному дезагрегированию коагулятов, имеющих размер 1050–1500 и 550–1200 нм в нейтральных и высокосмоляных эмульсиях соответственно. Следствием этого является получение новых проклеивающих комплексов в виде мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц. Они имеют средний диаметр (d_n), максимально приближающийся к исходному размеру частиц дисперсной фазы (d_0).

После завершения пептизационного процесса образуются мелкодисперсные проклеивающие комплексы, о чем свидетельствует выполнение условия $d_n \approx d_0$.

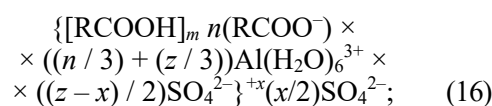
Область IV свидетельствует о существовании агрегативно устойчивых пептизированных частиц, являющихся мелкодисперсными ($d_n \approx d_0$) и положительно заряженными ($\xi_n \gg +20$ мВ). Соотношение канифольная эмульсия : электролит находится в диапазоне от 1 : 1,20 до 1 : 1,32. Увеличение содержания электролита в дисперсной системе способствует повышению количества ка-

тионов $Al(H_2O)_6^{3+}$, присутствующих в адсорбционном слое структурных единиц, и, следовательно, возрастанию положительных значений электрокинетического потенциала пептизированных частиц (ξ_n). Достижимые значения составляют $\xi_n = +x$ и $\xi_n = +2a$ для частиц, полученных при использовании нейтральных (16) и высокосмоляных (17) канифольных эмульсий соответственно.

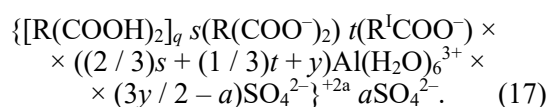
Строение структурных единиц пептизированных частиц существенно отличается от структуры исходных частиц дисперсной фазы ((1)–(6)), коагулюмов ((7)–(9)) и коагулятов ((10)–(15)). Принципиальное отличие состоит в строении адсорбционных и диффузных слоев.

Структурные единицы пептизированных частиц имеют следующее строение:

– при использовании нейтральных канифольных эмульсий:



– при использовании высокосмоляных канифольных эмульсий:



Пептизированные частицы отличаются строением, показанным в выражениях (16) и (17) в фигурных скобках. Они являются положительно заряженными. Ядром пептизированных частиц выступает компактный агрегат, состоящий из свободных смоляных кислот, на поверхности которых располагаются потенциалопределяющие ионы. Последние играют стабилизирующую роль. Получено, что при использовании нейтральных канифольных эмульсий в составе адсорбционного и диффузного слоев пептизированных частиц (16) присутствуют противоионы SO_4^{2-} в количествах $(z-x)/2$ и $x/2$ соответственно, а при использовании высокосмоляных эмульсий (17) – в количествах $(3y/2 - a)$ и a соответственно.

Таблица 6

Условия протекания процесса пептизации в области III

Вид канифольной эмульсии	Вид смоляной кислоты	рН дисперсной системы	
		начало процесса пептизации	Завершение процесса пептизации
Нейтральная	Одноосновная	6,2	5,9
	Двухосновная	6,2	5,8
	Трехосновная	7,2	6,9
Высокосмоляная	Одноосновная	7,3	7,2
	Двухосновная	7,3	7,2
	Трехосновная	6,3	6,0

Пептизированные частицы, обладая энергией отталкивания, в отличие от коагулятов и коагулятов, не подвергаются агрегированию. При этом ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$, входящие в состав адсорбционного слоя, усиливают положительные значения электрокинетического потенциала пептизированных частиц.

Установлено, что пептизированные частицы сохраняют свою агрегативную устойчивость при строго определенных значениях pH дисперсных систем (табл. 7). Эти данные свидетельствуют о важной роли электролита и присутствующих в нем ионов $Al(H_2O)_6^{3+}$.

Структура пептизированных частиц подтверждается результатами электронно-зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (рис. 2 и табл. 8), приведенного в качестве примера при использовании высокосмоляной (двухосновной) канифольной эмульсии.

Из табл. 8 видно, что элементный состав коагулятов отличается от элементного состава пептизированных частиц. Особенно заметно это отражается на содержании алюминия (Al) и серы (S), что можно объяснить тем фактом, что в адсорбционном слое пептизированных частиц, структура которых представлена в выражении (17), присутствуют ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$ и SO_4^{2-} .

Сопоставительный анализ представленных данных подтверждает изменение строения структурной единицы дисперсной фазы пептизированных частиц, полученных в результате дезагрегирования коагулятов, образовавшихся в первой области электролитной коагуляции нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий.

Установлено, что процесс пептизации может протекать полностью ($d_n \approx d_0$) или частично ($d_n > d_0$). Характер этого процесса зависит от состава и свойств исходных дисперсных систем (табл. 9). Полученные новые проклеивающие комплексы (пептизированные частицы) отличаются размерами (d_n) и электрокинетическим потенциалом (ξ_n).

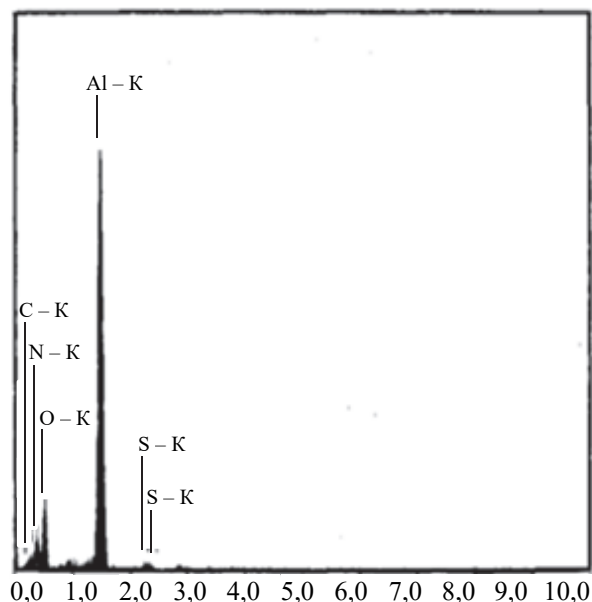


Рис. 2. Результаты электронно-зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа пептизированных частиц, полученных при использовании электролита с pH 1,95 (содержит 100% $Al(H_2O)_6^{3+}$)

Таблица 7

Значения pH дисперсных систем для обеспечения агрегативной устойчивости пептизированных частиц

Вид канифольной эмульсии	Вид смоляной кислоты	Значения pH дисперсных систем	
		начало области	окончание области
Нейтральная	Одноосновная	5,9	5,6
	Двухосновная	5,8	5,2
	Трехосновная	6,9	6,5
Высокосмоляная	Одноосновная	7,2	6,5
	Двухосновная	7,2	6,5
	Трехосновная	6,0	5,7

Таблица 8

Элементный состав коагулятов и пептизированных частиц при использовании в дисперсной системе электролита с pH 1,95 (содержит 100% $Al(H_2O)_6^{3+}$)

Состав дисперсной системы		Элементный состав (числитель – % мас., знаменатель – % атомные)				
соотношение канифольная эмульсия : электролит	вид проклеивающих комплексов	C	N	O	Al	S
1 : 0,52	Коагуляты	$\frac{23,03}{31,26}$	$\frac{2,04}{2,55}$	$\frac{28,34}{33,21}$	$\frac{46,59}{32,98}$	–
		$\frac{20,03}{30,18}$	$\frac{2,01}{2,12}$	$\frac{27,14}{29,18}$	$\frac{48,63}{33,14}$	$\frac{2,19}{5,38}$

Таблица 9

Влияние исходных дисперсных систем на свойства пептизированных частиц и характер процесса пептизации

Исходные дисперсные системы				Свойства пептизированных частиц		Характер процесса пептизации
вид канифольной эмульсии	вид смоляной кислоты	d_0 , нм	ξ_0 , мВ	d_n , нм	ξ_n , мВ	
Нейтральная	Одноосновная	160	-45	160-165	от +27 до +30	Полностью
	Двухосновная	175	-70	340-360	от +22 до +25	Частично
	Трехосновная	195	-73	450-500	от +22 до +25	Частично
Высокосмоляная	Одноосновная	180	-25	180-183	от +30 до +35	Полностью
	Двухосновная	185	-38	185-188	от +32 до +37	Полностью
	Трехосновная	215	-86	215-216	от +28 до +32	Частично

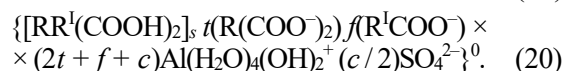
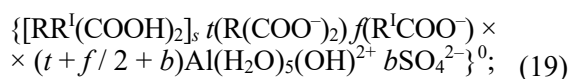
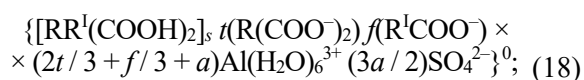
Следовательно, структура и свойства пептизированных частиц зависят от состава и свойств исходных дисперсных систем, полученных с использованием нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий и отличающихся структурой смоляных кислот (одно-, двух- и трехосновных).

Установлено, что структурные единицы пептизированных частиц, образовавшихся при использовании нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий, в целом являются идентичными, поскольку содержат ядро и адсорбционный и диффузный слой. Ядром структурных единиц пептизированных частиц является компактный агрегат, сформированный из свободных и нейтрализованных смоляных кислот.

Однако адсорбционный слой полученных новых частиц в отличие от коагулюмов, образовавшихся в первой области электролитной коагуляции исследуемых канифольных эмульсий, дополнительно содержит ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$ и SO_4^{2-} .

Определено, что ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$ придают пептизированным частицам положительный электрокинетический потенциал, который находится в диапазоне от +32 до +37 мВ. Это позволяет осуществить процесс проклейки в режиме гетероадагуляции за счет обеспечения равномерного распределения монослоем и прочной фиксации пептизированных частиц на поверхности волокон. Следствием этого является улучшение гидрофобности бумаги и картона, о чем свидетельствует снижение показателя «впитываемость при одностороннем смачивании» от 30-40 до 11-21 г/м².

Область V характеризуется возобновлением коагуляционного процесса и образованием крупнодисперсных коагулятов, размер которых превышает 3500 нм и достигает 6500 нм. Присутствующие ионы участвуют в образовании электронейтральных коагулюмов следующего строения:



Структура коагулюмов, полученных в присутствии электролита с pH 4,30, и сформированных из них коагулятов подтверждается результатами исследования (рис. 3 и табл. 8).

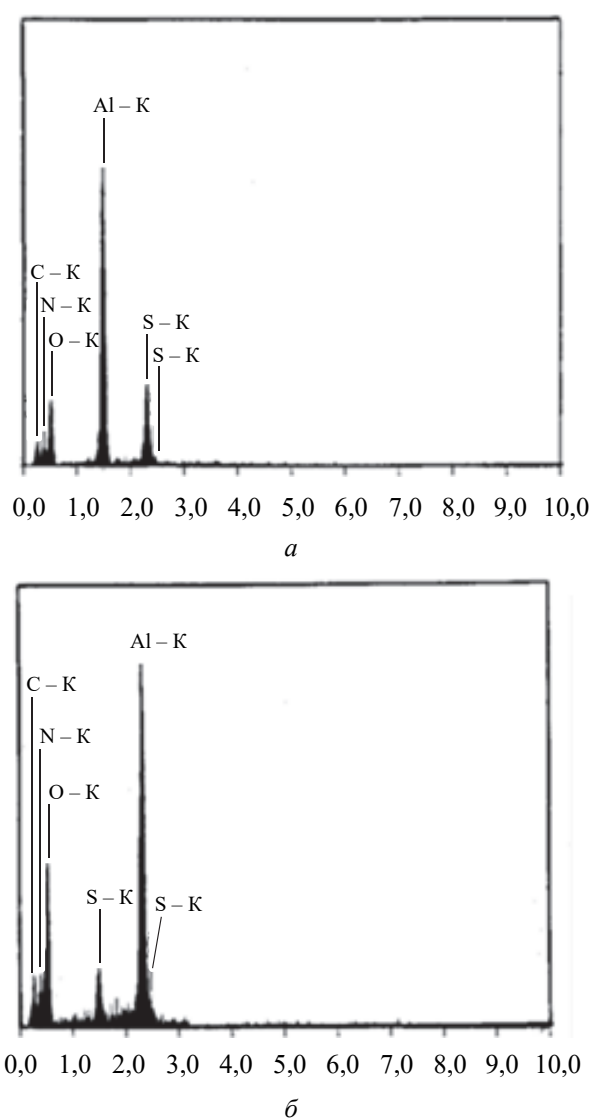


Рис. 3. Результаты электронно-зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа коагулятов, образовавшихся в области V при использовании нейтральных (а) и высокосмоляных (б) канифольных эмульсий

Электрокинетический потенциал коагулятов (непептизирующихся) находится в области критических значений и максимально приближается к изоэлектрическому состоянию, когда $\xi \rightarrow 0$. Этому способствует увеличение содержания в дисперсной системе электролита, когда соотношение канифольная эмульсия : электролит составляет 1 : 3,00 и 1 : 5,00 при проклейке целлюлозных и макулатурных суспензий соответственно. Процесс электролитной коагуляции протекает во второй области. Такие условия получения проклеивающих комплексов моделируют существующую технологию проклейки волокнистых суспензий в режиме гомотоагуляции.

Коагуломы (18)–(20) образуются из пептизированных частиц, потерявших агрегативную устойчивость из-за избыточного содержания в дисперсной системе ионов $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$. При этом в диффузных слоях коагуломов отсутствуют ионы SO_4^{2-} , поскольку все их эквивалентное количество находится в адсорбционных слоях. Установлено, что коагуломы отличаются качественным составом адсорбционных слоев, поскольку в их состав входят разные ионы ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (18), $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ (19), $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ (20) и SO_4^{2-} (18)–(20)).

Сопоставительный анализ результатов исследования (рис. 3 и табл. 8) свидетельствует о том, что коагуломы, агрегирующиеся в коагуляты, содержат в своей структуре углерод (С), кислород (О), алюминий (Al) и серу (S). Однако в дисперсной системе (рис. 3, б) дополнительно присутствует азот (N), поскольку в составе ядра содержится азотсодержащее модифицирующее вещество. Элементный состав коагуломов отличается тем, что, во-первых, ядро мицеллы сформировано из компактных агрегатов и потенциалоопределяющих ионов различной структуры и, во-вторых, в состав адсорбционных слоев входит разное количество ионов-коагуляторов.

Следовательно, увеличение содержания электролита в исследуемых дисперсных системах, содержащих пептизированные частицы, приводит к изменению структуры проклеивающих комплексов и их свойств. Образовавшиеся коагуломы агрегируются, что можно объяснить протеканием коагуляционного процесса в области II электролитной коагуляции. Установлено, что повышение электрокинетического потенциала пептизированных частиц сопровождается увеличением содержания ионов SO_4^{2-} в составе адсорбционных слоев коагуломов, агрегирующихся в крупнодисперсные электронейтральные коагуляты. Поэтому процесс проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных), протекающий в традиционном режиме гомотоагуляции (существующая технология), не обеспечивает равномерного распределения и прочной фиксации проклеивающих комплексов (коагулятов) на поверхности волокон. Это является одной из основных причин нежелательного снижения гидрофобности бумаги и картона, о чем свидетельствует повышение показателя «впитываемость при одностороннем смачивании» от 30 до 40 г/м².

Область VI отличается от области V избыточным содержанием в дисперсной системе электролита, о чем свидетельствует повышение соотношения канифольная эмульсия : электролит от 1 : 3,00 до 1 : 4,55 в целлюлозных суспензиях и от 1 : 5,00 до 1 : 6,55 в макулатурных суспензиях. Коагуляция сопровождается седиментацией агломератов. При этом в дисперсной системе присутствуют коагуляты, находящиеся во взвешенном состоянии, и крупнодисперсные коагуляты, образующие осадки. Нежелательный процесс гомотоагуляции усиливается, что приводит к дальнейшему ухудшению гидрофобности бумаги и картона из-за повышения впитываемости при одностороннем смачивании от 40 до 70 г/м².

Таблица 10

Элементный состав коагулятов в зависимости от составов исходных дисперсных систем

Составы исходных дисперсных систем		Элементный состав коагулятов (числитель – % мас., знаменатель – % атомные)				
вид канифольной эмульсии	вид смоляной кислоты	С	N	О	Al	S
Нейтральная	Одноосновная	<u>24,88</u>	–	<u>27,00</u>	<u>45,12</u>	<u>3,00</u>
		31,86		27,01	35,08	6,05
	Двухосновная	<u>28,64</u>	<u>2,01</u>	<u>24,18</u>	<u>44,75</u>	<u>2,43</u>
		36,48	2,13	26,00	32,15	5,37
	Трехосновная	<u>27,46</u>	<u>3,05</u>	<u>25,04</u>	<u>45,00</u>	<u>2,50</u>
		33,67	3,47	26,17	34,57	5,59
Высокосмоляная	Одноосновная	<u>20,94</u>	–	<u>26,91</u>	<u>47,32</u>	<u>2,82</u>
		30,72		27,94	33,06	6,15
	Двухосновная	<u>19,18</u>	<u>3,15</u>	<u>27,82</u>	<u>45,14</u>	<u>4,71</u>
		21,14	3,78	28,14	39,80	7,14
	Трехосновная	<u>20,90</u>	<u>2,75</u>	<u>27,05</u>	<u>46,15</u>	<u>3,15</u>
		26,40	2,84	27,08	37,14	6,54

Следовательно, процесс проклейки волокнистых суспензий в режиме гомокоагуляции (существующая технология), протекающий в области VI, свидетельствует об избыточном содержании в дисперсной системе электролита. Последний усиливает коагуляционный процесс, что ухудшает свойства проклеивающих комплексов и снижает их гидрофобизирующее действие на бумагу и картон.

Заключение. Использование для гидрофобизации бумаги и картона нейтральных и высокомолекулярных канифольных эмульсий позволяют получать проклеивающие комплексы в виде коагулятов (существующая технология) и пептизированных частиц (разработанная технология).

Частицы дисперсной фазы, содержащиеся в исходных канифольных эмульсиях, отличаются структурой (составом ядра и адсорбционных и диффузных слоев), электрокинетическим потенциалом ($-25 \leq \xi_0 \leq -86$ мВ), размерами ($160 \leq d_0 \leq 215$ нм) и способностью оказывать гидрофобизирующее действие на бумагу и картон. Одним из основных факторов, влияющих на структуру и свойства сформированных проклеивающих комплексов, является содержание в дисперсной системе электролита $Al_2(SO_4)_3$ и присутствующие в нем ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ и SO_4^{2-} .

Определено, что при увеличении соотношения канифольная эмульсия : электролит от 1 : 0,10 до 1 : 3,00 и более в дисперсной системе протекают шесть видов процессов, оказывающих существенное влияние на структуру и свойства проклеивающих комплексов. В области I формируются отрицательно заряженные коагулюмы. В обнаруженных нами трех следующих областях II–IV (предлагаемая технология) последовательно протекают следующие процессы: сначала – коагуляция (область II), в результате чего образуются коагуляты, способные к пептизации (деагрегированию), а затем – их пептизация (область III), благодаря чему формируются новые проклеивающие комплексы в виде пептизированных частиц; в области IV эти частицы

сохраняют свою агрегативную устойчивость. Две следующие области V и VI (существующая технология) характерны для соотношения канифольная эмульсия : электролит, превышающего 1 : 3,00; в этом случае возобновление коагуляционного процесса приводит сначала к образованию крупнодисперсных коагулятов (область V), не способных к пептизации, а затем (область VI) – коагулятов, находящихся во взвешенном состоянии и / или образующих осадки.

Впервые показано, что замена коагулятов (существующая технология – формируются в областях V и VI) на пептизированные частицы (предлагаемая технология – образуются в областях II–IV) позволяет сместить процесс проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетерокоагуляции. Достижимый положительный эффект объясняется не только улучшением свойств проклеивающих комплексов, но и повышением их гидрофобизирующего действия на бумагу и картон. Этому способствует присутствие в дисперсной системе необходимого количества электролита и формирование коагулюмов (мицелл), отличающихся строением ядра и адсорбционного и диффузного слоев. Поэтому изменение структуры коагулюмов способствует формированию из них проклеивающих комплексов, размеры которых уменьшаются от 3500–6500 до 160–215 нм, а электрокинетический потенциал, наоборот, повышается от изоэлектрического состояния до положительных значений (от +32 до +37 мВ).

Следствием этого является обеспечение равномерности распределения новых проклеивающих комплексов (мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц) монослоем и повышение прочности их фиксации на поверхности волокон (целлюлозных и макулатурных). Поэтому гидрофобность бумаги и картона улучшается в 1,9–2,7 раза, о чем свидетельствует снижение впитываемости при одностороннем смачивании от 30–40 до 11–21 г/м².

Список литературы

1. Фляте Д. М. Технология бумаги. Москва: Лесная промышленность, 1988. 440 с.
2. Черная Н. В., Ламоткин А. И. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах. Минск: БГТУ, 2003. 345 с.
3. Черная Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона. Минск: БГТУ, 2009. 394 с.
4. Хованский В. В., Дубовый В. К., Кейзер П. М. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона. СПб., 2013. 151 с.
5. Bicu I. Water soluble polymers from Diels-Alder adducts of abietic acid as paper additives // *Macromol. Mater. Eng.* 2000. No. 280/281. P. 47–53.
6. Шабиев Р. О., Смолин А. С. Анализ электрокинетических параметров бумажной массы. СПб.: СПб ГТУРП. 2012. 80 с.
7. Кожевников С. Ю., Ковернинский И. Н. Межволоконные электростатические связи в бумаге // *Химия растительного сырья.* 2012. № 3. С. 197–202.

8. Черная Н. В. Концептуальное развитие теории и технологии проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1, № 1. С. 76–90.
9. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. Т. 2. Производство бумаги и картона. Ч. 2. Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит / В. И. Комаров [и др.] СПб.: Политехника, 2006. 499 с.
10. Кожевников С. Ю., Ковернинский И. Н. Химия и технология «СКИФ» для бумаги. М.: МГУЛ, 2010. 91 с.
11. Kotitschke G. "Triple star" – The State of the Art and Most Efficient Production Line in the World for Woodfree Cjfted Papers. Voith, 2002. 186 p.
12. Loretzen & Wetter. Paper Testing and Process Optimization. L & Handbook, 2000. 218 p.
13. Eklund. Die Vorgange unter dem Schaber beim Glattachaber-Streichen // Wochenblatt für Papierfabrikation. 1978. No. 18. P. 709–714.
14. Повышение качества бумаги из макулатуры химическими функциональными веществами / А. А. Остапенко [и др.] // Химия растительного сырья. 2012. № 1. С. 187–190.
15. Мишурина О. А., Ершова О. А. Способы гидрофобизации и упрочнения композиционных целлюлозных материалов из вторичного сырья // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 10. С. 363–366.
16. Химия бумаги: исследование действия упрочняющих и обезвоживающих добавок / З. О. Шабиев [и др.] // Химия растительного сырья. 2014. № 4. С. 263–270.
17. Zholnerovich N. V., Nicolaychik I. V., Chernaya N. V. Influence of urea-formaldehyde oligomer composition on technical paper properties // Proceedings of BSTU. No. 4, Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology. 2014. P. 125–127.
18. Копылов М. Н., Радион Е. В., Баев А. К. Распределение различных форм алюминия (III) и меди (II) в растворах и схема процесса гетероядерного гидроксокомплексообразования // Координационная химия. 1995. Т. 21, № 1. С. 66–71.
19. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). М.: Химия, 1982. 400 с.
20. Фридрихберг Д. К. Курс коллоидной химии. Ленинград: Химия, 1984. 368 с.

References

1. Flyate D. M. *Tekhnologiya bumagi* [Paper technology]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1988. 440 p. (In Russian).
2. Chernaya N. V., Lamotkin A. I. *Prokleyka bumagi i kartona v kisloy i neytral'noy sredakh* [Sizing paper and cardboard in acidic and neutral media]. Minsk, BGTU Publ., 2003. 345 p. (In Russian).
3. Chernaya N. V. *Teoriya i tekhnologiya kleenykh vidov bumagi i kartona* [Theory and technology of glued types of paper and cardboard]. Minsk, BGTU Publ., 2009. 394 p. (In Russian).
4. Khovansky V. V., Duboviy, V. K. Keizer P. M. *Primeneniye khimicheskikh vspomogatel'nykh veshchestv v proizvodstve bumagi i kartona* [Use of chemical excipients in the production of paper and cardboard]. St. Petersburg., 2013. 151 p. (In Russian).
5. Bicu I. Water soluble polymers from Diels-Alder adducts of abietic acid as paper additives. *Macromol. Mater. Eng.*, 2000, no. 280/281, pp. 47–53.
6. Shabiev R. O., Smolin A. S. *Analiz elektrokineticheskikh parametrov bumazhnoy massy* [Analysis of electrokinetic parameters of paper mass]. St. Petersburg, SPb GTURP Publ., 2012. 80 p. (In Russian).
7. Kozhevnikov S. Yu., Koverninsky I. N. Inter-Fiber electrostatic bonds in paper. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2012, no. 3, pp. 197–202 (In Russian).
8. Chernaya N. V. Conceptual development of the theory and technology of sizing paper and cardboard with hydrodispersions of modified rosin in the mode of heteroadagulation of peptized particles. *Polimernyye materialy i tekhnologiya* [Polymer materials and technologies], 2015, vol. 1, no. 1, pp. 76–90 (In Russian).
9. Komarov V. I., Laptev L. N., Koverninskiy I. N., Vinogradova S. G., Glazunov A. I., Bel'skiy A. P., Akim E. L., Nevolin V. F. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva. Tom 2. Proizvodstvo bumagi i kartona. Ch. 2. Osnovnyye vidy i svoystva bumagi, kartona, fibry i drevesnykh plit* [Technology of pulp and paper production. Vol. 2. Production of paper and cardboard. Part 2. Technology of production and processing of paper and cardboard]. St. Petersburg, Polytekhnika Publ., 2006. 499 p. (In Russian).
10. Kozhevnikov S. Yu., Koverninsky I. N. *Khimiya i tekhnologiya "SKIF" dlya bumagi* [Chemistry and technology "SKIF" for paper]. Moscow, MGUL Publ., 2010. 91 p. (In Russian).
11. G. Kotitschke "Triple star" – The State of the Art and Most Efficient Production Line in the World for Woodfree Papers Cjfted. Voith, 2002. 186 p.

12. Loretzen & Wetter. *Paper Testing and Process Optimization*. L & Handbook, 2000. 218 p.
13. Eklund. Die Vorgänge beim unter dem Schaber Glattachaber-Streichen. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 1978, no. 18, pp. 709–714.
14. Ostapenko A. A., Moroz V. N., Barbash V. A., Kozhevnikov S. Yu., Dubovyy V. K., Koverninskiy I. N. Improving the quality of paper from waste paper with chemical functional substances. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2012, no. 1, pp. 187–190 (In Russian).
15. Mishurina O. A., Ershova O. A. Methods of hydrophobization and hardening of composite cellulose materials from secondary raw materials. *Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy* [International Journal of Applied and Fundamental Research], 2016, no. 10, pp. 363–366 (In Russian).
16. Shabiev R. O., Smolin A. S., Kozhevnikov Yu. S., Koverninskiy I. N. Paper chemistry: investigation of the hardening and dehydrating additives action. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2014, no. 4, pp. 263–270 (In Russian).
17. Zholnerovich N. V., Nicolaychik I. V., Chernaya N. V. Influence of urea-formaldehyde oligomer composition on technical properties of paper. *Proceedings of BSTU*, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, 2014, pp. 125–127.
18. Kopylovich M. N., Radion E. V., Baev A. K. Raspredelenie razlichnyh form alyuminiya (III) i medi (II) v rastvorah i skhema processa geteroayadernogo gidroksokompleksoobrazovaniya. *Koordinatsionnaya khimiya* [Coordination chemistry], 1995, vol. 21, no. 1, pp. 66–71 (In Russian).
19. Frolov Y. G. *Kurs kolloidnoy khimii (Poverkhnostnyye yavleniya i dispersnyye sistemy)* [Course of colloid chemistry (Surface phenomena and dispersed systems)]. Moscow, Khimiya Publ., 1982. 400 p. (In Russian).
20. Fridrihberg D. K. *Kurs kolloidnoy khimii* [Course of colloid chemistry]. Leningrad, Khimiya Publ., 1984. 368 p. (In Russian).

Информация об авторах

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

Герман Наталия Александровна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: natalka_wow@mail.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@belstu.by

Дашкевич Светлана Аркадьевна – стажер младшего научного сотрудника кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dashkevich@belstu.by

Information about the authors

Chernaya Natal'ya Viktorovna – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chornaya@belstu.by

Herman Nataliya Aleksandrovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: natalka_wow@mail.ru

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

Dashkevich Svetlana Arkad'yevna – Trainee Junior Researcher, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dashkevich@belstu.by

Поступила 15.03.2022

УДК 666.973.6/691.542

Е. И. Барановская¹, А. А. Мечай¹, А. Т. Волочко², С. Гусаров²¹Белорусский государственный технологический университет
Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДОБАВКИ ДОЛОМИТА В ТЕХНОЛОГИИ
АВТОКЛАВНОГО ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА**

В качестве карбонатной добавки в ячеистый бетон автоклавного твердения в работе использовали отсеы от дробления доломитовых пород, который вводили на стадии помола песчаного шлама. Добавка вводилась взамен 10–30 мас. % цемента. Исследованы показатели, характеризующие реологические свойства полученных ячеисто-бетонных смесей (растекаемость по Суттарду, время вспучивания массива, время до набора пластической прочности). Установлено, что при дозировке добавки доломита 15–30% от массы цемента сокращается время вспучивания массива с 11 мин для контрольного состава до 7–9 мин, время до набора пластической прочности – со 130 мин до 114–125 мин. Однако такое изменение параметров ячеисто-бетонной смеси не является существенным и, соответственно, не требуется ее корректировка по составу. Результаты исследования основных физико-механических свойств показали, что при содержании добавки доломита 15–25% от массы цемента коэффициент конструктивного качества бетона увеличивается в 1,15–1,40 раза по сравнению с контрольным образцом. Это объясняется изменением состава и структуры продуктов гидросиликатного твердения в присутствии карбонатов. Показано, что введение доломита вызывает изменение морфологии гидратных соединений, а микроструктура бетона характеризуется высоким содержанием игольчатых и волокнистых кристаллов гидросиликатов кальция, что способствует уплотнению и упрочнению материала межпоровой перегородки и позволит получить материал с требуемыми физико-механическими свойствами.

Ключевые слова: автоклавный ячеистый бетон, доломит, портландцемент, реологические свойства, песчаный шлам, структура, гидросиликаты кальция, физико-механические свойства.

Для цитирования: Барановская Е. И., Мечай А. А., Волочко А. Т., Гусаров С. Использование добавки доломита в технологии автоклавного ячеистого бетона // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 94–99.

Ye. I. Baranovskaya¹, A. Miachai¹, A. T. Volochko², S. Husarau²¹Belarusian State Technological University
Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus**THE USE OF DOLOMITE ADDITIVES IN AUTOCLAVED AERATED
CONCRETE TECHNOLOGY**

Screenings of dolomite rocks were used as a carbonate additive in autoclaved aerated concrete, which was added at the stage of grinding sandy sludge. The additive content was 10–30 wt.% of cement. The rheological properties of aerated concrete mixtures (spreadability according to Suttard, the time of swelling of the massif, the time to the set of plastic strength) were studied. It has been established that at a dosage of dolomite additive of 15–30 wt.% of cement, the swelling time of the massif is reduced from 11 min for the control composition to 7–9 min, the time to plastic strength is reduced from 130 min to 114–125 min. However, such a change in the parameters of the aerated concrete mixture is not significant and, accordingly, its composition is not required to be adjusted. The results of the study of the main physical and mechanical properties showed that at a dosage of dolomite additive of 15–25 wt.% of cement, the coefficient of constructive quality of concrete increases by 1.15–1.40 times compared to the control sample, which is explained by a change in the composition and structure of hydrosilicate hardening products in the presence of carbonates. It is shown that the adding of dolomite leads to a change in the morphology of hydrate compounds, and the microstructure of concrete is characterized by a high content of needle and fibrous crystals of calcium silicate hydrate, which contributes to the compaction and strengthening of the material of the interpore wall and will allow to obtain a material with the required physical and mechanical properties.

Key words: autoclaved aerated concrete, dolomite, portland cement, rheological properties, sand sludge, structure, calcium silicate hydrate, physical and mechanical properties.

For citation: Baranovskaya Ye. I., Miachai A., Volochko A. T., Husarau S. The use of dolomite additives in autoclaved aerated concrete technology. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 94–99 (In Russian).

Введение. Технология автоклавного ячеистого бетона предусматривает использование в качестве вяжущих веществ извести и цемента, в качестве кремнеземистого компонента – кварцевого песка. Однако нормативно-технической документацией допускается применение и других материалов, обеспечивающих получение бетонов, которые по своим свойствам удовлетворяют требованиям стандартов. Одним из актуальных направлений развития технологии строительных материалов является экономия материальных и энергетических ресурсов, что возможно за счет вовлечения местного сырья и отходов различных производств. Известно [1–4] производство и использование карбонатных цементов в различных технологиях, в том числе для повышения долговечности автоклавного ячеистого бетона. Доступным сырьем в наших условиях является доломит. В составе ячеисто-бетонных смесей указанная добавка не считается инертным компонентом и участвует в процессах твердения, начиная со стадии созревания массива и далее при гидротермальной обработке в автоклаве. Опыт ЗАО «Могилевский КСИ» показывает, что добавка доломита не приводит к ухудшению свойств ячеисто-бетонных изделий и позволяет снизить расход цемента до 30 мас. %. Однако на предприятии используют доломитовую муку, являющуюся товарным продуктом и имеющую достаточно высокую стоимость по сравнению с отсевом от дробления доломитовых пород, который целесообразно вводить в мельницу песчаного шлама.

Использование карбонатных пород (известняков, доломитов, мрамора и др.) в качестве заполнителей в составе тяжелых цементных бетонов и неавтоклавного пенобетона достаточно известно, а результаты научных исследований в указанном направлении представлены в многочисленных публикациях [1–6]. Авторами [4–7] установлено, что карбонатные породы не являются инертными компонентами и обеспечивают высокую прочность зоны контакта заполнителя с цементным камнем за счет изменения состава и структуры продуктов твердения. В результате взаимодействия трехкальциевого алюмината с карбонатом кальция могут образовываться гидрокарбоалюминаты кальция переменного состава, а также в твердеющей системе возможно образование гидрокарбоната кальция $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$, таумасита – гидросульфокарбосиликата кальция состава $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Образование указанных соединений может приводить к возникновению дополнительных напряжений в структуре бетона. Поэтому, несмотря на положительное влияние карбонатных добавок на прочностные свойства материала, не менее важен вопрос его долговечности.

Так как ячеисто-бетонная смесь является более сложной многокомпонентной системой, научный интерес представляют исследования влияния карбонатных добавок на реологические свойства сырьевых смесей и физико-механические свойства готовых изделий во взаимосвязи с особенностями формирования состава и структуры новообразований на всех стадиях технологического процесса.

Цель работы – исследование влияния добавки доломита на реологические свойства ячеисто-бетонных смесей и физико-механические свойства бетона.

Основная часть. Наиболее технологичными смесями, корректировку которых удобно производить в лабораторных условиях, являются смеси, рассчитанные на получение ячеистого бетона со средней плотностью 400–500 кг/м³. В качестве сырьевых материалов для получения указанных ячеисто-бетонных смесей в соответствии с СТБ 1570-2005 использовали портландцемент марки М500, отвечающий требованиям ГОСТ 10178–85 и СТБ ЕН 197-1, известь негашеную кальциевую с содержанием активных СаО и MgO 70–90 мас. %. В качестве кремнеземистого компонента для приготовления известково-песчаного вяжущего и песчаного шлама применяли песок по ГОСТ 8736–2014 и СТБ 1727-2007 с содержанием кварца (несвязанного SiO₂) не менее 70 мас. %. Для получения поровой структуры ячеистого бетона применяли алюминиевую пудру ПАП-2, обеспечивающую заданную среднюю плотность и требуемые физико-механические показатели ячеистого бетона.

В качестве карбонатной добавки использовали отсев от дробления доломитовых пород ОАО «Доломит», который вводили в состав ячеисто-бетонных смесей на стадии помола песчаного шлама. Добавка вводилась взамен 10–30 мас. % цемента. В качестве контрольных в работе были приняты бездобавочные образцы.

Формование изделий осуществляли литьевым способом в разъемных металлических формах 70×70×70 мм при водотвердом отношении смеси (В / Т) 0,6, гидротермальную обработку образцов проводили в лабораторном автоклаве при избыточном давлении насыщенного водяного пара 1,0 МПа, температуре 184°C и времени выдержки при рабочем давлении 8 ч.

Результаты исследований, приведенные в литературных источниках [2–4], показывают, что использование карбонатных добавок в составе бетонных смесей приводит к снижению их расслаиваемости, повышению водоудерживающей способности и пластичности. При этом тип карбонатных пород и способ их введения по-разному могут влиять на указанные характеристики.

По этой причине с целью определения необходимости корректировки состава сырьевых смесей было установлено влияние содержания добавки доломита на их реологические свойства и процесс вспучивания массивов. В лабораторных условиях для визуальной оценки высоты вспучивания массива использовали мерные стаканы с делениями. Полученные результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1
Основные показатели, характеризующие реологические свойства ячеисто-бетонных смесей

Состав, дозировка доломита (% от массы цемента)	Растекаемость по Сутгарду при В / Т 0,6, см	Время до набора пластической прочности (30 кПа), мин	Время вспучивания массива, мин
Контрольный, 0	32	130	11
Д500/10, 10	32	136	9
Д500/15, 15	30	125	7
Д500/20, 20	31	127	9
Д500/25, 25	33	125	9
Д500/30, 30	33	114	8

Для получения равномерной микро- и макроструктуры бетона необходимо обеспечить совпадение процессов газовыделения и структурообразования в ячеисто-бетонной смеси. Так как карбонатные добавки в зависимости от их типа способны замедлять схватывание цементного теста и существенно влиять на реологические свойства смеси за счет участия карбоната кальция в процессах твердения, важно было установить характер влияния доломита на указанные параметры. На основании полученных данных установлено, что введение доломита в состав ячеисто-бетонных смесей не приводит к замедлению темпа набора пластической прочности и не сказывается отрицательно на процессе вспучивания массивов.

Оценка растекаемости по Сутгарду показала, что независимо от его дозировки данный показатель находится на уровне контрольного состава, однако при содержании доломита 15–30% от массы цемента наблюдается сокращение времени вспучивания массива и времени до набора пластической прочности.

Анализ полученных данных показывает, что введение доломита, независимо от его дозировки, интенсифицирует процесс вспучивания в первые минуты, однако его влияние незначительно. При этом повышенная дозировка доломита (25–30% от массы цемента) обеспечивает характер созревания массива, схожий с контрольным составом.

Учитывая полученные результаты, корректировку смеси по водотвердому отношению в лабораторных условиях не проводили.

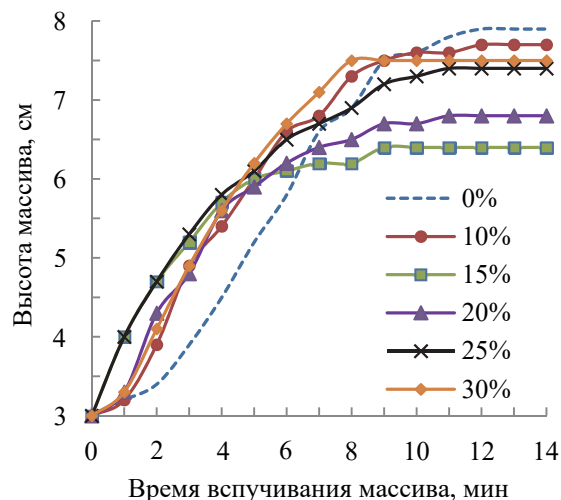


Рис. 1. Зависимость интенсивности вспучивания массива от дозировки добавки доломита

Данные по использованию карбонатных добавок в технологии цемента носят достаточно противоречивый характер [4–8]. С одной стороны, это эффективный способ снижения расхода клинкера в цементе и, соответственно, затрат на его производство, а также возможность получения вяжущих со специальными свойствами, с другой – участие составляющих таких добавок в процессах твердения может приводить к формированию продуктов, состав и структура которых отрицательно влияют на плотность и прочность материалов. Кроме того, опыт использования композиционных цементов показывает, что условия твердения являются одним из определяющих факторов эксплуатационных характеристик бетонов. Таким образом, с целью определения оптимального содержания добавки доломита в составе ячеисто-бетонных смесей и исключения его отрицательного влияния на характеристики готовых изделий, учитывая их твердение в условиях гидротермальной обработки при избыточном давлении насыщенного водяного пара, были изучены основные физико-механические свойства ячеистого бетона и исследована его структура. В табл. 2 и на рис. 2 представлены данные по влиянию добавки доломита на прочность и коэффициент конструктивного качества (ККК) бетона.

Установлено, что при дозировке добавки доломита 15–25% от массы цемента коэффициент конструктивного качества бетона увеличивается в 1,15–1,4 раза по сравнению с контрольным образцом, что, вероятно, объясняется изменением состава и структуры продуктов гидросиликатного твердения в присутствии карбонатов.

Таблица 2
Физико-механические свойства ячеистого бетона с добавкой доломита

Состав, дозировка доломита (% от массы цемента)	Средняя плотность в высушенном состоянии, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа
Контрольный, 0	503,9	1,63
Д500/10, 10	474,3	1,40
Д500/15, 15	475,8	1,78
Д500/20, 20	460,6	1,90
Д500/25, 25	465,4	1,60
Д500/30, 30	472,9	1,52

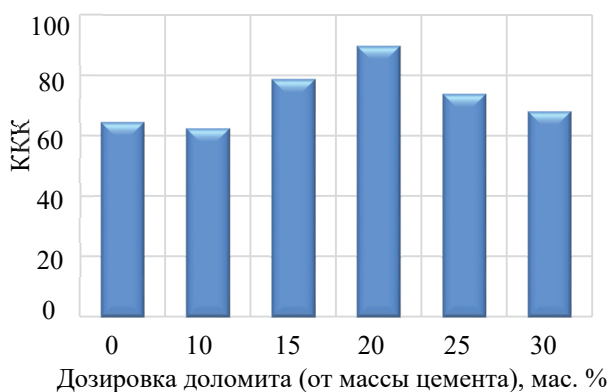


Рис. 2. Зависимость коэффициента конструктивного качества бетона от дозировки добавки доломита

Известно [4], что при использовании доломитового щебня в составе бетона в результате взаимодействия доломита с продуктами твердения цемента образуются гидратные соединения, которые могут существенно влиять на свойства цементного камня. Однако за счет появления кристаллов брусита в его структуре может возникать деструктивное расширение. В многокомпонентной твердеющей системе, в которой присутствуют гипс и карбонатные добавки, продукты твердения могут содержать сложные гидраты с сульфатными и карбонатными анионами, при этом ряд новообразований может находиться в гелевой фазе. Оптимальное соотношение кристаллической и гелевой фаз может обеспечить плотную и прочную структуру межпоровой перегородки бетона. Для исключения возможного отрицательного влияния доломита на структуру бетона и сохранности его требуемой прочности при снижении расхода цемента в качестве оптимального был выбран состав с содержанием доломита 20% от массы цемента.

Анализ структуры наиболее характерных участков поверхности скола и пор образцов ячеистого бетона, проведенный с помощью электронной микроскопии (рис. 3), показал, что в присутствии добавки доломита заметно изменяется морфология гидратных соединений.

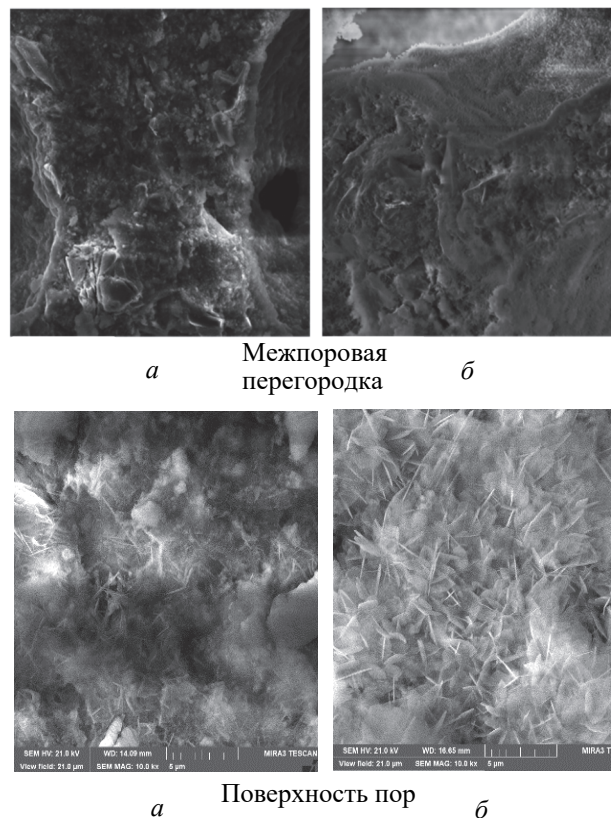


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки ячеистого бетона:

а – контрольный состав; б – состав Д500/20

Повышение прочности бетона с добавкой доломита по сравнению с контрольным составом можно объяснить уплотнением структуры межпоровой перегородки. Поверхность пор образца состава Д500/20 отличается более высокой степенью закристаллизованности новообразований и отсутствием крупных гелеобразных скоплений. Микроструктура указанного образца характеризуется высоким содержанием игольчатых и волокнистых кристаллов гидросиликатов кальция, а также их сростков, что может свидетельствовать об изменении механизма твердения в присутствии доломита.

Характер изменения состава продуктов твердения при введении добавки доломита, как показывают результаты рентгенофазового анализа, выражается снижением интенсивности дифракционных отражений β-кварца ($d = 0,424; 0,334; 0,242$ нм) и увеличением интенсивности дифракционных отражений низкоосновных и высокоосновных гидросиликатов кальция, в том числе тоберморита ($d = 0,709; 0,589; 0,537; 0,351; 0,310; 0,308; 0,245$ нм). Дополнительно на рентгенограммах образца с доломита фиксируются рефлексы доломита ($d = 0,368; 0,251$ нм) и кристаллических новообразований, которые трудно идентифицировать в исследуемой системе ($d = 0,813; 0,806; 0,497; 0,461; 0,268$ нм).

Вероятно, формирование указанных соединений приводит к уплотнению материала межпоровой перегородки и, как следствие, к повышению прочности бетона.

Заключение. В работе исследовано влияние добавки доломита в виде отсева от дробления доломитовых пород, вводимого при мокром помоле песка, на реологические свойства ячеисто-бетонных смесей и физико-механические свойства бетона во взаимосвязи с изменением состава и структуры продуктов твердения. Устойчивость поризованной структуры после окончания процесса вспучивания зависит от реологических свойств ячеисто-бетонной смеси, поэтому использование добавок зачастую требует корректировки состава по сырью либо изменения технологических параметров созревания массива. Результаты исследования растекаемости по Суттарду, времени вспучивания и времени до набора пластической прочности показали, что введение добавки доломита, независимо от дозировки, не оказывает существенного влияния на величину указанных параметров, а характер их изменения

аналогичен контрольному составу. Изменение состава и структуры продуктов твердения при введении в ячеисто-бетонную смесь карбонатных добавок приводит к формированию в условиях автоклавной обработки хорошо закристаллизованной цементирующей связки. Установлено, что образцы ячеистого бетона с оптимальной дозировкой доломита (15–25% от массы цемента) характеризуются улучшенными прочностными свойствами, однако снижение его содержания до 10% либо повышение до 30% позволяет получить материал с физико-механическими характеристиками, сопоставимыми с бездобавочными составами.

Таким образом, проведенные исследования подтверждают возможность частичной замены цемента в составе ячеисто-бетонных смесей на добавку доломита и получения материала со свойствами, отвечающими требованиям стандартов на ячеистый бетон автоклавного твердения. При учете результатов исследований в производственных условиях целесообразно использовать отсев от дробления доломитовых пород, который можно вводить в мельницу песчаного шлама.

Список литературы

1. Воробьев А. А., Елфимов В. И. Влияние карбонатных добавок на долговечность ячеистых бетонов // Вестник РУДН. Сер. Инженерные исследования. 2001. № 1. С. 86–89.
2. Карбонатные цементы низкой водопотребности – зеленая альтернатива цементной индустрии России / В. Г. Хозин [и др.] // Строительные материалы. 2014. № 5. С. 76–82.
3. Хохряков О. В., Кашаев Э. Ф. Получение цементов низкой подопотребности на основе смешанного карбонатно-кремнеземистого наполнителя // Инновационная наука. 2016. № 2. С. 94–96.
4. Хафизова Э. Н., Панченко Ю. Ф., Панченко Д. А. Применение технологических отходов дробления горных пород при разработке составов цементных бетонов // Вестник СибАДИ. 2021. Т. 18, № 6(82). С. 790–799.
5. Сулейманова Л. А., Погорелова И. А., Марушко М. В. Применение композиционных вяжущих в технологии ячеистого бетона // Вестник БГТУ имени В. Г. Шухова. 2018. № 2. С. 10–16.
6. Медяник Ю. В. Исследование характера новообразования цементного камня при твердении в открытом карбонатсодержащем наполнителе // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2013. № 4 (26). С. 233–239.
7. Ермилова Е. Ю., Камалова З. А., Рахимов Р. З. Исследование влияния комплексных добавок на основе карбонатных пород и термоактивированной полиминеральной глины на состав продуктов гидратации композиционного цементного камня // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2017. № 1 (39). С. 198–205.
8. Состав продуктов гидратации композиционного цементного камня с комплексной добавкой термоактивированной полиминеральной глины и известняка / Е. Ю. Ермилова [и др.] // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2017. № 4 (42). С. 289–295.

References

1. Vorob'ev A. A., Elfimov V. I. The influence of carbonate agents on the durability of cellular concrete. *Vestnik RUDN [RUDN Journal of Engineering Research]*, 2001, no. 1, pp. 86–89 (In Russian).
2. Khozin V. G. Carbonate Cements of Low Water-Need is a Green Alternative for Cement Industry of Russia. *Stroitel'nyye materialy [Building materials]*, 2014, no. 5, pp. 76–82 (In Russian).
3. Khokhryakov O. V., Kashaev E. F. Production of low-demand cements based on mixed carbonate-silica filler. *Innovatsionnaya nauka [Innovation Science]*, 2016, no. 2, pp. 94–96 (In Russian).
4. Khafizova E. N., Panchenko I. F., Panchenko D. A. Use of rock crushing technological wastes for cement concrete compositions. *Vestnik SibADI [The Russian Automobile and Highway Industry Journal]*, 2021, no. 18 (6), pp. 790–799 (In Russian).

5. Suleymanova L. A., Pogorelova I. A., Marushko M. V. Use of polydisperse composite binders in technology of aerated concret. *Vestnik BGTU imeni V. G. Shukhova* [Scientific and theoretical journal bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov], 2018, no. 2, pp. 10–16 (In Russian).

6. Medyanik Yu. V. The study of character of cement stone neoplasm during the hardening in the presence of carbonate filler. *Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta* [News of the Kazan State University of Architecture and Engineering], 2013, no. 4 (26), pp. 233–239 (In Russian).

7. Ermilova E. Yu., Kamalova Z. A., Rakhimov R. Z. The research of the influence of complex additives based on calcined clays and carbonate fillers on the composition of hydration products of blended cement stone. *Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta* [News of the Kazan State University of Architecture and Engineering], 2017, no. 1 (39), pp. 198–205 (In Russian).

8. Ermilova E. Yu. Hydration products composition of blended cement stone with a complex additive calcined polymineral clay and limestone. *Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta* [News of the Kazan State University of Architecture and Engineering], 2017, no. 4 (42), pp. 289–295 (In Russian).

Информация об авторах

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

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

Волочко Александр Тихонович – доктор технических наук, профессор, начальник отдела – заведующий лабораторией. Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (220141, г. Минск, ул. Академика Купревича, 10, Республика Беларусь). E-mail: volochkoat@mail.ru

Гусаров Сергей – научный сотрудник. Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (220141, г. Минск, ул. Академика Купревича, 10, Республика Беларусь). E-mail: husarausv@mail.ru

Information about the authors

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

Miachai Alliksandr – 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

Volochko Aleksandr Tikhonovich – DSc (Engineering), Professor, Head of the Department – Head of the Laboratory. Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Kuprevicha str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: volochkoat@mail.ru

Husarau Siarghei – Researcher. Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Kuprevicha str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: husarausv@mail.ru

Поступила 02.05.2022

УДК 691.544.4

А. А. Мечай, Е. И. Барановская, М. В. Попова
Белорусский государственный технологический университет

КОМПОЗИЦИОННЫЙ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

Разработаны составы композиционного цемента с заменой 20 мас. % клинкера на карбонатные и дегидратированные алюмосиликатные породы. Объектами исследования являлись композиционный цемент с использованием дегидратированной глины и доломита, алюмосиликатные породы белорусских месторождений – «Даниловцы», «Лукомль», «Кустиха», в качестве карбонатной породы – доломит месторождения «Руба». Определена пуццолановая активность дегидратированных глин. Установлено, что наибольшей пуццолановой активностью обладает дегидратированная глина месторождения «Лукомль». Были изучены основные физико-механические свойства разработанных составов композиционного цемента: удельная поверхность, стандартная консистенция, сроки схватывания, водоотделение. Установлено, что наибольшими прочностными показателями характеризуется состав, включающий, мас. %: клинкер – 76,8; гипс – 3,2; дегидратированная глина – 10; доломит – 10. Так как в твердеющей системе, содержащей карбонаты и алюмосиликаты, возможно образование гидрокарбоалюмината кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, гидрокарбоната кальция, карбоалюмината кальция, твердых растворов между гидрокарбоалюминатом кальция и гидроксоалюминатом кальция состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, повышение прочности можно объяснить изменением состава и структуры продуктов твердения за счет формирования указанных фаз.

Ключевые слова: композиционный цемент, дегидратированная глина, доломит, прочность на сжатие, удельная поверхность, сроки схватывания, водоотделение.

Для цитирования: Мечай А. А., Барановская Е. И., Попова М. В. Композиционный портландцемент с использованием минеральных добавок на основе природного сырья // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 100–106.

A. Miachai, Ye. I. Baranovskaya, M. V. Popova
Belarusian State Technological University

COMPOSITE PORTLAND CEMENT USING MINERAL ADDITIVES BASED ON NATURAL RAW MATERIALS

Compositions of composite cement were developed with the replacement of 20 wt. % clinker on carbonate and dehydrated aluminosilicate rocks. The objects of study were composite cement using dehydrated clay and dolomite, aluminosilicate rocks of Belarusian deposits – “Danilovtsy”, “Lukoml”, “Kustikha”, dolomite of the “Ruba” deposit as a carbonate rock. The pozzolanic activity of dehydrated clays was determined. It has been established that dehydrated clay from the “Lukoml” deposit has the highest pozzolanic activity. The main physical and mechanical properties of the developed compositions of composite cement were determined: specific surface, standard consistency, setting time, water separation. It has been established that the composition containing, wt. %: clinker – 76.8; gypsum – 3.2; dehydrated clay – 10; dolomite – 10. Since in the hardening system containing carbonates and aluminosilicates, the formation of calcium hydrocarboaluminate $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, calcium hydrogen carbonate, calcium carboaluminate, solid solutions between calcium hydro-carboaluminate and calcium hydroxoaluminate composition $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, the increase in strength can be explained by a change in the composition and structure of hardening products due to the formation of these phases.

Key words: composite cement, dehydrated clay, dolomite, compressive strength, specific surface area, setting time, water separation.

For citation: Miachai A., Baranovskaya Ye. I., Popova M. V. Composit portland cement using mineral additives based on natural raw materials. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 100–106 (In Russian).

Введение. Композиционный цемент представляет собой гидравлическое вяжущее, получаемое совместным тонким помолом портландцементного клинкера, гипсового камня и комплексной добавки, состоящей из двух и более

минеральных компонентов. Производство таких цементов позволяет экономить клинкерную составляющую с сохранением требуемых физико-механических характеристик готового продукта и сопровождается снижением удельного

расхода топлива и выбросов CO_2 в атмосферу. ГОСТ 31108–2003 предусматривает возможность введения в состав цемента до трех минеральных добавок различного генезиса [1]. В странах Евросоюза в качестве наиболее распространенных добавок к цементу используют золу-унос, гранулированный доменный шлак, известняк, кварцевый песок, тонкодисперсный кремнезем, метакаолин, природные пуццоланы и т. д.

Авторами [2] установлено, что введение композиционной добавки (смесь 15 мас. % доменного гранулированного шлака и 15 мас. % отвальной золошлаковой смеси) в дозировке 30 мас. % в состав портландцемента повышает его прочность на сжатие после тепловлажностной обработки по сравнению с бездобавочным в 1,1 раза. Увеличение прочности авторы связывают с повышенным содержанием в цементном камне частично закристаллизованных низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH (В), обнаруженных с помощью рентгенофазового анализа. Однако введение композиционной добавки в дозировке выше 30–40 мас. % замедляет твердение и снижает прочность на сжатие цементного камня при его хранении в воде.

В Беларуси ввиду отсутствия доменного гранулированного шлака была предпринята попытка использования в качестве добавки к цементу электросталеплавильного шлака Белорусского металлургического завода. Специалисты столкнулись с явлением силикатного распада (переход β -модификации $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (белита) в неактивную γ -форму), что сопровождалось падением прочности бетона вплоть до полного разрушения, поэтому данное направление было признано неперспективным. Используемые в Беларуси минеральные добавки в основном импортируются из соседних стран. Цементы с добавкой импортного доменного гранулированного шлака обладают рядом недостатков (пониженная коррозионная стойкость, повышенная водопотребность, удлинение сроков схватывания и др.), которые сужают области их применения, несмотря на более низкую себестоимость.

Литературные данные по использованию метакаолина в составе цемента имеют достаточно противоречивый характер. В работах [3–6] показано, что метакаолин при его дозировке 30 мас. % активизирует гидратацию портландцемента, что согласуется с литературными данными [7], показывающими, что для полного связывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ степень замещения цемента метакаолином должна составлять от 15 до 40 мас. %. Однако в работе [8] установлено, что содержание метакаолина должно составлять не более 3% от массы вяжущего, чтобы избежать коррозии цементного камня. Данные источника [9] показывают, что прирост прочности за счет замены части це-

мента бинарной минеральной добавкой с содержанием 7 мас. % метакаолина и 5 мас. % трепела составляет 15% по сравнению с контрольным бездобавочным образцом. Увеличение содержания метакаолина в добавке до 20% и трепела до 10% сохраняет прочность цементного камня на уровне прочности контрольного состава.

На белорусских цементных заводах имеется опыт производства цемента с добавкой кварцевого песка и импортного известняка, хотя такие цементы из-за ограниченных областей их применения не получили широкого распространения.

Имеющиеся в нашей стране месторождения трепела не пригодны для использования в качестве добавки к цементу вследствие высокого содержания глинистых примесей (цеолитов), а также высокой природной влажности (40–45%), что ухудшает свойства конечного продукта и требует существенных затрат теплоты на сушку. Высокая природная влажность мела (25–30%) и наличие примесей в составе снижают технологичность его применения в качестве добавки к цементу. В связи с этим актуальной является задача расширения сырьевой базы для получения доступных и эффективных минеральных добавок.

Одним из актуальных направлений развития цементной промышленности, удовлетворяющих принципам энерго- и ресурсосбережения, является создание композиционных цементов с использованием минеральных добавок из местного сырья. Особое внимание в связи с этим уделяется термоактивированным полиминеральным глинам, в том числе в их сочетании с карбонатными породами [10]. Научной предпосылкой использования таких добавок в составе цементных композиций являются результаты исследования состава и структуры продуктов твердения, широко представленные в литературе. Авторами работы [11] установлена возможность замены до 20% портландцемента комплексной добавкой термоактивированных смесей на основе полиминеральной глины и известняка с сохранением прочностных характеристик полученного композиционного цементного камня. Прочность композиционного цементного камня в возрасте 28 сут составила 90–95% от прочности бездобавочного образца.

В работах [12] установлено, что при совместном введении в состав цемента 20 мас. % термоактивированной глины и известняка прочность увеличивается на 18%. Оптимальным является содержание термоактивированной глины до 10%, дальнейшее увеличение ее дозировки (до 20%) ведет к снижению прочности цементного камня на 30,0%. При замещении известняком до 10 мас. % портландцемента прочность также увеличивается, что согласуется с данными многих исследователей [13–14], показывающими, что оптимальной дозировкой карбонатных пород является 20%.

В Республике Беларусь имеются месторождения глин полиминерального состава («Даниловцы», «Кустиха», «Лукомль») и доступное карбонатное сырье – доломит месторождения «Руба», которые могут применяться в технологии портландцемента. Учитывая особенности местных глинистых и карбонатных пород, они по-разному будут влиять на процесс твердения и свойства цементного камня.

Цель работы – разработка составов композиционных цементов на основе карбонатных и алюмосиликатных пород белорусских месторождений.

Основная часть. В качестве сырьевых материалов использовали клинкер ОАО «Красносельскстройматериалы», гипсовый камень третьего сорта молдавского месторождения, алюмосиликатные породы белорусских месторождений «Даниловцы», «Лукомль» и «Кустиха», карбонатную породу – доломит месторождения «Руба». Минералогический состав клинкера, мас. %: C_3S – 62, C_2S – 16,5, C_3A – 6,5, C_4AF – 12, примеси – 3. Состав гипсового камня 3-го сорта: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – не менее 80 мас. %, кристаллизационная вода – не менее 16,74 мас. %. Усредненный химический состав глин, мас. %: «Кустиха»: SiO_2 – 65,90; Al_2O_3 – 14,60; Fe_2O_3 – 4,40; CaO – 1,54; TiO_2 – 0,61; MgO – 1,30; K_2O – 0,45; Na_2O – 1,96; SO_3 – нет; ППП – 8,54; «Лукомль»: SiO_2 – 51,20; Al_2O_3 – 16,60; Fe_2O_3 – 7,44; CaO – 5,40; TiO_2 – 0,80; MgO – 2,70; K_2O – 3,99; Na_2O – 0,67; SO_3 – нет; ППП – 11,20; «Даниловцы»: SiO_2 – 58,10; Al_2O_3 – 9,57; Fe_2O_3 – 4,18; CaO – 9,15; TiO_2 – 0,34; MgO – 2,76; K_2O – 2,64; Na_2O – 1,67; SO_3 – 0,25; ППП – 11,22. Усредненный химический состав доломита, мас. %: SiO_2 – 3,11; Al_2O_3 – 1,20; Fe_2O_3 – 0,68; CaO – 29,22; TiO_2 – 0,065; MgO – 19,61; K_2O – 0,34; Na_2O – 0,20; ППП – 45,08.

Цементы получали в лабораторной шаровой мельнице совместным помолом клинкера, минеральных добавок и гипсового камня, содержание которого составляло 4% от массы вяжущего. Помол осуществляли в течение 3 ч до достижения остатка на сите 008 не более 15%. Основные физико-механические свойства композиционных цементов определяли в соответствии с СТБ EN 196-1-2018. Стандартные образцы для испытания на прочность готовили при водоцементном отношении ($B / Ц$), равном 0,5. Прочность образцов определяли в возрасте 2, 7 и 28 сут. Водоотделение образцов композиционного цемента определяли по ГОСТ 310.6–2020.

Установление пуццолановой активности алюмосиликатных пород различных месторождений проводили по стандартной методике: 1 г добавки (навеску добавки измельчали в агатовой ступке до прохождения через сито № 008)

переносили в градуированный цилиндр емкостью 100 см³, в который затем добавляли 100 мл насыщенного раствора извести (с концентрацией CaO 1,05–1,15 г/л) и содержимое энергично взбалтывали. Через 2 сут из цилиндра для титрования отбирали 50 мл раствора и титровали 0,05 н. HCl с индикатором метилоранж (2–3 капли). Титрование проводили каждые 2 дня. После титрования в цилиндр добавляли раствор извести (50 мл). Активность минеральных добавок определяли количеством $Ca(OH)_2$, которое поглощает 1 г добавки за 30 сут.

Пуццолановая активность является важным показателем добавок, которые могут использоваться в составе композиционных цементов. С целью получения добавки с максимальной пуццолановой активностью проводили термообработку глин указанных месторождений при температуре 700–900°C и времени выдержки 20 мин. Зависимость пуццолановой активности добавок на основе глин различных месторождений от температуры обжига представлена на рис. 1.

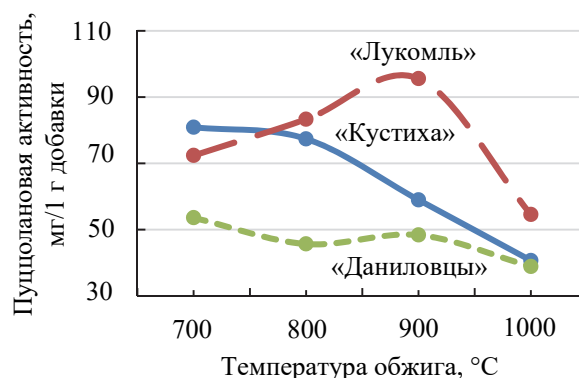


Рис. 1. Зависимость пуццолановой активности обожженных глин от температуры

Анализ полученных данных показал, что параметры обжига по-разному влияют на свойства добавок, что обусловлено их химическим и минералогическим составом. Так как при температуре обжига глины месторождения «Лукомль» 900°C получена добавка с максимальной пуццолановой активностью, она выбрана в качестве оптимальной для дальнейших исследований.

Данные, представленные в литературе [15], показывают, что глинистую добавку целесообразно вводить совместно с карбонатной, в связи с чем в работе исследовали составы композиционных цементов, представленные в табл. 1.

Согласно СТБ EN 196-1-2018, для определения прочностных характеристик цемента изготавливали образцы-балочки размером 40×40×160 мм из цементно-песчаного раствора, состоящего из одной весовой части цемента и трех весовых частей стандартного полифракционного песка для испытания цемента (ГОСТ 6139–2003) с размером

зерен от 2,00 до 0,08 мм. Зависимости прочности на изгиб и сжатие цементного камня от содержания добавок представлены на рис. 2 и 3.

Таблица 1
Составы композиционных цементов

Шифр состава	Содержание компонентов, мас. %			
	клинкер	гипс	дегидратированная глина	доломит
Контр.	96	4	–	–
1	86,4	3,6	5	5
2	81,6	3,4	5	10
3	72	3	5	20
4	62,4	2,6	5	30
5	86,4	3,6	10	–
6	76,8	3,2	10	10
7	67,2	2,8	10	20
8	57,6	2,4	10	30

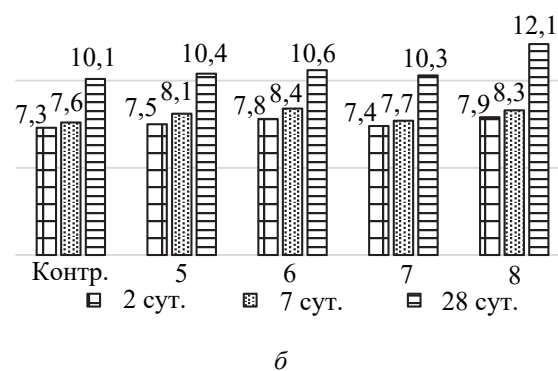
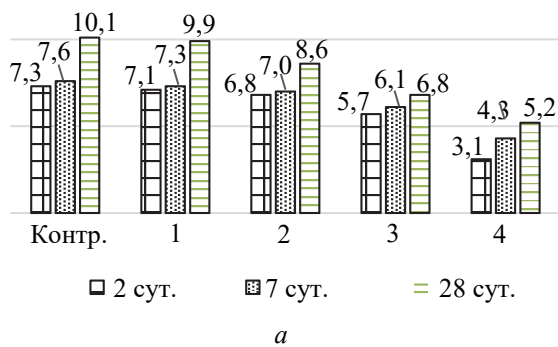


Рис. 2. Зависимость прочности на изгиб (МПа) цементного камня шифров 1–4 (а) и цементного камня шифров 5–8 (б) от состава

Анализ полученных данных показал, что для образцов состава 5–8 наблюдается повышение прочности цементного камня в присутствии добавок. Это связано с изменением состава и структуры продуктов гидратации за счет участия компонентов добавок в процессах твердения. В твердеющей системе, содержащей карбонаты и алюмосиликаты, возможно образование гидрокарбоалюмината каль-

ция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, гидрокарбоната кальция, карбоалюмината кальция, а также твердых растворов между гидрокарбоалюминатом кальция и гидроксоалюминатом кальция состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ [16]. Вероятно, формирование указанных фаз способствует уплотнению и упрочнению структуры цементного камня.

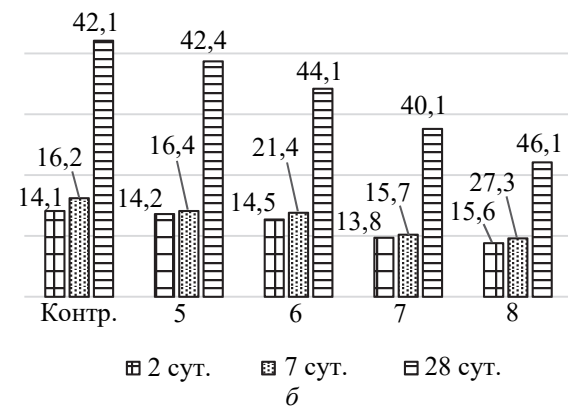
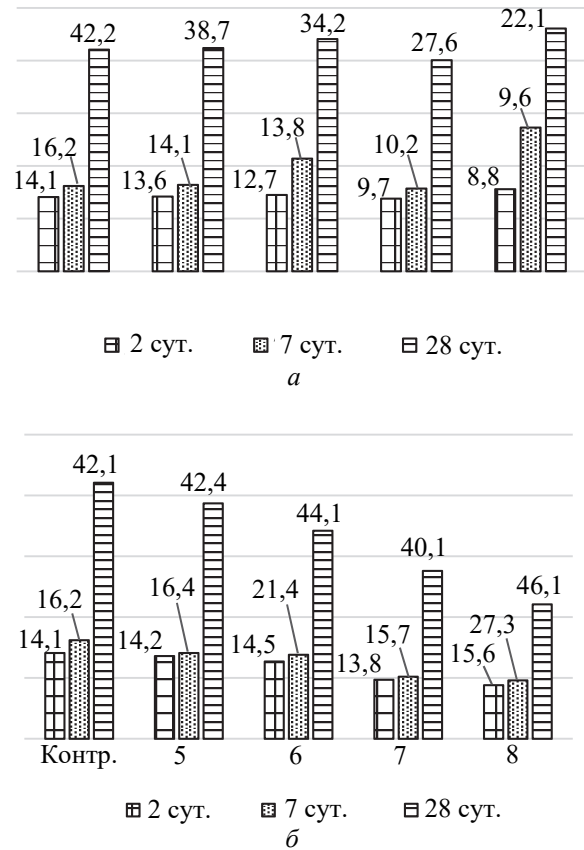


Рис. 3. Зависимость прочности на сжатие (МПа) цементного камня шифров 1–4 (а) и цементного камня шифров 5–8 (б) от состава

Полученные образцы композиционного цемента, характеризующиеся наиболее высокими прочностными показателями (шифры 5–8), были испытаны в аккредитованной лаборатории ГП «Института НИИСМ». Зависимости прочности на изгиб и сжатие цементного камня от состава представлены на рис. 4 и 5.

Установлено, что прочность на сжатие для составов 5 и 6 в возрасте 28 сут. составила 37,8 МПа и 40,2 МПа соответственно. Представленные результаты согласуются с экспериментальными данными, полученными в лабораторных условиях.

Так как цементы должны не только обеспечивать высокую прочность, но и удовлетворять требованиям стандартов по другим важным показателям, для оптимальных составов (шифры 5–8) были определены физико-механические свойства, представленные в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические свойства образцов композиционного цемента

Шифр состава	Стандартная консистенция, %	Водоотделение, %	Удельная поверхность, см ² /г	Сроки схватывания, мин	
				начало	конец
контр.	24,5	31,89	3811,5	100	195
5	25,5	25,60	3897	170	280
6	25,0	23,9	3854	150	270
7	25,0	22,5	3892	90	200
8	25,0	21,9	3858	85	240

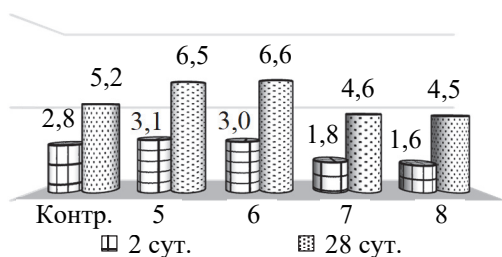


Рис. 4. Зависимость прочности на изгиб (МПа) цементного камня от состава

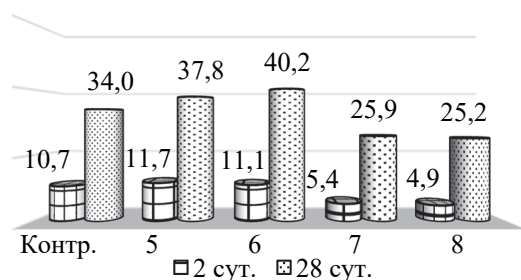


Рис. 5. Зависимость прочности на сжатие (МПа) цементного камня от состава

Полученные образцы цемента соответствуют требованиям СТБ EN 196-1-2018. Таким образом, показано, что совместное использование глинистых и карбонатных пород позволяет получить композиционные цементы с требуемыми физико-механическими свойствами.

Заключение. Определена пуццолановая активность термообработанных алюмосиликатных пород. Установлено, что наибольшей активностью обладает добавка на основе глины месторождения «Лукомль», обожженной при температуре 900°C. Разработаны составы композиционных цемента с содержанием добавок 20 мас. % (10 мас. % термообработанная глина и 10 мас. % доломита). Определены основные физико-механические свойства композиционного цемента: удельная поверхность, стандартная консистенция, сроки схватывания, водоотделение. Оптимальное содержание специальным образом подготовленных глинистых и карбонатных пород в составе цемента обеспечивает получение продукта, соответствующего требованиям СТБ EN 196-1-2018.

Список литературы

- ГОСТ 31108–2003. Цементы общестроительные. Технические условия. М.: ФГУП ЦПП, 2003. 27 с.
- Капустин А. Ф., Семериков И. С. Состав и свойства композиционного цемента с добавкой золошлаковой смеси ТЭС // Вестник Южно-Уральского государственного университета. 2011. Т. 24, № 16. С. 38–40.
- Curcio F., Deangelis B. A., Pagliolico S. Metakaolin as pozzolanic micro filler for highperformance mortars // Cement and Concrete Research. 1998. No. 6. P. 803–809.
- Волженский А. В., Буров Ю. С., Колокольников В. С. Минеральные вяжущие вещества. Технология и свойства. М.: ЭКОЛИТ, 2011. 480 с.
- Бутт Н. М. Технология цемента и других вяжущих материалов. М.: Стройиздат. 1976. С. 344.
- Кирсанова А. А., Крамар Л. Я. Органоминеральные модификаторы на основе метакеолина для цементных бетонов // Строительные материалы. 2013. № 10. С. 54–56.
- Heikal M. Effect of calcium formate as an accelerator on the chemical and mechanical properties of pozzolanic cement pastes // Cement and Concrete Research. 2004. No. 34. P. 1051–1056.
- Комплексный модификатор с метакеолином для получения цементных композитов с высокой ранней прочностью и стабильностью / А. А. Кирсанова [и др.] // Вестник ЮУрГУ. 2013. Т. 13, № 1. С. 49–57.
- Композиционные цементы на основе минеральной бинарной добавки и суперпластификатора / З. А. Камалова [и др.] // Вестник казанского технологического университета. 2014. Т. 19, № 13. С. 216–219.
- Термическая активация и пуццолановая активность кальцинированных глин для использования в портландцементных с добавками / Й. Скибстед [и др.] // Цемент и его применение. 2016. № 1. С. 144–151.
- Исследование влияния добавок термоактивированных смесей на свойства композиционного цемента / Е. Ю. Ермилова [и др.] // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2017. № 2 (40). С. 220–227.

12. Комплексная добавка на основе местного сырья Республики Татарстан для композиционного цемента / Е. Ю Ермилова [и др.] // Вестник казанского технологического университета. 2015. Т. 19, № 13. С. 204–207.
13. Тимашев В. В., Колбасов В. М. Свойства цементов с карбонатными добавками // Цемент. 1981. № 10. С.10–12.
14. Марданова Э. И. Многокомпонентные цементы с добавками местного минерального сырья: дис... канд. техн. наук. Казань, 1991. 210 с.
15. Влияние карбонатсодержащих добавок на свойства композиционных цементов / В. К Козлова [и др.] // Цемент и его применение. 2012. № 3. С. 125–129.
16. Особенности состава продуктов гидратации композиционных портландцементов с карбонатсодержащими добавками / В. К Козлова [и др.] // Цемент и его применение. 2014. № 4. С. 103–105.

References

1. GOST 31108-2003. General construction cements. Specifications. Moscow, 2003. 27 p. (In Russian).
2. Kapustin A. F., Semerikov I. S. Content and properties of composite cement with admixture of ash slag mixture of a thermal power plant. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the South Ural State University], 2011, vol. 24, no. 16, pp. 38–40 (In Russian).
3. Curcio F., Deangelis B. A., Pagliolico S. Metakaolin as pozzolanic micro filler for highperformance mortars. *Cement and Concrete Research*, 1998, no. 6, pp. 803–809.
4. Volzhenskiy A. V., Burov Yu. S., Kolokolnikov V. S. *Mineral'nyye vyazhushchiye. Tekhnologiya i svoystva* [Mineral binders. Technology and properties]. Moscow, EKOLIT Publ., 2011. 480 p. (In Russian).
5. Butt N. M. *Tekhnologiya tsementa i drugikh vyazhushchikh materialov* [Technology of cement and other binders]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1976. 344 p. (In Russian).
6. Kirsanova A. A., Kramar L. Ya. Organo-mineral modifiers based on metakaolin for cement concretes. *Stroitel'nyye materialy* [Construction Materials], 2013, no. 10, pp. 54–56 (In Russian).
7. Heikal M. Effect of calcium formate as an accelerator on the chemical and mechanical properties of pozzolanic cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 2004, no. 34, pp. 1051–1056.
8. Kirsanova A. A., Kramar L. Ya., Chernykh T. N., Stafeeva Z. V., Argynbaev T. M. Complex modifier with metakaolin for obtaining cement composites with high early strength and stability. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the South Ural State University], 2013, vol. 13, no. 1, pp. 49–57 (In Russian).
9. Kamalova Z. A., Ermilova E. Yu., Rakhimov R. Z., Stoyanov O. V. Composite cements based on binary mineral additive and superplasticizer. *Vestnik kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2014, vol. 19, no. 13, pp. 216–219 (In Russian).
10. Skibsted Y., Dai Z., Rasmussen K. E., Garg N. Thermal activation and pozzolanic activity of calcined clays for use in Portland cements with additives. *Tsement i yego primeneniye* [Cement and its application], 2016, no. 1, pp. 144–151 (In Russian).
11. Ermilova E. Yu., Kamalova Z. A., Rakhimov R. Z., Mustafina A. R. Research of the influence of additives of thermally activated mixtures on the properties of composite cement. *Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta* [Proceedings of the Kazan State University of Architecture and Civil Engineering], 2017, no. 2 (40), pp. 220–227 (In Russian).
12. Ermilova E. Yu., Kamalova Z. A., Rakhimov R. Z., Stoyanov O. V. Complex additive based on local raw materials of the Republic of Tatarstan for composite cement. *Vestnik kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2015, vol. 19, no. 13, pp. 204–207 (In Russian).
13. Timashev V. V., Kolbasov V. M. Properties of cements with carbonate additives. *Tsement* [Cement], 1981, no. 10, pp. 10–12 (In Russian).
14. Mardanova E. I. *Mnogokomponentnyye tsementy s dobavkami mestnogo mineral'nogo syr'ya. Dissertatsiya kandidata tekhnicheskikh nauk* [Multicomponent cements with additives of local mineral raw materials. Dissertation PhD (Engineering)]. Kazan', 1991. 210 p. (In Russian).
15. Kozlova V. K., Manokha A. M., Likhosherstov A. A., Manuilov E. V., Malova E. Yu. Influence of carbonate-containing additives on the properties of composite cements. *Tsement i yego primeneniye* [Cement and its application], 2012, no. 3, pp. 125–129 (In Russian).
16. Kozlova V. K., Manokha A. M., Likhosherstov A. A., Manuilov E. V., Malova E. Yu. Features of the composition of hydration products of composite Portland cements with carbonate-containing additives. *Tsement i yego primeneniye* [Cement and its application], 2014, no. 4, pp. 103–105 (In Russian).

Информация об авторах

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

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

Попова Марина Витальевна – ассистент кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: marinnova@tut.by

Information about the authors

Miachai Alliaksandr – 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

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

Popova Marina Vital'yevna – assistant lecturer, the Department of Technology of Inorganic Substances and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: marinnova@tut.by

Поступила 20.05.2022

УДК 66.021.3

Р. И. Ланкин, В. С. Францкевич
Белорусский государственный технологический университет
**ГИДРАВЛИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ АБСОРБЕРА
С ПОДВИЖНОЙ ШАРОВОЙ НАСАДКОЙ**

Массообменные аппараты используются на предприятиях химической, нефтеперерабатывающей, металлургической, пищевой и других отраслей промышленности. В работе изложено краткое представление о насадочных колоннах и их применении. Дано описание абсорберов с подвижной насадкой, в частности абсорбционно-биохимической установки (АБХУ). Приведен принцип действия подвижных насадок, а также указаны их недостатки. Описана экспериментальная абсорбционная колонна и изложена методика проведения экспериментальных исследований. По результатам экспериментов построены графики зависимости гидравлического сопротивления в колонне от скорости газа при разных плотностях орошения, составлены уравнения регрессии и построены графики аппроксимации экспериментальных данных. Проведен анализ экспериментальных значений с аппроксимированной линией.

Полученные результаты планируется использовать при апробации компьютерной модели гидродинамики газожидкостных потоков с применением вычислительной гидродинамики (Computational Fluid Dynamics).

Ключевые слова: абсорбция, подвижная насадка, гидравлическое сопротивление, уравнение регрессии.

Для цитирования: Ланкин Р. И., Францкевич В. С. Гидравлическое сопротивление абсорбера с подвижной шаровой насадкой // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 107–114.

R. I. Lankin, V. S. Frantskevich
Belarusian State Technological University
**HYDRAULIC RESISTANCE OF THE ABSORBER
WITH A MOVABLE BALL NOZZLE**

Mass transfer apparatuses are used at the enterprises of chemical, oil refining, metallurgical, food and other industries. This paper provides a brief introduction and application of packed columns. A description is given of absorbers with a movable nozzle, in particular, an absorption-biochemical unit (ABCU). The principle of operation of movable nozzles is described, as well as their shortcomings. An experimental absorption column and a methodology for conducting experimental studies are described. Based on the results of the experiments, graphs of the dependence of the hydraulic resistance in the column on the gas velocity at different irrigation densities were plotted, regression equations were compiled, and plots of approximation of the experimental data were plotted. An analysis of the experimental values with an approximated line has been carried out. The data obtained are planned to be used in approbation of a computer model of the hydrodynamics of gas-liquid flows using computational fluid dynamics (Computational Fluid Dynamics).

Key words: absorption, movable nozzle, hydraulic resistance, regression equation.

For citation: Lankin R. I., Frantskevich V. S. Hydraulic resistance of the absorber with a movable ball nozzle. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geology*, 2022, no. 2 (259), pp. 107–114 (In Russian).

Введение. В настоящее время развитие промышленности наряду с резким ростом объема производства сопровождается также возрастанием выбросов в атмосферу промышленных отходящих газов. Строящиеся заводы создаются на основе мощных единичных технологических систем и высокоэффективных аппаратов. Очистка отходящих промышленных газов должна обеспечить утилизацию ценных компонентов, которые находятся в них, и охра-

ну окружающей среды от загрязнения. Обычно на очистку поступает большой объем газов и при этом требуется высокая степень извлечения компонентов [1, 2].

В химической промышленности, как и в других отраслях, насадочные и тарельчатые колонны часто используются для процессов тепло- и массообмена при абсорбции, ректификации и экстракции, в том числе для охлаждения газов и жидкостей. В основном они применяются для

противоточного потока газовой и жидкой фаз. Насадочные колонны относятся к группе массообменных установок, в которых жидкость под действием силы тяжести стекает через неупорядоченную или структурированную насадку в виде пленки либо капель. Они характеризуются низким перепадом давления и большим рабочим диапазоном скоростей газа [3].

Абсорберы с подвижной насадкой благодаря высокой эффективности, простоте конструкции и нечувствительности к загрязненности газожидкостной фазы твердыми примесями находят все более широкое применение. Они отличаются от других классов массообменных аппаратов тем, что элементы насадки находятся во взвешенном состоянии и совершают хаотичные и пульсационные движения. Аппараты применяются в промышленности, в частности в производстве минеральных удобрений и в цветной металлургии. Данные абсорберы могут работать при больших нагрузках по газовой фазе (скорость газа на полное поперечное сечение абсорбера порядка 2,5–5,0 м/с), характеризуются высокой эффективностью и обладают важным свойством: движение насадочных тел практически исключает возможность забивания осадками [4].

Одним из перспективных направлений очистки газов является использование абсорбционно-биохимических установок (АБХУ), совмещающих в себе процессы абсорбции и биохимической обработки [5].

Принцип работы АБХУ основан на естественных природных процессах – растворимости вредных органических веществ в технической воде с последующим их биохимическим окислением при помощи микроорганизмов-деструкторов до безвредных составляющих [5].

Присутствие твердых примесей в газовом потоке не влияет на рабочие характеристики АБХУ. Основными составными частями АБХУ являются: абсорбер, биореактор, вентилятор и водяной насос. В абсорбере водным абсорбентом происходит улавливание вредных веществ, а в биореакторе – их нейтрализация. В биореакторе микроорганизмы иммобилизуются на носителе, укрепленном на конструктивных элементах. Циркуляция водного раствора идет по замкнутому циклу «абсорбер – биореактор» [6, 7].

Основная часть. Мокрая очистка – один из эффективных способов удаления загрязнений из промышленного воздуха. Аппараты мокрого пылеулавливания просты по конструкции. Широко используются в пылеулавливании аппараты с подвижной насадкой, несмотря на то, что появились они относительно недавно [8, 9].

В аппаратах увеличение эффективности процессов массообмена создается псевдооживлением

насадочных тел. Насадка, которая находится внутри аппарата, удерживается в подвешенном состоянии потоком газа. Жидкость, поступающая в аппарат, создает пленку, обтекающую поверхность насадочных тел, или с большими скоростями газа включается в состав барботажного слоя газа и жидкости, или находится в виде струй и капель, распределенных в газе [10, 11]. В слое насадки направление движения и длина пути каждого элемента носит случайный характер. Течение потоков через подвижную насадку относится к одной из трудно решаемых задач газожидкостной механики.

Недостатками таких аппаратов, выявленных в процессе эксплуатации, можно считать неравномерное распределение газа в надрешеточном пространстве как по сечению, так и по высоте аппарата, а также образование застойных зон в слоях насадки.

Цель данной работы заключалась в изучении влияния технологических параметров, таких как изменение расположения входного патрубка, скорости газа и плотности орошения на гидравлическое сопротивление аппарата.

Объектом исследования выступает абсорбционная колонна (рис. 1) высотой $H = 1,8$ м и диаметром $D = 200$ мм. В основании находится резервуар объемом $V = 30$ л, который наполнен водой. В колонне располагаются три решетки, на которых насыпана насадка, с высотой слоя $h = 116$ мм (0,37 от высоты секции [12]). В качестве насадки использовался материал шарообразной формы, диаметром $d = 29$ мм ($D/d = 6,9$).

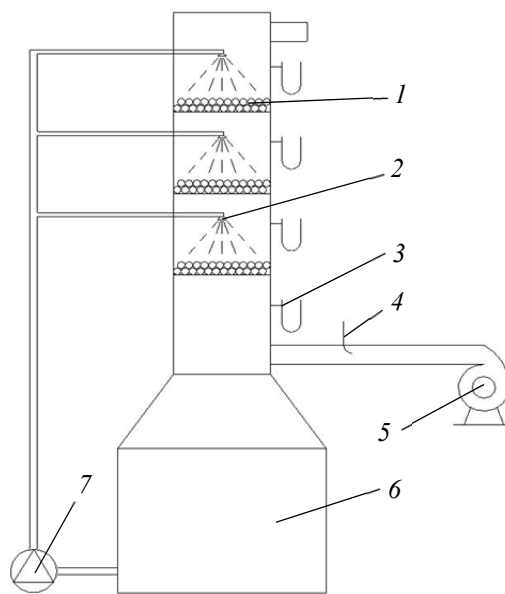


Рис. 1. Экспериментальный абсорбер:

- 1 – насадка; 2 – форсунки;
3 – клапан для измерения перепада давления с дифманометрами; 4 – трубка Пито; 5 – вентилятор;
6 – абсорбционная колонна; 7 – насос

Для определения рациональной конструкции входного патрубка с точки зрения наименьшего гидравлического сопротивления исследования проводились на трех вариантах входного газового патрубка: тангенциальный, радиальный и радиальный под углом 30° (рис. 2).

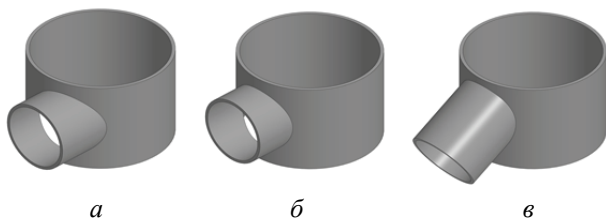


Рис. 2. Входные патрубки:
 а – тангенциальный; б – радиальный;
 в – радиальный под углом 30°

Вода из резервуара нагнеталась насосом и через форсунки поступала на каждый из трех слоев насадки. Расход воды измерялся расходомером. Воздух в колонну подавался вентилятором и регулировался изменением частоты вращения рабочего колеса с использованием частотного преобразователя. Расход воздуха измерялся дифманометром через трубку Пито, перепад давления – через клапан, соединенный с дифманометром.

В ходе исследования скорость газа в колонне изменялась в пределах от 1,7 до 4 м/с, что соответствует расходу от 190 до 500 м³/час. Плотность орошения составляла 0; 15; 17,5; 20 м³/м²·час [13].

После эксперимента с плотностью орошения 0 и 15 м³/м²·час и тремя разными конструкциями входных патрубков были построены графики зависимости гидравлического сопро-

тивления Δp , Па, в колонне от скорости газа ω , м/с (рис. 3 и 4) [14], и обозначены скорости начала псевдооживления $\omega_{пс}$ и свободного витания $\omega_{св}$.

Необходимо отметить, что в процессе исследования гидравлического сопротивления абсорбера при орошении жидкостью нет явно выраженного диапазона стабильного псевдооживления, при котором гидравлическое сопротивление с ростом скорости практически не меняется. Это еще раз подтверждает сложность и хаотичность данного процесса.

Без орошения начало псевдооживления наблюдалось при скоростях газа от 2,2–2,4 м/с; а при более 3,6 м/с – происходил отрыв верхнего слоя шаров от самой насадки.

Из полученных зависимостей видно, что конструкции входных патрубков не оказывают существенного влияния на гидравлическое сопротивление в рабочем режиме псевдооживления. Однако отмечено, что диапазон устойчивой работы слоя значительно больше при тангенциальном и радиальном подводах газа. Они в два раза выше, чем при радиальном под углом 30° вводе газовой фазы.

В ходе эксперимента с разными плотностями орошения были построены графики зависимости гидравлического сопротивления Δp , Па, в колонне от скорости газа ω , м/с (рис. 5).

При скоростях газа 2,4–2,7 м/с наблюдалось псевдооживление первого и второго слоев насадки. При таких скоростях подъемной силы не хватает на третий слой, который начинает псевдооживляться только при скоростях газа 3,1–3,4 м/с. Свыше скорости газа 3,2 м/с происходил активный унос капель жидкости.

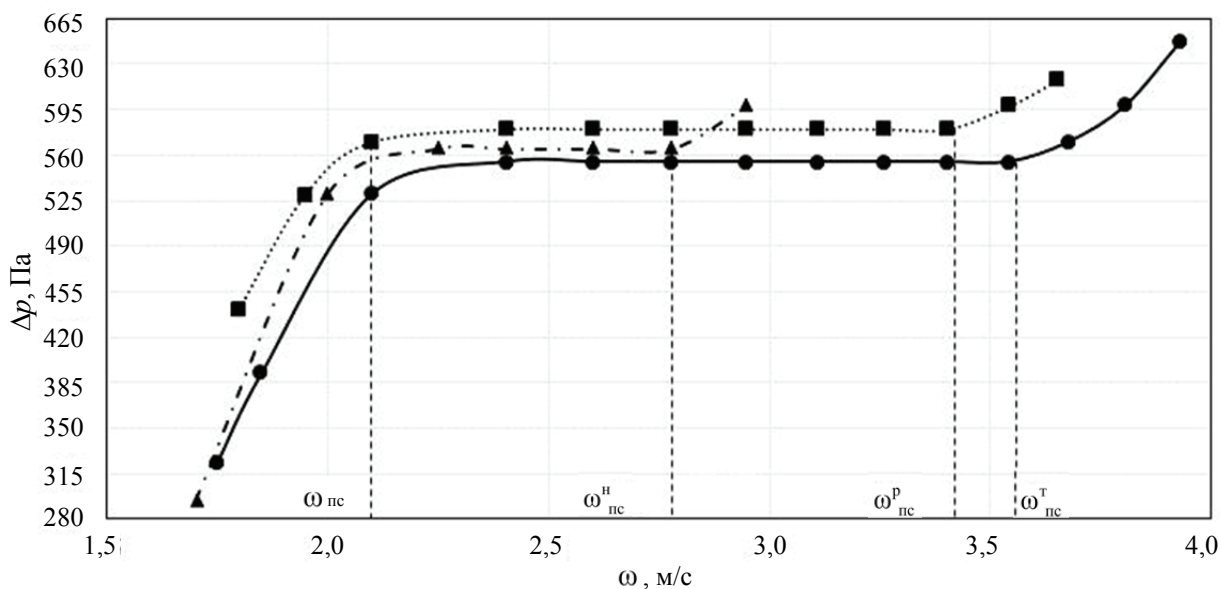


Рис. 3. Зависимость гидравлического сопротивления сухой насадки в колонне от скорости газа:
 —●— тангенциальный; - -▲- - наклонный;■..... – радиальный

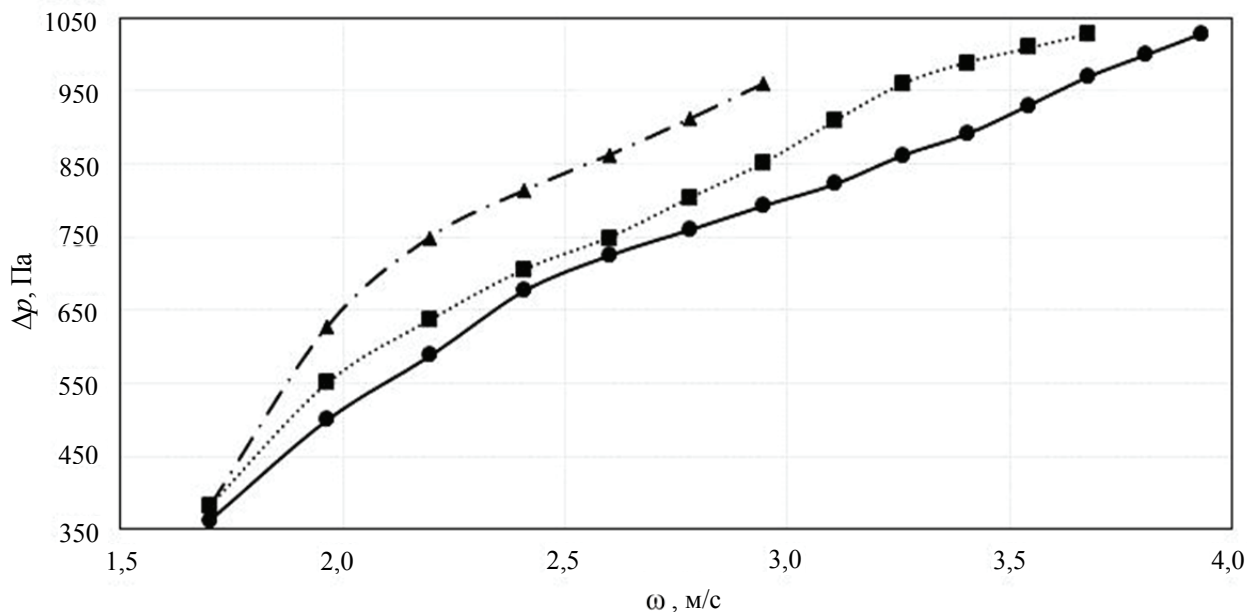


Рис. 4. Зависимость гидравлического сопротивления в колонне от скорости газа при плотности орошения $15 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$:
 – тангенциальный; -·▲-· – наклонный; ····■···· – радиальный

При увеличении плотности орошения увеличивается сопротивление, но плотность орошения не оказывает значительного влияния.

В ходе обработки экспериментальных данных с помощью метода наименьших квадратов были построены уравнения регрессии [15]. Для этого была выбрана функция 3-го порядка $y = a \cdot x^3 + b \cdot x^2 + c \cdot x + d$. Для нахождения коэффициентов a, b, c, d составлена система уравнений (1) с четырьмя неизвестными:

$$\begin{cases} 16\,641,5 \cdot a + 4\,763,51 \cdot b + 1\,390,04 \cdot c + \\ + 415,8 \cdot d = 23\,9463,49, \\ 4\,763,51 \cdot a + 1\,390,04 \cdot b + 415,8 \cdot c + \\ + 128,42 \cdot d = 72\,709,09, \\ 1\,390,04 \cdot a + 415,8 \cdot b + 128,42 \cdot c + \\ + 41,32 \cdot d = 22\,859,59, \\ 415,8 \cdot a + 128,42 \cdot b + 41,32 \cdot c + \\ + 14 \cdot d = 7\,506,8. \end{cases} \quad (1)$$

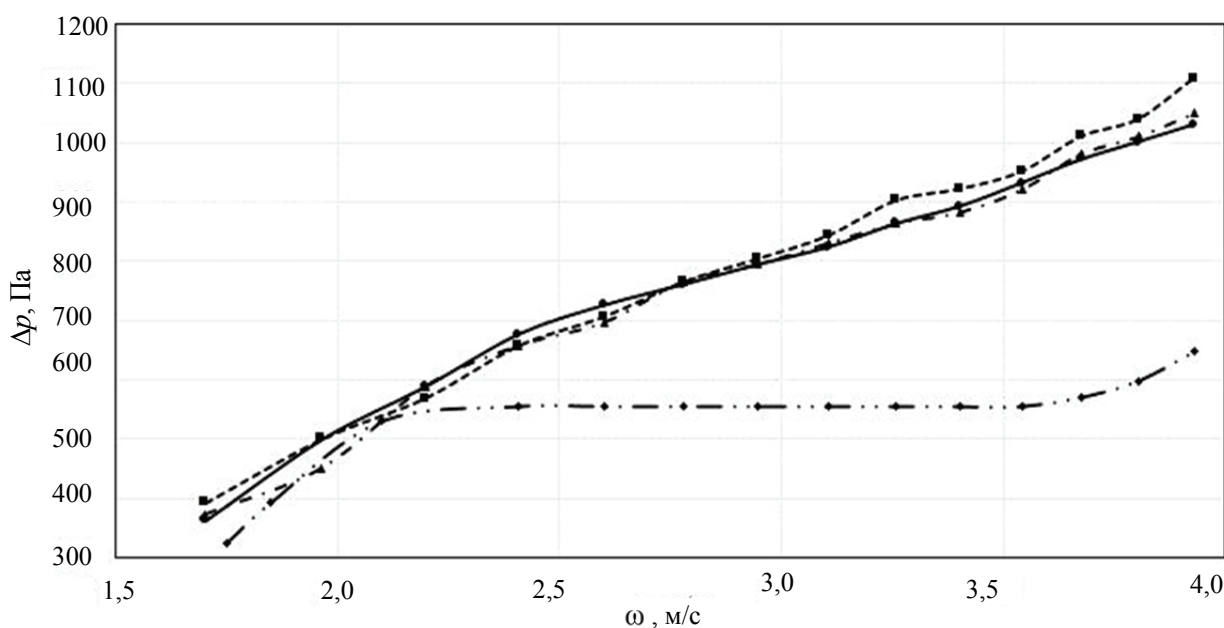


Рис. 5. Зависимость гидравлического сопротивления в колонне от скорости газа:
 – $q = 0 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$; —●— $q = 15 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$; -·▲-· $q = 17,5 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$; ---■--- $q = 20 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$

Затем были найдены коэффициенты a, b, c, d матричным способом:

$$a = 66,31; \quad b = -610,96; \quad c = 2\,086,9; \\ d = -1\,745,26.$$

Подставляя их в уравнение и заменяя y на Δp , а x на ω , получим уравнение (2) для плотности орошения $15 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$:

$$\Delta p = 66,31 \cdot \omega^3 - 610,96 \cdot \omega^2 + \\ + 2\,086,9 \cdot \omega - 1\,745,26; \quad (2)$$

$$\Delta p = 58,16 \cdot \omega^3 - 533,91 \cdot \omega^2 + \\ + 1\,862,56 \cdot \omega - 1\,553,61; \quad (3)$$

$$\Delta p = 38,81 \cdot \omega^3 - 348,61 \cdot \omega^2 + \\ + 1\,309,26 \cdot \omega - 1\,021,62. \quad (4)$$

Далее были построены графики аппроксимации экспериментальных данных (рис. 6–8).

После построения графиков была рассчитана величина достоверности аппроксимации (R^2), которая составляла более 0,99 для каждого из экспериментов.

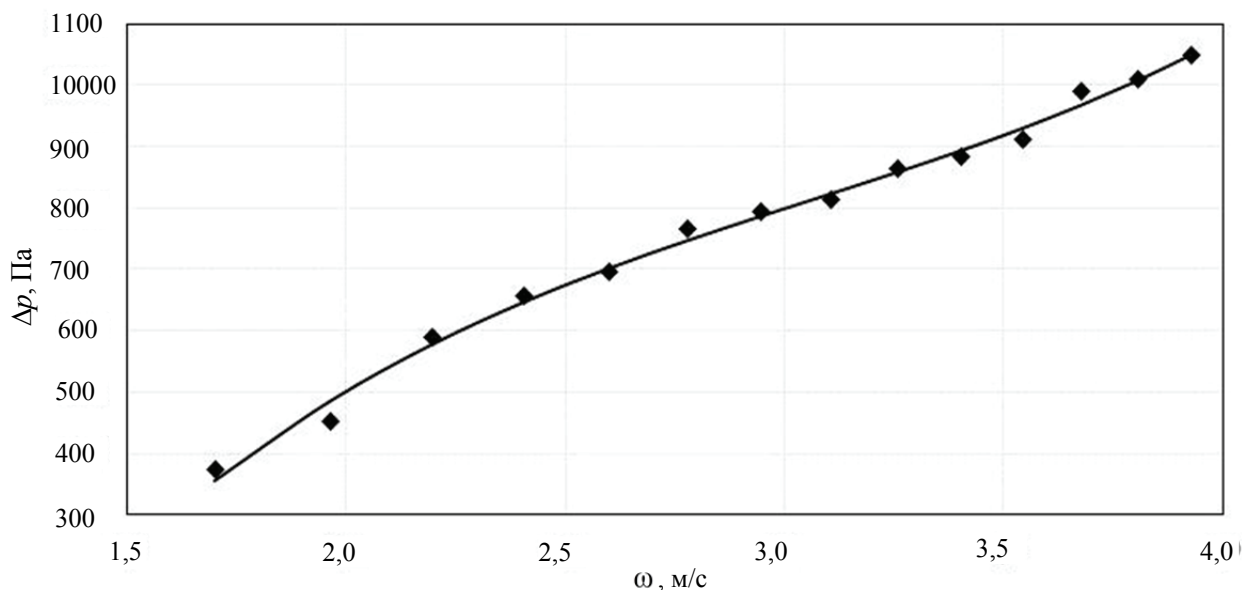


Рис. 6. Аппроксимация экспериментальных данных ($q = 15 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$):
 ◆ – экспериментальные значения; — – линия аппроксимации

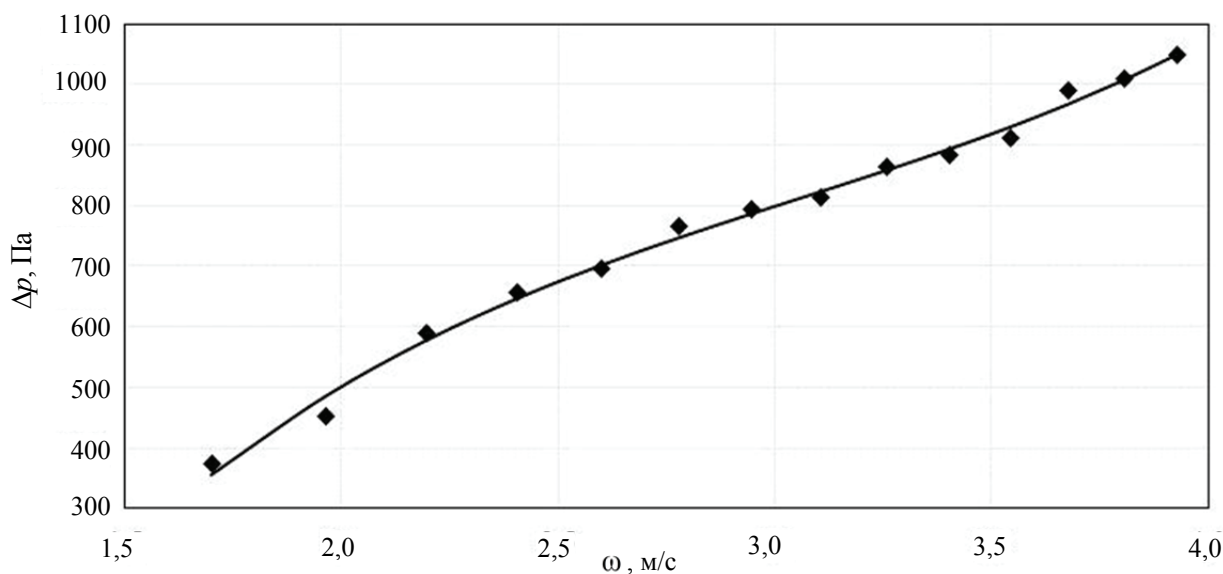


Рис. 7. Аппроксимация экспериментальных данных ($q = 17,5 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$):
 ◆ – экспериментальные значения; — – линия аппроксимации

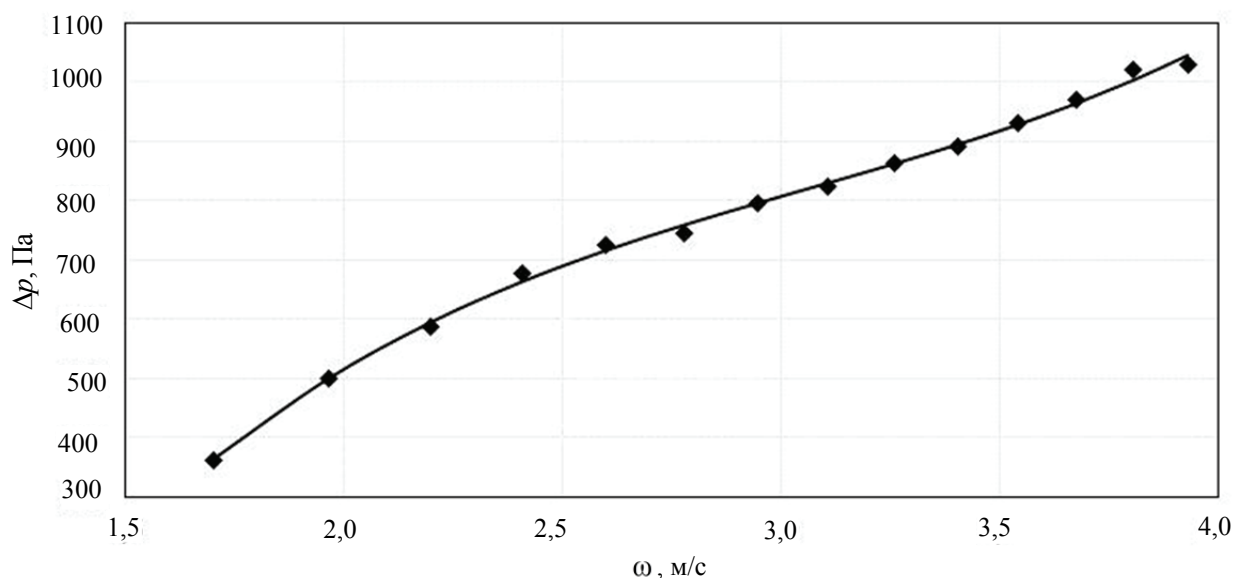


Рис. 8. Аппроксимация экспериментальных данных ($q = 20 \text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{час}$):

◆ – экспериментальные значения; — – линия аппроксимации

Заключение. Проходя через колонну, газовый поток преодолевает гидравлическое сопротивление, так что разность давлений газа на входе в аппарат и выходе из него должна быть равна гидравлическому сопротивлению, оказываемому его движению. Гидравлическое сопротивление аппарата зависит от его конструктивных особенностей и гидродинамического режима работы, связанного со скоростью газа. Основное влияние на гидравлическое сопротивление оказывают скорость газа и плотность орошения.

Наименьшее гидравлическое сопротивление в колонне, а также наибольший диапазон устойчивой работы слоя были с тангенциальным входным патрубком как с орошением, так и без него. Псевдооживление двух нижних

слоев начиналось при скоростях газа 2,4–2,7 м/с, а при скоростях газа 3,1–3,4 м/с псевдооживался 3-й слой – это объясняется нехваткой подъемной силы.

С увеличением скорости потока газовой фазы, а также плотности орошения возрастает интенсивность брызгоуноса [16], который начинался при скорости газа свыше 3,2 м/с.

В дальнейшем планируется провести аналитические исследования гидравлического сопротивления абсорбера с использованием компьютерной модели гидродинамики газожидкостных потоков с применением вычислительной гидродинамики (Computational Fluid Dynamics), адекватность которой будет подтверждена, в том числе и представленными в статье данными.

Список литературы

1. Замянян А. А., Рамм В. М. Абсорберы с подвижной насадкой. М.: Химия, 1980. 184 с.
2. Обзорная информация. Серия «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов». Массообменные аппараты с подвижной насадкой для очистки газов и пылеулавливания / С. С. Серманизов [и др.]. М.: НИИТЭХИМ, 1969. 72 с.
3. Maćkowiak J. Fluid Dynamics of Packed Columns. Principles of the Fluid Dynamic Design of Columns for Gas/Liquid and Liquid/Liquid Systems. Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. 355 p.
4. Рамм В. М. Абсорбция газов. 2-е изд., переработ. и доп. М.: Химия, 1976. 656 с.
5. Шаповалов Ю. П., Галибус А. С. Применение абсорбционно-биохимических установок для очистки вентиляционного воздуха от вредных веществ при производстве минераловатных плит // Базальтовые технологии. 2017. № 1. С. 35–37.
6. Защита атмосферного воздуха литейных предприятий от загрязнения вредными органическими веществами / Ю. П. Шаповалов [и др.] // Литье и металлургия. 2017. № 4 (89). С. 138–142.
7. Опыт эксплуатации абсорбционно-биохимических установок очистки вентиляционного воздуха от вредных органических веществ в литейных цехах стран СНГ / Ю. П. Шаповалов [и др.] // Литье и металлургия. 2010. № 3S (57). С. 136–139.
8. Ланкин Р. И., Францкевич В. С., Шаповалов Ю. П. Гидродинамика в аппаратах с подвижной насадкой // Нефтехимия – 2021: материалы IV Международного научно-технического фо-

рума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 22–24 нояб. 2021 г. Минск, 2021. С. 228–231.

9. Лоскутов А. Н. Аппараты мокрого типа серии ШВ с подвижной насадкой – гарантированная пылегазоочистка (ООО «НПО «Центр ШВ») // Пылегазоочистка – 2014. 2014. С. 18–21.

10. Ланкин Р. И., Францкевич В. С. Гидравлическое сопротивление абсорбционной колонны с подвижной насадкой // Химическая технология и техника: материалы 86-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 31 янв. – 12 февр. 2022 г. Минск, 2022. С. 148–151.

11. Ветошкин А. Г. Процессы и аппараты газоочистки. Пенза: ПГУ, 2006. 201 с.

12. Лаптев А. Г., Минеев Н. Г., Мальковский П. А. Проектирование и модернизация аппаратов разделения в нефте- и газопереработке. Казань: ООО «Печатный двор», 2002. 220 с.

13. Балабеков О. С., Волненко А. А. Расчет и конструирование тепломассообменных и пылеулавливающих аппаратов с подвижной и регулярной насадкой. Шимкент: GOLDYES, 2015. 184 с.

14. Марков В. А., Протасов С. К., Боровик А. А. Процессы и аппараты химической технологии. Лабораторный практикум. Минск: БГТУ, 2011. 206 с.

15. Линник Ю. В. Метод наименьших квадратов и основы математико-статистической теории обработки наблюдений. Л.: Физматгиз, 1962. 352 с.

16. Котов В. М., Вальдберг А. Ю., Гельперин Н. И. Аппараты с псевдоожиженным слоем орошаемой шаровой насадки и возможности их применения в процессах очистки газов и пылеулавливания. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1970. 52 с.

References

1. Zaminyan A. A., Ramm V. M. *Absorbery s podvizhnoy nasadkoy* [Absorbers with movable nozzle]. Moscow, Khimiya Publ., 1980. 184 p. (In Russian).

2. Sermanizov S. S., Sabyrhanov D., Holpanov L. P., Balabekov O. S. *Obzornaya informatsiya. Seriya "Okhrana okruzhayushchey sredy i ratsional'noye ispol'zovaniye prirodnykh resursov". Massoobmennyye apparaty s podvizhnoy nasadkoy dlya ochistki gazov i pyleulavlivaniya* [Overview information. Series "Environmental protection and rational use of natural resources". Mass transfer apparatus with a movable nozzle for gas purification and dust collection]. Moscow, NIITEKhIM Publ., 1969. 72 p. (In Russian).

3. Maćkowiak J. Fluid Dynamics of Packed Columns. *Principles of the Fluid Dynamic Design of Columns for Gas/Liquid and Liquid/Liquid Systems*. Heidelberg, Springer-Verlag, 2010. 355 p.

4. Ramm V. M. *Absorbtsiya gazov* [Gas absorption]. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 656 p. (In Russian).

5. Shapovalov Yu. P., Galibus A. S. The use of absorption-biochemical installations for cleaning ventilation air from harmful substances in the production of mineral wool boards. *Bazalt'ovyye tekhnologii* [Basalt technologies], 2017, no. 1, pp. 35–37 (In Russian).

6. Shapovalov Yu. P., Galibus A. S., Sudarev A. I., Glushen E. M., Nagorny R. K. Protection of the air of the foundry enterprises against pollution of harmful organic matters. *Lit'ye i metallurgiya* [Casting and metallurgy], 2017, no. 4 (89), pp. 138–142 (In Russian).

7. Shapovalov Yu. P., Galibus A. S., Deshchic S. S., Pribylov A. V. Experience of operation of absorption-biochemical installations for cleaning ventilation air from harmful organic substances in foundry shops of cis countries. *Lit'ye i metallurgiya* [Casting and metallurgy], 2010, no. 3S (57), pp. 136–139 (In Russian).

8. Lankin R. I., Frantskevich V. S., Shapovalov Yu. P. Hydrodynamics in apparatus with a movable nozzle. *Neftekhimiya – 2021: materialy IV Mezhdunarodnogo nauchno-tekhnicheskogo foruma po khimicheskim tekhnologiyam i neftegazopererabotke* [Petrochemistry – 2021: proceedings of the International Scientific and Technical Forum on Chemical Technologies and Oil and Gas Processing]. Minsk, 2021, pp. 228–231 (In Russian).

9. Loskutov A. N. Wet-type apparatus of the ShV series with a movable nozzle – guaranteed dust and gas cleaning. (ООО «НПО «Центр ШВ»). *Pylegazoochistka – 2014* [Dust and Gas Cleaning-2014], 2014, pp. 18–21 (In Russian).

10. Lankin R. I., Frantskevich V. S. Hydraulic resistance of the absorption column with a movable nozzle. *Khimicheskaya tekhnologiya i tekhnika: materialy 86-y nauchno-tekhnicheskoy konferentsii professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov (s mezhdunarodnym uchastiyem)* [Chemical Technology and Engineering: proceedings of the 86th Scientific and Technical Conference of the Faculty, Researchers and PhD students (with international participation)]. Minsk, 2022, pp. 148–151 (In Russian).

11. Vetoshkin A. G. *Protsessy i apparaty gazoochistki* [Processes and devices for gas cleaning]. Penza, PGU Publ., 2006. 201 p. (In Russian).

12. Laptev A. G., Mineev N. G., Mal'kovskiy P. A. *Proyektirovaniye i modernizatsiya apparatov razdeleniya v nefte- i gazopererabotke* [Design and modernization of separation apparatuses in oil and gas processing]. Kazan', ООО "Pechatnyy dvor" Publ., 2002. 220 p. (In Russian).

13. Balabekov O. S., Volnenko A. A. *Raschet i konstruirovaniye teplomassoobmennykh i pyleulavlivayushchikh apparatov s podvizhnoy i regul'yarnoy nasadkoy* [Calculation and design of heat and mass transfer and dust collecting apparatuses with a movable and regular nozzle]. Shimkent, GOLDYES Publ., 2015. 184 p. (In Russian).

14. Markov V. A., Protasov S. K., Borovik A. A. *Protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii. Laboratornyy praktikum* [Processes and apparatuses of chemical technology. Laboratory workshop]. Minsk, BGTU Publ., 2011. 206 p. (In Russian).

15. Linnik Yu. V. *Metod naimen'shikh kvadratov i osnovy matematiko-statisticheskoy teorii obrabotki nablyudeniy* [The method of least squares and the foundations of the mathematical and statistical theory of processing observations]. Leningrad, Fizmatgiz Publ., 1962. 352 p. (In Russian).

16. Kotov V. M., Val'dberg A. Yu., Gel'perin N. I. *Apparaty s psevdoozhizhennym sloyem oroshayemoy sharovoy nasadki i vozmozhnosti ikh primeneniya v protsessakh ochistki gazov i pyleulavlivaniya* [Apparatus with a fluidized bed of an irrigated ball nozzle and the possibility of their use in the processes of gas cleaning and dust collection]. Moscow, CNIITENeftekhim Publ., 1970. 52 p. (In Russian).

Информация об авторах

Ланкин Роман Игоревич – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: roman1471@icloud.com

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

Lankin Roman Igorevich – PhD student, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., Minsk, 220006, Republic of Belarus). E-mail: roman1471@icloud.com

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 13.06.2022

УДК 661.833

А. Н. Гаврилюк¹, О. Б. Дормешкин¹, И. А. Русак^{1,2}¹Белорусский государственный технологический университет²ОАО «Гомельский химический завод»**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СЕРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
РАЗЛИЧНЫХ МАРОК МАРОККАНСКИХ ФОСФОРИТОВ**

Исследована возможность переработки серно-кислотным разложением различных марок марокканских фосфоритов на ЭФК и комплексные удобрения. На основании полученных данных можно сделать вывод, что характер зависимостей коэффициентов разложения данных видов фосфатного сырья от концентрации серной кислоты имеет достаточно сложный вид, что обусловлено особенностями минералогического состава. При этом размер, форма и морфология образующихся кристаллов осадков существенно различаются в зависимости от концентрации применяемой серной кислоты.

По результатам химического, микроскопического и рентгенофазового анализов осадков, образующихся в результате кислотного разложения предложенных видов фосфатного сырья, установлено, что оптимальными условиями проведения процесса сернокислотного разложения для фосфоритов являются: концентрация серной кислоты в жидкой фазе менее 25 мас. %, норма расхода серной кислоты 100–105%, температура 80°C, продолжительность не менее 2 ч. Установлено, что различия в количественном составе отдельных фосфорсодержащих фаз, в частности апатита и карбонатфторапатита, оказывают заметное влияние на характер, кинетику и количественные показатели процесса разложения. Наиболее приемлемым к переработке считается марокканский фосфорит марки К-9.

Ключевые слова: фосфориты, фазовый состав, кислотное разложение, фосфогипс, степень разложения, фаза, сульфат кальция, сульфатный режим, размер кристаллов.

Для цитирования: Гаврилюк А. Н., Дормешкин О. Б., Русак И. А. Исследование особенностей сернокислотного разложения различных марок марокканских фосфоритов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 115–126.

A. N. Hauryliuk¹, O. B. Dormeshkin¹, I. A. Rusak^{1,2}¹Belarusian State Technological University²OJSC “Gomel Chemical Plant”**STUDY OF THE FEATURES OF SULFURIC ACID DECOMPOSITION
OF DIFFERENT GRADES OF MOROCCA PHOSPHORITES**

The possibility of processing various grades of Moroccan phosphorites into extraction phosphoric acid and complex fertilizers by sulfuric acid decomposition has been studied. Based on the data obtained, it can be concluded that the nature of the dependences of the decomposition coefficients of these types of phosphate raw materials on the concentration of sulfuric acid have a rather complex form, which is due to the peculiarities of the mineralogical composition. At the same time, the size, shape and morphology of the precipitate crystals formed in this case differ significantly depending on the concentration of sulfuric acid used.

According to the results of chemical, microscopic and X-ray phase analyzes of sediments resulting from the acid decomposition of the proposed types of phosphate raw materials, it was found that the optimal conditions for the process of sulfuric acid decomposition for phosphorites are: the concentration of sulfuric acid in the liquid phase is less than 25 wt. %, sulfuric acid consumption rate 100–105%, temperature 80°C, duration not less than two hours. It has been established that differences in the quantitative composition of individual phosphorus-containing phases, in particular apatite and carbonate fluorapatite, have a significant effect on the character, kinetics and quantitative indicators of the decomposition process. The most acceptable for processing is Moroccan phosphorite grade K-9.

Key words: phosphorites, phase composition, acid decomposition, phosphogypsum, degree of decomposition, phase, calcium sulfate, sulfate mode, crystal size.

For citation: Hauryliuk A. N., Dormeshkin O. B., Rusak I. A. Study of the features of sulfuric acid decomposition of different grades of morocca phosphorites. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 115–126 (In Russian).

Введение. Производство комплексных удобрений является наиболее прогрессивной отраслью основной химии, а также одним из наиболее развитых сегментов белорусской химической промышленности. Именно применение комплексных удобрений позволит на 65–70% снизить затраты на внесение удобрений и оптимизировать минеральное питание растений, что практически невозможно при использовании простых форм удобрений [1].

Ведущим производителем комплексных удобрений в Республике Беларусь является ОАО «Гомельский химический завод». Предварительно разведаны Мстиславское и Лобковичское месторождения фосфоритов и поисково оценены Ореховское и Приграничное месторождения. Первые два находятся в Могилевской области, последние – в Брестской. Запасы пентаоксида фосфора по четырем месторождениям составляют около 50 млн т. Руды месторождений относятся к подтипу бедных маложелезистых желваковых руд и пригодны для получения фосфоритной муки.

Однако необходима доразведка месторождений и составление технико-экономического обоснования целесообразности их вовлечения в разработку, что не позволяет на данном этапе рассчитывать на их применение в технологическом процессе.

Основная часть. Технология производства на ОАО «Гомельский химический завод» изначально разрабатывалась под использование Кировского апатитового концентрата, поставляемого в настоящее время российской компанией «Фосагро» [2]. Белорусское предприятие ежегодно завозило из России более 200 тыс. т апатитового концентрата и более 100 тыс. т фосфоритной муки. Для ритмичной работы завода требуется поставка апатитового концентрата в объеме порядка 40 тыс. т в месяц [3]. Однако запасы данного месторождения истощаются, поэтому у предприятия обостряются проблемы, связанные с непрерывным удорожанием фосфатного сырья и сложностями в обеспечении его поставок. Это обусловлено, во-первых, существенным снижением качества перерабатываемой руды. Так, с 1968 по 1998 г. среднее содержание P_2O_5 в руде снизилось с 18,01 до 14,39 мас. %, что, в свою очередь, привело к снижению степени извлечения фосфора в товарный продукт на 4%, резкому возрастанию в 3,5 раза расхода флотационных реагентов, а во-вторых, отсутствием возможности открытия новых месторождений нефелин-apatитовых руд на доступных горизонтах в Хибинах [4].

Данная ситуация требовала поиска альтернативных поставщиков фосфатного сырья, которым явилась еще одна российская компания

«Еврохим». В ее состав входит Ковдорский горно-обогатительный комбинат (Мурманская область), на котором ведется добыча апатитовых концентратов. Предполагалось, что с завершением строительства новой обогатительной фабрики компания получит возможность экспортировать фосфорное сырье на ОАО «Гомельский химический завод». На ОАО «Ковдорский ГОК» действующие мощности по производству апатитового концентрата, содержащего 38 мас. % P_2O_5 , к 2010 г. составили 2,4 млн т, а с 2025 по 2050 г. мощности будут снижаться и составят только 1,8 млн т/год [5].

Однако еще в 2011 г. ОАО «Гомельский химический завод» в очередной раз столкнулся с дефицитом поставок фосфатного сырья из России, поэтому для поддержания необходимого объема загрузки предприятию были заключены контракты на поставку сырья из Сирии и Казахстана [2]. В рамках межправительственных соглашений прорабатываются варианты поставок фосфатного сырья из Венесуэлы, Вьетнама и ряда других стран Африки и Юго-Восточной Азии.

Необходимо отметить, что в Африке добывается около 2,5 млн т фосфатного сырья, подавляющая часть которого экспортируется. Мировым лидером по запасам фосфора является Марокко. Общие запасы фосфора в пересчете на P_2O_5 в этой стране, где руды представлены исключительно зернистыми фосфоритами, составляют более 40% мировых [6]. Содержание P_2O_5 в рудах колеблется от 20 до 34 мас. %, что делает фосфориты из Марокко достаточно интересным альтернативным российским апатитам видом фосфатного сырья.

Все это позволяет сделать вывод: на современном этапе становится необходимым расширение фосфатно-сырьевой базы путем вовлечения в переработку фосфатов новых месторождений, что и является одной из актуальных задач белорусских предприятий, производящих минеральные удобрения. Не менее актуальной задачей является обоснование технической возможности и экономической целесообразности вовлечения низкосортного фосфатного сырья в переработку на комплексные минеральные удобрения, а также повышение эффективности использования фосфатного сырья.

Как показал опыт ОАО «Гомельский химический завод», переход на иные источники сырья не является чисто технической процедурой, а связан с необходимостью существенного изменения технологического режима, а в отдельных случаях может привести к аварийным ситуациям и остановке производства. Все это требует проведения научных исследований по установлению оптимального технологического

режима переработки альтернативных источников фосфатного сырья в условиях действующих на промышленных предприятиях технологических процессов и оборудования.

Методика эксперимента. В качестве объектов исследования выбраны североафриканские фосфориты из Марокко марок К-9, К-10 и К-20, на поставку которых у ОАО «Гомельский химический завод» заключены контракты.

Для проведения количественных и качественных анализов образцы фосфатного сырья, представленные заказчиком, анализировали на содержание соответствующих элементов и соединений с использованием стандартных методов, регламентируемых нормативной документацией (ГОСТ, ТУ).

Определение содержания различных форм фосфора проводили фотоколориметрическим методом по желтому фосфорно-ванадиевомолибденовому комплексу [7]. Относительная ошибка метода $\pm 1\%$. При определении фосфора за результат анализа принимали среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не превышали 0,2–0,5% (в зависимости от форм фосфора) при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Извлечение фтора осуществляли отгонкой при постоянной температуре, с последующим определением его содержания с помощью ионоселективного электрода [8].

Содержание магния и кальция в образцах, количественный анализ на железо и алюминий определяли комплексонометрическим методом [9, 10]. Содержание калия и натрия – методом пламенной фотометрии [11]. Допустимые расхождения между параллельными определениями не превышали 0,3 абс. %.

Доломит или известняк, входящий в состав североафриканских фосфоритов, разлагали соляной кислотой, выделяющийся CO_2 определяли по разности между общим объемом газа и воздуха и объемом воздуха, оставшегося после поглощения CO_2 концентрированным раствором гидроксида калия [10].

Определение влажности выполняли методом высушивания в термостате, точность метода – $\pm 5\%$ [12], а также с использованием электронного анализатора влажности МА 30 фирмы Sartorius (Германия), точность измерения – $\pm 0,05\%$.

Рентгенографическое исследование проводили с использованием рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker (США). Межплоскостное расстояние рассчитывали по закону Вульфа – Брэгга. При расшифровке рентгенограмм применяли базу данных [13]. Рентгенофлуоресцентный анализ осуществляли на волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре Axios фирмы PANalytical (Нидерланды).

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-Фурье микроскопе Nicolet iN 10 (США). ИК-спектры осадков записывали в области $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Образцы готовили прессованием таблеток с КВг; в случае смолообразного влажного вещества пасту наносили на таблетку КВг. Отнесение полос ИК-спектров проводили с использованием справочника [14, 15].

При исследовании процесса сернокислотного разложения фосфатного сырья процесс осуществляли в термостатируемом реакторе (трехгорлая колба объемом 250 мл), снабженном перемешивающим устройством, обратным холодильником и термометром. Температура разложения 80°C . К раствору серной кислоты определенной концентрации добавляли фосфатное сырье, полученную суспензию перемешивали в течение заданного периода времени при фиксированной скорости вращения мешалки и температуре. После окончания разложения фосфатного сырья полученную суспензию переносили в мерную колбу, разбавляли водой до 500 мл, перемешивали и фильтровали через сухой фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата. Осадок промывали водой до рН 5–6 и высушивали до постоянной массы при температуре 95°C . В высушенном осадке определяли содержание усвояемого и общего P_2O_5 , в фильтрате – содержание водорастворимого P_2O_5 .

По результатам анализов находили коэффициенты разложения сырья как по содержанию водорастворимого и лимоннорастворимого P_2O_5 , т. е. усвояемого P_2O_5 (K_1), так и по разности между общим и лимоннорастворимым P_2O_5 , т. е. по содержанию неусвояемого P_2O_5 (K_2). Кроме того, рассчитывали среднее арифметическое значение K_1 и K_2 (K_p):

– при сернокислотном разложении:

$$K_1 = (m(\text{P}_2\text{O}_{5\text{вод}}) + m(\text{P}_2\text{O}_{5\text{ув. ос}})) / m(\text{P}_2\text{O}_{5\text{исх}});$$

$$K_2 = 1 - (m(\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ. ос}}) - m(\text{P}_2\text{O}_{5\text{ув. ос}})) / m(\text{P}_2\text{O}_{5\text{исх}});$$

$$K_p = (K_1 + K_2) / 2,$$

$m(\text{P}_2\text{O}_{5\text{вод}})$ – масса водорастворимого P_2O_5 ; $m(\text{P}_2\text{O}_{5\text{ув. ос}})$ и $m(\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ. ос}})$ – массы усвояемого и общего P_2O_5 в высушенном осадке; где $m(\text{P}_2\text{O}_{5\text{исх}})$ – масса P_2O_5 в навеске фосфатного сырья.

Высушенные осадки и продукты сушки суспензий исследовали методами рентгенофазового и химического анализа.

Оценку погрешности результатов экспериментов при исследовании конверсионных процессов выполняли путем составления баланса количества молей катионов и анионов в жидкой фазе по описанной ранее методике [16].

Результаты и их обсуждение. Результаты химического анализа представленных специалистами ОАО «Гомельский химический завод» образцов североафриканских фосфоритов из Марокко марок К-9, К-10 и К-20 приведены в табл. 1.

Рентгенофазовый анализ показал, что основными фазами всех исследованных образцов фосфатного сырья являются фторапатит, карбонатфторапатит, кварц и флюорит. В качестве дополнительных фаз можно выделить кальцит, карбонатгидроксифторапатит, силикат кальция, анортит и доломит. Эти образцы очень близки по рентгенографическим данным и однозначно методом рентгенофазового анализа не идентифицируются. Небольшие отличия можно наблюдать при длине волны 2θ , равной 28, 31, 36,5 и 41.

ИК-спектры образцов являются практически идентичными. На них в области колебаний PO_4^{3-} тетраэдра наблюдаются обычные для апатита полосы поглощения: при 570, 578 и 605 см^{-1} , обусловленные деформационным колебанием, и полосы при 1045, 1100 и 970 см^{-1} – валентными колебаниями. Присутствие в структуре апатита карбонатного иона проявляется в виде полос при 1430 и 1460 см^{-1} за счет валентных колебаний. Наличие карбонат-иона также обусловлено согласно рентгенофазовому анализу присутствием в образцах кальцита, идентифицированного методом ИК-спектроскопии по характерной области 710–720 см^{-1} деформационного колебания связей карбонатного иона в кальците и его валентного колебания с полосой при 1430 см^{-1} . Следовательно, ИК-спектры позволяют сделать выводы о присутствии как карбонатапатита, так и кальцита. Однако содержание кальцита значительно ниже.

В области деформационного колебания воды имеются полосы при 1630 см^{-1} , а в области валентных колебаний – слабые широкие полосы при 3400–3450 см^{-1} . На возможное присутствие незначительного количества гидроксоapatита указывает наличие в ИК-спектрах фосфоритов Марокко полос в области 3500–3540 см^{-1} , характерной для валентных колебаний группы OH^- , хотя не исключено присутствие других минералов, содержащих гидроксогруппы.

По результатам термогравиметрического анализа образцов фосфоритов из Марокко различных марок можно отчетливо определить две стадии дегидратации образцов. В интервале температур 60–255 $^{\circ}\text{C}$ происходит удаление адсорбированной воды на внутренней поверхности межкристаллических минералов, входящих в состав фосфорита и нерастворимой части удобрений. Данное явление сопровождается ярко выраженным эндозэффектом в области 60–160 $^{\circ}\text{C}$.

Вода, количество которой определяется по изменению массы для образца фосфоритов из Марокко марки К-9, составляет 1,43 мас. %, марки К-10 – 0,89 мас. %, марки К-20 – 1,29 мас. %, что вполне соответствует результатам, представленным в табл. 1.

Свыше 255 $^{\circ}\text{C}$ начинается следующая дегидратация фосфата, т. е. удаление конституционной воды из состава образцов, которая заканчивается примерно к 600 $^{\circ}\text{C}$. В этом же температурном интервале фиксируются выгорание и удаление рассеянного органического вещества и обезвоживание минералов – примесей.

Таблица 1

Химический состав североафриканских фосфоритов из Марокко различных марок

Компоненты	Содержание в зависимости от марки, мас. %		
	К-9	К-10	К-20
P_2O_5 общ	31,23	31,64	32,42
P_2O_5 вод	0,62	0,41	0,52
P_2O_5 усв	13,64	12,98	12,10
CaO	49,17	50,19	51,43
MgO	0,59	0,62	0,73
Al_2O_3	1,95	2,35	2,38
Fe_2O_3	0,28	0,42	0,40
Na_2O	0,48	0,60	0,62
K_2O	0,11	0,10	0,10
CO_2	3,86	3,75	3,80
SO_3	0,95	0,72	1,19
F	3,73	3,37	3,42
Cl	0,0057	0,0061	0,0059
H_2O	1,76	1,63	1,36
SiO_2	4,16	3,96	3,42
н. о. в HCl	3,07	2,64	2,10
Cd	0,00123 (или 12,3 ppm)	0,0016 (или 16,0 ppm)	0,00115 (или 11,5 ppm)
Pb	0,00042 (или 4,2 ppm)	0,000424 (или 4,24 ppm)	0,000413 (или 4,13 ppm)
As	0,00183 (или 18,3 ppm)	0,002084 (или 20,84 ppm)	0,00169 (или 16,9 ppm)
Hg	<0,000125 (или 1,25 ppm)	<0,000125 (или 1,25 ppm)	<0,000125 (или 1,25 ppm)

Неглубокий эндотермический эффект при 330–600 $^{\circ}\text{C}$ обусловлен наложением эффектов полиморфного превращения кварца и началом декарбонизации кальциевых минералов. Скорость потери массы значительно возрастает в области разложения карбонатных минералов при 600–900 $^{\circ}\text{C}$ и заканчивается при 1000 $^{\circ}\text{C}$, что подтверждает интенсивное разложение кальцита в данном интервале температур.

Выделившийся CO_2 , количество которого определяется по потере массы для образца фосфоритов из Марокко марки К-9, составляет 5,67 мас. %, марки К-10 – 5,27 мас. %, марки К-20 – 4,73 мас. %, что незначительно, но отличается от результатов, представленных в табл. 1.

На основании полученных данных рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, термического анализа, а также данных химического анализа и балансов по катионам и анионам с учетом их заряда рассчитан возможный состав исходных фосфоритов из Марокко марок К-9, К-10 и К-20. При этом для идентификации и расчета содержания фаз примесей использованы литературные сведения о возможном составе фосфатного сырья, поскольку из-за малой интенсивности рефлексов примесей на рентгенограммах можно говорить только о том, что присутствие данного соединения не исключается. Не все примеси, включающие компоненты в количестве менее ~0,5%, учитывались в расчете состава образцов. Сумма масс всех компонентов не равна 100%, так как при помощи рентгенофазового анализа невозможно установить, какие именно фазы присутствуют в образце при их малом количестве. Так, согласно литературным данным, фосфатное сырье может содержать в своем составе гипс, флюорит, алюмосиликаты натрия-калия, глауконит, эгирин, полевые шпаты, силикаты магния, сфен, нефелин, эгирин. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Из выполненного химического анализа (см. табл. 1) видно, что значительного отличия в химическом составе не замечено. В то же время из

табл. 2 наблюдается существенное перераспределение количественного содержания отдельных фаз, в частности фторапатита и карбонатфторапатита. Как известно из литературы, карбонатсодержащее фосфатное сырье является более легко разлагаемым по сравнению с апатитом, что позволяет предположить, что кинетические кривые и количественные показатели процесса кислотного разложения для указанных марок будут отличаться. Кроме того, отмечается большее содержание MgO в фосфорите Марокко марки К-20 (0,73 мас. % против 0,59 и 0,62 мас. % у марок К-9 и К-10) и содержание полуторных оксидов в марках К-10 и К-20 (2,77 и 2,78 мас. % против 2,23 мас. % у марки К-9), что составляет не более 9% от содержания P_2O_5 . Кальциевый модуль для все марок варьируется в интервале 1,57–1,58. По мере увеличения номера марки уменьшается содержание нерастворимого в HCl осадка с 3,07 до 2,10 мас. %. Известно, что одним из негативных факторов, ограничивающих широкое использование фосфоритов ряда африканских стран на мировом рынке, является значительное содержание в них примесей тяжелых металлов, что не позволяет использовать полученные на их основе удобрения в сельском хозяйстве. Как видно из данных химического анализа, марокканские фосфориты всех марок содержат незначительное количество этих примесей, не превышающее регламентируемые значения.

По своему химическому и минералогическому составу, в том числе и по содержанию тяжелых металлов, они могут быть рекомендованы для переработки на экстракционную фосфорную кислоту кислотными методами.

Таблица 2

Фазовый состав фосфоритов из Марокко различных марок

Наименование фазы	Молекулярная формула	Содержание, мас. %		
		Марка К-9	Марка К-10	Марка К-20
Фторапатит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	34,98	25,43	33,02
Карбонатфторапатит	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}$	45,77	58,07	53,56
Кварц	SiO_2	3,07	2,64	2,10
Кальцит	CaCO_3	1,12	2,31	1,37
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	2,71	0,46	1,47
Силикаткальция	Ca_3SiO_5	0,37	2,93	0,68
Карбонатгидроксифторапатит	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}(\text{OH})$	2,12	2,78	3,27
Анортит	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	2,32	1,63	2,64
Вода	H_2O	1,76	25,43	1,36

При сравнении вещественного состава установлено, что основными фазами образцов являются фторапатит (25–35 мас. %) и карбонатфторапатит (45–58 мас. %), причем в марке К-10 соотношение карбонатфторапатита к фторапатиту составляет 2,28, в то время как у других марок – от 1,3 до 1,68. При этом в его составе не идентифицирован доломит, который присутствует в марках К-9 и К-20 (1,47 и 2,71 мас. % соответственно). Такие отличия в вещественном составе марки К-10 являются существенными и могут оказывать значительное влияние на технологический режим его кислотного разложения. В то же время все виды сырья с высоким содержанием карбонатов разлагаются серной кислотой с обильным пеновыделением, что потребует применения пеногасителей. С увеличением марки фосфатного сырья растет содержание общего фосфора от 31,23 до 32,42 мас. %, что делает более привлекательным вовлечение в переработку марки К-20, но требуется оценить экономическую составляющую.

Целью дальнейших исследований явилось изучение физико-химических особенностей процесса сернокислотного разложения исследуемых видов фосфатного сырья, обоснование оптимальных условий процесса кислотной переработки, обеспечивающих максимальный коэффициент разложения сырья в производстве экстракционной фосфорной кислоты.

Исследования влияния технологических параметров на процесс сернокислотного разложения североафриканских фосфоритов различных марок проводили при норме расхода серной кислоты, составляющей 90–110% от стехиометрии. Концентрацию серной кислоты в жидкой фазе варьировали в пределах от 15 до 60 мас. %. Разложение проводили при температуре $80 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в течение 30 и 240 мин. Полученные суспензии разбавляли водой с последующей фильтрацией. Результаты химического анализа фильтратов и осадков и рассчитанные по этим данным показатели процесса представлены в табл. 3. Значения коэффициентов разложения, рассчитанные по анализу проб фильтратов (K_1) и осадков (K_2), отличаются на 0,1–5,0%, что позволяет сделать вывод о достоверности полученной информации.

Результаты исследований показали, что характер зависимостей коэффициентов разложения различных видов фосфатного сырья от концентрации серной кислоты имеют достаточно сложный вид, что обусловлено особенностями минералогического состава.

В процессе сернокислотного разложения фосфатного сырья идет кристаллизация из рас-

творы сульфата кальция в жидкой фазе в одной из его кристаллогидратных модификаций [17]. Результаты рентгенофазового анализа образцов твердой фазы свидетельствуют о значительном различии фазового и минералогического составов отдельных видов сырья в интервале применения концентрации серной кислоты от 15 до 60 мас. %. (рис. 1).

Так, при использовании серной кислоты с концентрацией до 30 мас. % в жидкой фазе сульфат кальция кристаллизуется преимущественно в виде гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с небольшим количеством полугидрата ($\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$) в некоторых образцах, при использовании кислоты с концентрацией 30–55 мас. % в жидкой фазе – преимущественно в виде полугидрата ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) с небольшим количеством гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), а при использовании серной кислоты с концентрацией выше 55 мас. % в жидкой фазе – в виде ангидрита (CaSO_4). Полученные результаты значительно отличаются от ранее известных данных по характеру кристаллизации сульфата кальция в процессе сернокислотного разложения в присутствии в системе оборотной фосфорной кислоты применительно для условий получения ЭФК [17], так как не хватает продолжительности процесса для перекристаллизации в устойчивую фазу сульфата кальция. Так, известно, что основной фазой, образующейся при получении ЭФК в практических условиях в температурном интервале $65\text{--}85^\circ\text{C}$, является гипс, при $85\text{--}100^\circ\text{C}$ – полугидрат, тогда как кристаллизация ангидрита наблюдается при температурах свыше 100°C [18].

Результаты исследований физико-химических особенностей кислотного разложения фосфоритов, а также выводы о характере влияния условий разложения на основные технологические показатели процесса, полученные на основании данных химических и рентгенофазовых исследований, полностью коррелируются с данными электронно-микроскопических исследований (рис. 2). В частности, размер, форма и морфология кристаллов осадков, образующихся при сернокислотном разложении, существенно различаются в зависимости от концентрации применяемой серной кислоты.

Оптимальные условия кристаллизации сульфата кальция наблюдаются при использовании серной кислоты с концентрацией в жидкой фазе менее 30 мас. %, который осаждается в виде отдельных, достаточно крупных призматических монокристаллов ромбической сингонии, сильно развитых вдоль вертикальной единичной оси, размером до 100 мкм (рис. 2, б).

Таблица 3

Результаты исследования процесса разложения североафриканских фосфоритов серной кислотой в зависимости от концентрации серной кислоты

Концентрация серной кислоты, мас. %	Распределение различных форм P ₂ O ₅ , мас. %, от P ₂ O ₅ _{исх.}			K ₁	K ₂	K _p
	вод.	усв. ос	общ. ос			
Марка К-9						
15	71,22	2,76	29,37	0,7398	0,7338	0,7368
20	66,75	8,69	31,04	0,7544	0,7765	0,7655
25	78,54	3,79	23,68	0,8233	0,8011	0,8122
35	49,09	9,47	49,29	0,5856	0,6018	0,5937
45	53,98	12,45	44,14	0,6644	0,6832	0,6738
55	70,68	2,47	27,10	0,7315	0,7537	0,7426
60	61,15	3,31	36,05	0,6447	0,6726	0,6587
Марка К-10						
15	69,64	8,38	33,33	0,7802	0,7505	0,7654
20	85,17	6,68	14,59	0,9184	0,9209	0,9196
25	81,46	4,69	19,31	0,8615	0,8538	0,8577
35	71,68	5,22	27,90	0,7691	0,7732	0,7711
45	47,66	12,49	53,42	0,6015	0,5907	0,5961
55	77,17	4,81	23,46	0,8198	0,8136	0,8167
60	62,22	8,55	37,02	0,7077	0,7153	0,7115
Марка К-20						
15	64,13	5,56	33,25	0,6968	0,7231	0,7100
20	45,17	7,63	52,22	0,5280	0,5542	0,5411
25	51,46	7,14	46,63	0,5860	0,6051	0,5955
35	74,71	3,16	28,71	0,7787	0,7445	0,7616
45	64,92	12,28	31,93	0,7719	0,8035	0,7877
55	58,89	8,50	39,30	0,6740	0,6920	0,6830
60	54,35	5,14	45,55	0,5949	0,5959	0,5954

Примечание. Норма расхода серной кислоты 100% от стехиометрии, продолжительность разложения – 60 мин.

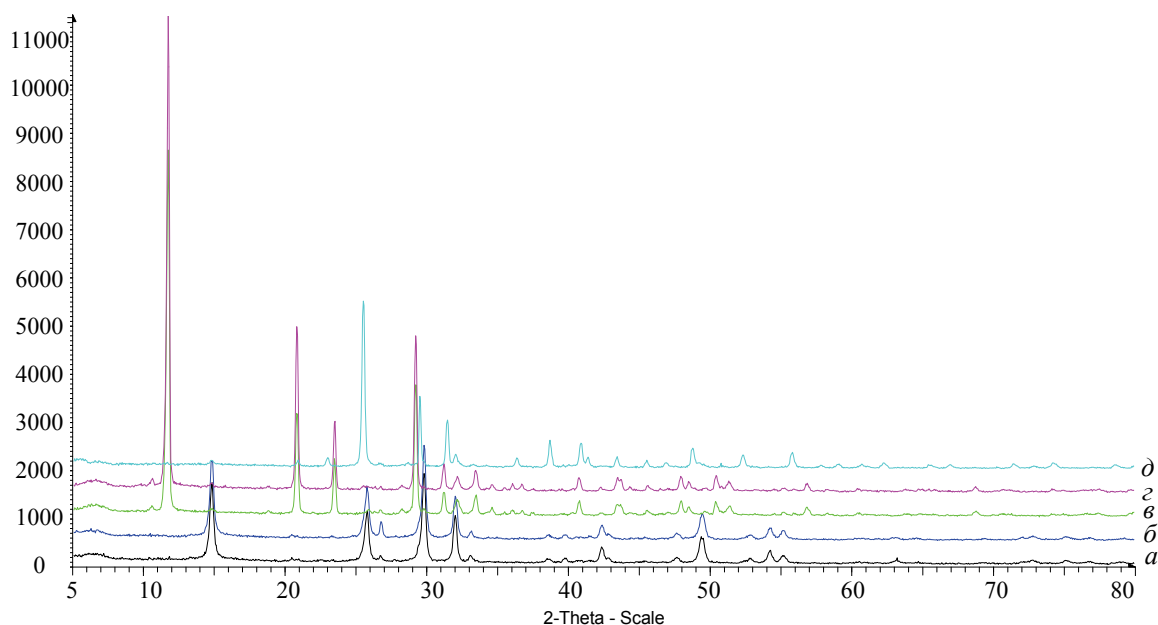


Рис. 1. Совмещенные рентгенограммы образцов твердой фазы, образующихся при сернокислотном разложении североафриканских фосфоритов из Марокко марки К-9. Концентрация серной кислоты, мас. %: а – 15; б – 25; в – 35; г – 45; д – 60



Рис. 2. Микрофотографии образцов осадков, полученных при сернокислотном разложении фосфорита марки К-9 (увеличение $\times 500$).
Концентрация серной кислоты, мас. %:
a – 25; *б* – 45; *в* – 60

Состав осадка достаточно однороден по форме и размерам кристаллов. Характер образующихся в этих условиях кристаллов сульфата кальция в значительной степени обуславливает хорошие реологические свойства образующихся фосфорнокислых суспензий, их высокую текучесть и низкую вязкость.

Полугидрат сульфата кальция кристаллизуется в виде призматических игольчатых кристаллов, образующих отдельные сростки, продольный размер которых не превышает 50 мкм (рис. 2, *a*). Значительное ухудшение процесса разложения фосфоритов марок К-9 и К-10 при использовании серной кислоты концентрацией в жидкой фазе 30–50 мас. % подтверждается данными рис. 2, *б*, на котором идентифицируются отдельные зерна неразложившегося фосфатного сырья.

Данные электронно-микроскопических исследований позволили установить, что значительное ухудшение процесса разложения является следствием протекания процесса пассивации зерен фосфатного сырья, в частности осаждения кристаллов полугидрата сульфата кальция на отдельных зернах фосфорита с образованием

плотного слоя, существенно затрудняющего диффузионные процессы. Образующиеся в этих условиях фосфорнокислые суспензии характеризуются максимальной вязкостью и наименьшей текучестью.

При использовании кислоты с концентрацией в жидкой фазе более 55 мас. % образующиеся кристаллы ангидрита имеют прямоугольную форму, размером до 5 мкм. Причем в процессе кристаллизации происходит их срачивание с образованием неизометричных прочных сростков (рис. 2, *в*), что облегчает условия протекания диффузионных процессов и приводит к существенному улучшению реологических свойств фосфорнокислых суспензий.

Результаты электронной микроскопии по размерам образующихся кристаллов подтверждаются данными, полученными на лазерном микроанализаторе размера частиц, представленном на рис. 3.

Таким образом, данные позволили установить особенности кислотного разложения альтернативных видов фосфатного сырья в условиях незагустевающих фосфорнокислых суспензий.

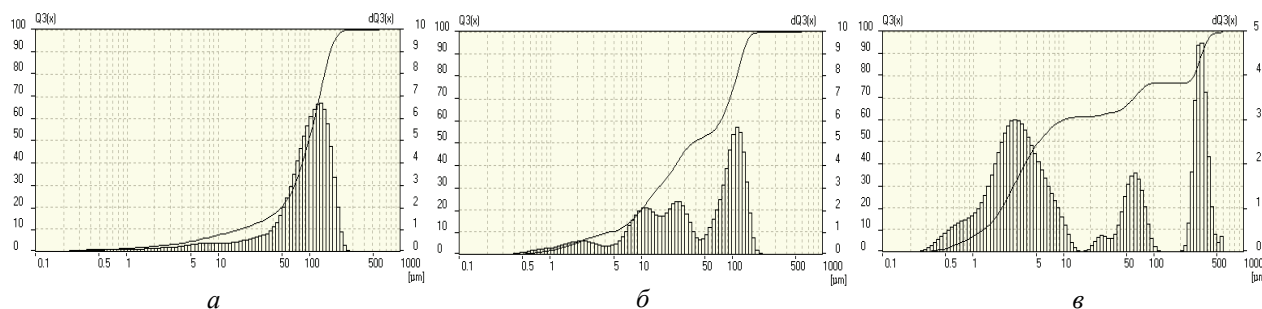


Рис. 3. Гистограммы распределения размера кристаллов образцов осадков, полученных при сернокислотном разложении североафриканского фосфорита марки К-9.
Содержание серной кислоты в жидкой фазе, мас. %:
a – 25; *б* – 45; *в* – 60

При изучении влияния соотношения реагирующих компонентов (нормы кислоты) на коэффициент разложения фосфатного сырья процесс проводили при 80°C, концентрация серной кислоты в жидкой фазе для различных источников составляла от 15 до 50 мас. %, а ее норма расхода варьировалась от 90 до 110% от стехиометрии для связывания всего СаО, присутствующего в исходном фосфатном сырье.

Результаты анализов полученных фильтратов и осадков, а также рассчитанные коэффициенты разложения представлены в табл. 4.

С увеличением нормы расхода серной кислоты независимо от ее концентрации степень разложения фосфатного сырья возрастает. Оптимальное значение нормы расхода серной кислоты находится в интервале 100–105% от стехиометрии. Дальнейшее повышение нормы будет приводить к незначительному увеличению коэффициента разложения и, следовательно, является нецелесообразным.

Для проведения последующих исследований норма серной кислоты была принята равной 100%. При этой норме серной кислоты наряду с соединениями кальция происходит связывание в виде сульфатов также и соединений полуторных оксидов, присутствующих в фосфатном сырье. Еще одним фактором, влияющим на процесс кислотного разложения, выступает продолжительность процесса разложения. При изучении влияния продолжительности разложения на коэффициент разложения фосфоритов процесс проводили при 80°C и кон-

центрации серной кислоты в жидкой фазе для различных источников фосфатного сырья от 15 до 50 мас. %, что соответствовало значениям, при которых достигается наибольшая степень разложения фосфоритов, при максимальной подвижности образующейся суспензии.

В процессе разложения образуются хорошо текучие суспензии, что позволяет достаточно легко разделить твердую и жидкую фазы путем их фильтрации. Изотерма зависимости коэффициента разложения от продолжительности разложения фосфорита серной кислотой при 80°C представлена на рис. 4.

Из этих зависимостей видно, что, как и предполагалось ранее, перераспределение отдельных фосфорсодержащих фаз в исследуемых марках фосфоритов оказывает существенное влияние на характер и количественные показатели их кислотного разложения. Важным технологическим параметром, значительно влияющим на изменение степени разложения, является продолжительность процесса.

Наиболее полное разложение сырья наблюдается по истечении не менее 4 ч с начала процесса и степень разложения для североафриканских фосфоритов марки К-9 составляет чуть больше 92%, К-10 – 91,5% и К-20 – 85%, что соответствует степени разложения традиционного фосфатного сырья. Возрастание степени разложения при увеличении продолжительности процесса с 0,5 до 4 ч составляет в среднем 14–20%. Для достижения полного разложения продолжительность данной стадии должна быть не менее 2 ч.

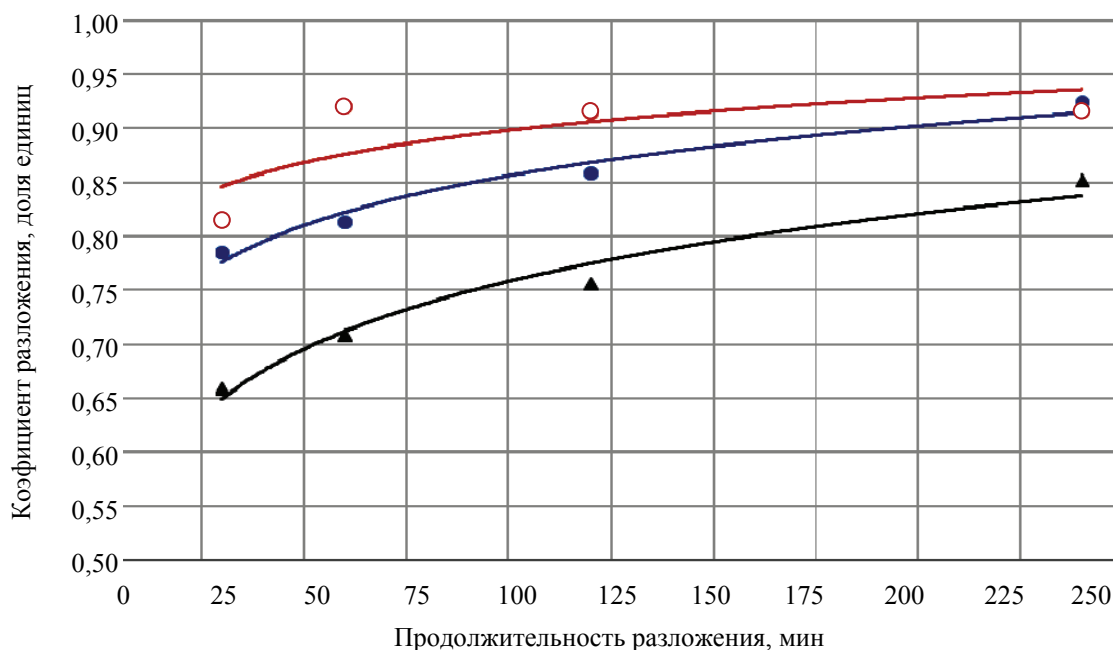


Рис. 4. Влияние продолжительности на процесс кислотного разложения североафриканских фосфоритов различных марок:

● – К-9; ○ – К-10; ▲ – К-20

Таблица 4

**Результаты исследования влияния нормы серной кислоты на процесс разложения
североафриканских фосфоритов различных марок**

Норма серной кислоты, %	Распределение различных форм P ₂ O ₅ , мас. %, от P ₂ O ₅ цех.			K ₁	K ₂	K _p
	вод.	усв. ос	общ. ос			
Марка К-9 (концентрация серной кислоты в жидкой фазе 25 мас. %)						
90	77,43	2,28	21,57	0,7970	0,8071	0,8021
100	78,68	3,79	23,68	0,8247	0,8011	0,8129
110	77,43	2,47	19,02	0,7990	0,8345	0,8167
Марка К-10 (концентрация серной кислоты в жидкой фазе 20 мас. %)						
90	74,38	2,76	23,32	0,7715	0,7944	0,7829
100	85,17	6,68	14,59	0,9184	0,9209	0,9196
110	86,46	5,03	16,95	0,9148	0,8808	0,8978
Марка К-20 (концентрация серной кислоты в жидкой фазе 15 мас. %)						
90	61,50	7,00	36,63	0,6851	0,7037	0,6944
100	63,63	5,56	33,14	0,6918	0,7242	0,7080
110	64,57	5,27	33,85	0,6984	0,7142	0,7063

Примечание. Продолжительность разложения 60 мин.

Заключение. Таким образом, на основании данных химического, микроскопического и рентгенофазового анализов осадков, образующихся в результате кислотного разложения предложенных видов фосфатного сырья, можно сделать вывод, что оптимальными условиями проведения процесса сернокислотного разложения для фосфоритов являются: концентрация серной кислоты в жидкой фазе менее 25 мас. %, норма расхода серной кислоты – 100–105%, температура – 80°C, продолжительность – не менее 2 ч. Установлено, что различия в количественном составе отдельных фосфорсодержащих фаз, в частности апатита и карбонатфторапатита, оказывают заметное влияние на характер, кинетику и количественные показатели процесса разложения.

Результаты исследования, полученные при выполнении работы в рамках ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегу-

ляторы и биоорганика», позволили установить оптимальные условия сернокислотного разложения рассматриваемых источников сырья в незагустевающих суспензиях и обосновали возможность их применения в условиях поточной технологии получения многокомпонентных фосфорсодержащих удобрений при обеспечении достаточно высокой степени разложения.

Необходимо отметить, что при разложении фосфатного сырья только фосфорной кислотой с увеличением концентрации фосфорной кислоты коэффициент разложения возрастает, но не превышает 60%, что недопустимо при производстве концентрированных удобрений. Это обусловлено малой активностью фосфорной кислоты по сравнению с серной, поэтому представляется необходимым изучение особенностей совместного разложения фосфатного сырья смесью серной и фосфорной кислот, что и будет выполнено.

Список литературы

1. Позин М. Е. Технология минеральных удобрений. Л.: Химия, 1989. 352 с.
2. Бывалов П. Беларусь заключила контракты с рядом стран на закупку фосфоритного сырья // Белорусская информационная компания Бела-ПАН. 2008. Режим доступа: <http://belapan.com/archive/2008/05/27/233412/> (дата доступа: 27.05.2018).
3. Карпук В. В., Ковхуто А. М. О возможностях обеспечения потребностей экономики Республики Беларусь собственными минерально-сырьевыми ресурсами // Новости науки и технологий. 2010. № 3. С. 16.
4. Непряхин А. Е., Сенаторов П. П., Карпова М. И. Фосфатно-сырьевая база России: новые технологии и перспективы освоения // Горная техника. Дробильно-размольное, сортировочное и обогатительное оборудование. 2009. С. 136–144.
5. Концепция долгосрочного развития Ковдорского ГОКа «40 + 40» / И. В. Мелик-Гайказов [и др.] // Горный журнал. 2002. Спецвыпуск. С. 6–12.
6. Информационный интернет-портал // Ресурсы и запасы фосфора. Москва, 2011. Режим доступа: <http://mir-prekrasen.net/refe-rat/3909-resursy-i-zapasy-fosfora.html> (дата доступа: 12.09.2020).

7. Удобрения минеральные. Методы определения содержания фосфора: ГОСТ 20851.2–75. Введ. 01.01.76. М.: Гос. ком. СССР по стандартам: Издательство стандартов, 1983. 39 с.
8. Крешков А. П. Основы аналитической химии. М.: Госхимиздат, 1961. 635 с.
9. Реактивы и особо чистые вещества. Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества: ГОСТ 10398–76. Введ. 01.07.77. М.: Гос. ком. стандартов Совета министров СССР, 1976. 18 с.
10. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М. М. Винник [и др.]. М.: Химия, 1975. 218 с.
11. Шарло Г. Методы аналитической химии. Качественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1965. 976 с.
12. Удобрения минеральные. Методы испытаний: ГОСТ 21560.1–82. Введ. 01.01.83. М.: Гос. ком. СССР по стандартам: Издательство стандартов, 1985. 19 с.
13. JCPDS International Centre for Diffraction Data 2003.
14. Свойства и методы идентификации веществ в неорганической технологии / И. М. Жарский [и др.]. Минск: Фонд фундамент. исслед., 1996. 372 с.
15. Накомото И. Инфракрасные спектры неорганических координационных соединений: пер. с англ. А. И. Григоров, Э. Г. Тетерин. М.: Мир, 1966. 290 с.
16. Исследование состава продукции ОАО «Гомельский химический завод», экспортируемой в страны ЕС и подлежащей регистрации в соответствии с регламентом REACH / О. Б. Дормешкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. 2009. Вып. XVII. С. 92–97.
17. Технология фосфорных и комплексных удобрений / М. В. Андреев [и др.]; под общ. ред. С. Д. Эвенчика, А. А. Бродского. М.: Химия, 1987. 464 с.
18. Копылев Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. Л.: Химия, 1981. 224 с.

References

1. Pozin M. E. *Tekhnologiya mineral'nykh udobreniy* [Technology of mineral fertilizers]. Leningrad, Khimiya Publ., 1989. 352 p. (In Russian).
2. Byvalov P. [Belarus signed contracts with a number of countries for the purchase of phosphorite raw materials]. *Belorusskaya informatsionnaya kompaniya Bela-Pan* [Belarusian information company Bela-Pan], 2008. Available at: <http://belapan.com/archive>. (accessed 27.05.2018) (In Russian).
3. Karpuk V. V., Kovkhuto A. M. On the possibilities of meeting the needs of the economy of the Republic of Belarus with its own mineral resources. *Novosti nauki i tekhnologii* [Science and technology news], 2010, no. 3, p. 16 (In Russian).
4. Nepryakhin, A. E., Senatorov P. P., Karpova M. I. Phosphate resource base of Russia: new technologies and development prospects. *Gornaya tekhnika. Drobil'no-razmol'noye, sortirovochnoye i obogatitel'noye oborudovaniye* [Mining technology. Crushing and grinding, sorting and processing equipment], 2009, pp. 136–144 (In Russian).
5. Melik-Gajkazov, I. V. The concept of long-term development of Kovdorsky GOK "40 + 40". *Gornyy zhurnal* [Mining magazine], 2002, special issue, pp. 6–12 (In Russian).
6. *Resursy i zapasy fosfora* [Resources and reserves of phosphorus], 2011. Available at: <http://mir-prekrasen.net/referat/3909-resursy-i-zapasy-fosfora.html> (accessed 12.09.2020) (In Russian).
7. GOST 20851.2–75. Mineral fertilizers. Phosphorus content determination methods. Moscow, Gos. kom. SSSR po standartam Publ., Izdayel'stvo standartov Publ., 1983. 39 p. (In Russian).
8. Kreshkov A. P. *Osnovy analiticheskoy khimii* [Fundamentals of analytical chemistry]. Moscow, Goskhimizdat Publ., 1961. 635 p. (In Russian).
9. GOST 10398–76. Reagents and highly pure substances. Complexometric method for determining the content of the main substance. Moscow, Gos. kom. SSSR po standartam Publ., 1976. 18 p. (In Russian).
10. Vinnik M. M., Erbanova L. N., Zaycev P. M. *Metody analiza fosfatnogo syr'ya, fosfornykh i kompleksnykh udobreniy, kormovykh fosfatov* [Methods for the analysis of phosphate raw materials, phosphate and complex fertilizers, feed phosphates]. Moscow, Khimiya Publ., 1975. 218 p. (In Russian).
11. Sharlo G. *Metody analiticheskoy himii. Kachestvennyy analiz neorganicheskikh soyedineniy* [Methods of Analytical Chemistry. Qualitative analysis of inorganic compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1965. 976 p. (In Russian).
12. GOST 21560.1–82. Mineral fertilizers. Test methods. Moscow, Gos. kom. SSSR po standartam Publ., Izdayel'stvo standartov Publ., 1985. 19 p. (In Russian).
13. JCPDS International Centre for Diffraction Data 2003.

14. Zharskiy I. M., Vorob'yev N. I., Melnikova R. Y., Barannikova T. I., Malashonok I. E. *Svoystva i metody identifikatsii veshchestv v neorganicheskoy tekhnologii* [Properties and methods of identification of substances in inorganic technology]. Minsk, Fond fundamental'nykh issledovaniy Publ., 1996. 372 p. (In Russian).

15. Nakomoto I. *Infrakrasnyye spektry neorganicheskikh koordinatsionnykh soyedineniy* [Infrared spectra of inorganic coordination compounds]. Moscow, Mir Publ., 1966. 290 p. (In Russian).

16. Dormeshkin O. B., Cherches G. H., Hauryliuk A. N. Study of the composition of products of JSC Gomel Chemical Plant exported to the EU countries and subject to registration in accordance with the REACH regulation. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, 2009, issue XVII, pp. 92–97 (In Russian).

17. Evenchik S. D., Andreev M. V., Brodskiy A. A., Zabeleshinskiy U. A. *Tekhnologiya fosfornykh i kompleksnykh udobreniy* [Technology of phosphate and complex fertilizers]. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 464 p. (In Russian).

18. Kopylev B. A. *Tekhnologiya ekstraktsionnoy fosfornoj kisloty* [Technology of extraction phosphoric acid]. Leningrad, Khimiya Publ., 1981. 224 p. (In Russian).

Информация об авторах

Гаврилюк Андрей Николаевич – кандидат технических наук, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gavrilyuk_andrew@mail.ru

Дормешкин Олег Борисович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Русак Инна Анатольевна – магистрант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь); инженер-технолог. ОАО «Гомельский химический завод» (246026, г. Гомель, ул. Химзаводская, 5, Республика Беларусь). E-mail: antonlin19@mail.ru

Information about the authors

Hauryliuk Andrey Nikolayevich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Head of the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gavrilyuk_andrew@mail.ru

Dormeshkin Oleg Borisovich – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Rusak Inna Anatol'yevna – Master's degree student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus); Process Engineer. OJSC "Gomel Chemical Plant" (5, Khimzavodskaya str., 246026, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: antonlin19@mail.ru

Поступила 08.06.2022

УДК 665.775

Е. И. Грушова, В. О. Киселёв, В. И. Жолнеркевич, Ю. А. Горашук
Белорусский государственный технологический университет

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМООКСИТЕЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СОСТАВ ВЫСОКОАРОМАТИЗИРОВАННЫХ ПОБОЧНЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Исследованы свойства высокоароматизированных нефтепродуктов – масляных экстрактов, один из которых был обработан в течение 3 мин СВЧ-лучами, и остатка тяжелой смолы пиролиза. На основе этих компонентов получены два образца смесей, содержащие экстракт и остаток смолы в соотношении, равном 2 : 1 м. ч. Проведено окисление смесей при температурах 160, 190 и 220°C и получены нефтяные битумные вяжущие. Продукты термоокисления проанализированы по стандартным методикам (температура плавления, пенетрация, хрупкость, сцепление), определены их групповой состав по Маркусону и структурно-групповой состав методом ИК-спектроскопии, рассчитаны и проанализированы спектральные коэффициенты по данным ИК-спектроскопии для асфальтенов, содержащихся в полученных вяжущих и характеризующих степень их ароматичности и конденсированности. Установлено, что, несмотря на существенное различие в составе и свойствах полученных образцов битумных вяжущих, химический состав асфальтенов практически не зависит от природы остатков, условий термоокисления. Большое воздействие на свойства получаемого продукта оказывает соотношение в вяжущем асфальтенов, смол и масла. Показано, что обработка СВЧ-лучами исходного экстракта не позволяет получить твердый продукт за счет увеличения степени дисперсности и, соответственно, снижения его вязкости.

Ключевые слова: масляный ароматический экстракт, СВЧ-облучение, остаток тяжелой смолы пиролиза, термоокисление, битумное вяжущие, состав, свойства асфальтенов.

Для цитирования: Грушова Е. И., Киселёв В. О., Жолнеркевич В. И., Горашук Ю. А. Особенности термоокислительного воздействия на состав высокоароматизированных побочных нефтепродуктов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 127–131.

E. I. Grushova, V. O. Kiselev, V. I. Zholnerkevich, Yu. A. Gorashchuk
Belarusian State Technological University

FEATURES OF THE THERMO-OXIDATIVE EFFECT ON THE COMPOSITION OF HIGHLY AROMATIZED BY-PRODUCTS OF PETROLEUM PRODUCTS

The properties of highly aromatized petroleum products – oil extracts, one of which was treated with microwave rays for 3 minutes, and the residue of heavy pyrolysis resin were studied. Based on these components, two samples of mixtures containing an extract and a resin residue in a ratio equal to 2 : 1 m. h. were obtained. The mixtures were oxidized at temperatures of 160, 190 and 220°C and petroleum bitumen binders were obtained. Thermal oxidation products were analyzed according to standard methods (melting point, penetration, brittleness, adhesion), their group composition according to Markusson and structural group composition were determined by IR spectroscopy, spectral coefficients were calculated and analyzed according to IR spectroscopy data for asphaltene containing in the obtained binders and characterizing the degree of their aromaticity and condensation. It was found that, despite the significant difference in the composition and properties of the obtained samples of bitumen binders, the chemical composition of asphaltene practically does not depend on the nature of the residues, the conditions of thermal oxidation. The ratio of asphaltene, resins and oil in the binder has a greater effect on the properties of the resulting product. In this case, the treatment with microwave rays of the initial extract did not allow obtaining a solid product due to an increase in the degree of dispersion and, accordingly, a decrease in its viscosity.

Key words: aromatic oil extract, microwave irradiation, heavy pyrolysis resin residue, thermal oxidation, bitumen binders, composition, properties of asphaltene.

For citation: Grushova E. I., Kiselev V. O., Zholnerkevich V. I., Gorashchuk Yu. A. Features of the thermo-oxidative effect on the composition of highly aromatized by-products of petroleum products. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 127–131 (In Russian).

Введение. Успешный переход к ресурсосберегающим и безотходным технологиям в химической промышленности не представля-

ется возможным без полного использования в производстве некондиционных и вторичных ресурсов. Одним из возможных вариантов

реализации этого направления является создание комплексных процессов переработки сырья, побочных продуктов и отходов производства, предназначенных для получения заменителей сырьевых компонентов для производства материалов различного назначения или реагентов и химических добавок, позволяющих интенсифицировать технологию производства различных соединений, продуктов и т. д.

К числу нефтепродуктов, которые на данный момент не находят квалифицированного применения, относятся экстракты селективной очистки масляных фракций нефти и деасфальтизата, а также остаток тяжелой смолы пиролиза. В основном экстракты после очистки от канцерогенных соединений методом жидкостной экстракции используют для получения масел-пластификаторов для шинных резин и резинотехнических изделий различного назначения [1–3], но при этом образуются новые экстракты – отходы. Наиболее распространенными направлениями применения тяжелой смолы пиролиза являются получение темных нефтеполимерных смол [4, 5], а также технического углерода [6, 7], антикоррозионных защитных покрытий [6]. Однако в основном побочные продукты нефтепереработки, богатые полициклическими ароматическими соединениями, используются в менее затратной технологии – как компоненты (добавки) в производстве нефтяных битумных вяжущих. При этом практически не исследуется непосредственный вклад этих компонентов в формирование структуры битумного вяжущего при протекании процесса термоокисления, что существенно ограничивает потенциальные возможности экстрактов и остатка тяжелой смолы пиролиза при корректировке условий процесса термоокисления, позволяющих получить высококачественный продукт.

Цель данной работы – исследование термоокислительной стабильности смеси, состоящей из экстракта селективной очистки масляной фракции и остатка тяжелой смолы пиролиза, результаты которого можно использовать при совершенствовании технологических подходов в процессе получения битумного вяжущего с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Основная часть. Объектами исследования служили два образца масляных ароматических экстрактов (МАЭ-1 и МАЭ-2), полученные при очистке экстракта, выделенного из вакуумного дистиллята ВД-3 ($n_D^{50} = 1,5410$) с помощью фенола в ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк), полярным растворителем состава N-метилпирролидона + 10 мас. % этиленгликоля. При этом один образец экстракта (МАЭ-2) был выделен из сырья, предварительно обработанного СВЧ-лучами в течение 3 мин с целью снижения его вязкости за

счет уменьшения степени структурирования нефтяной дисперсной системы. В качестве второго компонента смеси применяли остаток тяжелой смолы пиролиза (ОТСП), полученный на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан». В табл. 1 и 2 приведены основные свойства МАЭ-1, МАЭ-2 и ОТСП. Групповой состав сырья и продуктов определяли по методу Маркуссона [8].

Таблица 1

Основные свойства масляных ароматических экстрактов

Показатель	МАЭ-1	МАЭ-2
Показатель преломления, n_D^{50}	1,5680	1,5665
Кислотное число, мг КОН/г продукта	0,86	0,78
Динамическая вязкость, мПа·с:		
при 40°C	1050	944
при 100°C	150	140
Групповой состав, мас. %:		
нейтральный масла (М)	82,35	79,08
бензольные смолы (C_6)	11,52	15,35
спиртобензольные смолы (C_{c-6})	6,13	5,57
Показатель $C_{c-6} / (M + C_6)$	0,065	0,059

Термоокислительное воздействие на испытываемые смеси МАЭ + ОТСП состава 2 : 1 м. ч. осуществляли по известной методике [9] при температурах 160, 190 и 220°C в течение 6 ч. Полученные образцы анализировали стандартными методами и методом ИК-Фурье спектроскопии на инфракрасном спектрофотометре ФСМ 1202 (ООО «Инфраспек», Россия) в диапазоне волновых чисел 4000–400 cm^{-1} . Спектры обрабатывали с помощью пакета программ OMNIC.

Таблица 2

Основные свойства остатка тяжелой смолы пиролиза

Показатель	ОТСП
Температура размягчения, °C	86
Йодное число, мг I_2 / г продукта	46
Групповой состав, мас. %:	
нейтральный масла (М)	67,36
бензольные смолы (C_6)	4,49
спиртобензольные смолы (C_{c-6})	2,49
асфальтены (А)	25,66
Показатель $(A + C_{c-6}) / (M + C_6)$	0,34

На основе интенсивности характеристичных полос поглощения в ИК-спектрах были рассчитаны спектральные коэффициенты, характеризующие структурно-групповой состав битумных вяжущих [10–14].

В табл. 3 приведены основные свойства образцов нефтяных битумных вяжущих, полученных при термоокислительном воздействии на смеси МАЭ-1 + ОТСП и МАЭ-2 + ОТСП.

Согласно полученным данным при окислении состава МАЭ-1 + ОТСП образуется вяжущее с более высокой температурой размягчения (до 103°C при окислении при 220°C) и значениями пенетрации в 3–50 раз ниже (в зависимости от температурного режима окисления) в сравнении с аналогичными показателями для системы МАЭ-2 + ОТСП. Соответственно, в 2–3 раза повышается хрупкость получаемого из смеси МАЭ-1 + ОТСП продукта, но несколько лучше сцепление с минералом. Обусловлено это более высоким содержанием в вяжущем асфальтенов (18,2–23,2%) и спиртобензольных смол (3,9–6,2% вместо 1,3–3,2%), в состав которых входят гетероатомы. При этом необходимо отметить, что повышение температуры окисления от 160 до 190°C для системы МАЭ-1 + ОТСП приводит к увеличению содержания в вяжущих смол и асфальтенов, снижению содержания нейтрального масла. А вот при температуре 220°C ускоряется переход бензольных смол в смолы спиртобензольные, которые быстрее превращаются в асфальтены за счет реакций конденсации, полимеризации, дегидроконденсации.

Для смесей МАЭ-2 + ОТСП все эти превращения протекают намного медленнее, по-видимому, за счет несколько меньшего содержания в исходном сырье спиртобензольных смол – предшественников асфальтенов. В результате согласно данным, представленным на рис. 1, содержание компонентов, обеспечивающих твердость битумному вяжущему, больше в продукте, полученном при окислении смеси МАЭ-1 + ОТСП при любом температурном режиме.

Приведенные выше результаты были сопоставлены со спектральными коэффициентами

асфальтенов. Это значения конденсированности асфальтенов (C_1), рассчитанные на основе оптических полос поглощения при 870 cm^{-1} , которые обусловлены угловой конденсацией ароматических колец, к сумме оптических полос поглощения при 750 и 820 cm^{-1} ($C_1 = D_{870} / (D_{750} + D_{810})$), обусловленных колебаниями ароматических связей С-Н в плоскости молекулы и перпендикулярно к ней [15]; условное содержание ароматических структур в асфальтенах (C_2), условное отношение полициклических полизамещенных ароматических структур к ароматическим структурам (C_3); условное содержание полициклических ароматических структур (C_4).

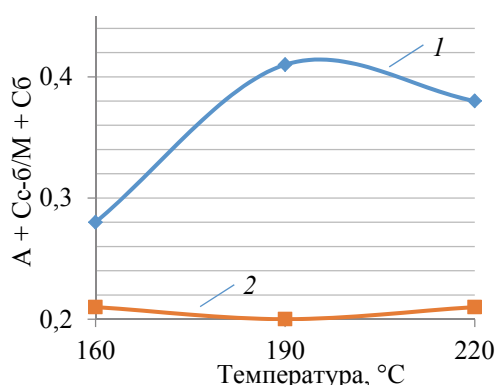


Рис. 1. Влияние температуры окисления на соотношение компонентов дисперсной фазы ($A + C_{c-6}$) к компонентам дисперсной среды ($M + C_6$):

1 – МАЭ-1 + ОТСП; 2 – МАЭ-2 + ОТСП

Полученные результаты приведены в табл. 4. Несмотря на различный групповой состав полученных продуктов (табл. 3), анализ ИК-спектров показал сходство по химическому составу между высококонденсированными асфальтенами по показателям конденсированности и условному содержанию ароматических структур, что согласуется с данными, представленными в работе [15].

Таблица 3

Результаты термоокисления образцов МАЭ с остатком тяжелой смолы пиролиза

Показатель	МАЭ-1			МАЭ-2		
	160°C	190°C	220°C	160°C	190°C	220°C
Температура размягчения, °C	45	47	103	25	25	38
Пенетрация при 25°C, 0,1 мм	53,0	32,4	3,0	181,0	177,8	159,5
Хрупкость, °C	-14,2	-5,7	20	-28,1	-19,1	-9,8
Сцепление, %	99,5	98,5	98,2	93,0	94,1	94,5
Групповой состав, мас. %:						
нейтральный масла (M)	72,3	54,9	61,7	72,2	82,5	81,5
бензольные смолы (C_6)	5,6	16,2	11,0	10,2	0,6	0,9
спиртобензольные смолы (C_{c-6})	3,9	6,2	4,1	3,2	1,4	1,3
асфальтены (A)	18,2	22,7	23,2	14,5	15,4	16,3

Таблица 4

Спектральные коэффициенты

Спектральный коэффициент	МАЭ-1 + ОТСП			МАЭ-2 + ОТСП		
	160°C	190°C	220°C	160°C	190°C	220°C
$C_1 = D_{870} / (D_{750} + D_{810})$	0,55	0,53	0,47	0,53	0,53	0,52
$C_2 = D_{1600} / D_{1460}$	1,04	1,02	1,05	0,94	1,00	0,99
$C_3 = D_{870} / D_{1600}$	1,29	0,76	1,10	1,41	1,19	1,04
$C_4 = D_{870} / D_{1460}$	1,35	1,19	1,10	1,58	1,14	1,16

Заключение. Таким образом, установлено, что обработка экстракта СВЧ-лучами с целью снижения его вязкости практически не повлияла на химический состав асфальтенов, полученных при окислении смесей МАЭ + ОТСП в исследуемом интервале температур (160–220°C), но снизила их содержание в битумном вяжущем и оказала воздействие на основные эксплуатационные свойства: возросла пластичность, но снизилась твердость, а следовательно, и область применения такого продукта.

Работа выполнена в рамках государственного задания 4.3.1 «Разработка непрерывной технологии комплексной переработки возобновляемого растительного сырья, тяжелых нефтяных остатков и твердых горючих ископаемых» ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», подпрограмма «Создание новых наукоемких отечественных материалов различного функционального назначения на основе лесохимического и растительного сырья».

Список литературы

1. Жолнеркевич В. И., Грушова Е. И. Использование метода ИК-спектроскопии при анализе эффективности селективной очистки масляных экстрактов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2021. № 4. С. 673–680.
2. Способ получения пластификатора: пат. ВУ 5754 / В. В. Бозылев. Оpubл. 30.12.2003.
3. Хадарцев А. Ч. Выделение ароматических экстрактов из нефтяных фракций и их использование: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.13. СПб., 2003. 149 с.
4. Синтез и исследование нефтеполимерных смол в качестве регулятора реологических свойств среднепарафинистых нефтей / В. Г. Бондалетов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2004. Т. 47, № 8. С. 110–113.
5. Переработка жидких продуктов пиролиза / А. Д. Беренц [и др.]. М.: Химия, 1985. 212 с.
6. Ахмедова Н. Ф., Мамедов С. Э. Комплексная переработка тяжелой смолы пиролиза // Успехи современного естествознания. 2011. № 7. С. 74–75.
7. Гимаев Р. Н. Теоретические основы производства технического углерода из нефтяного сырья: дис. ... д-ра техн. наук. Уфа: Уфимский нефтяной ин-т, 1976. 400 с.
8. Фахретдинов П. С., Абдрафикова И. М., Мухаметдинов И. И. Исследование свойств нефтей и природных битумов. Казань: Казан. ун-т, 2015. 126 с.
9. Shrubok A. O., Grushola E. I. Effect of modifying additive on the blown-asphalt manufacture process // Petroleum Chemistry. 2012. Vol. 52, no. 5. P. 346–351.
10. Грушова Е. И., Ушева О. А., Аль-Радуки А. А. Использование метилтретбутилового эфира в экстракционных процессах переработки масляных фракций нефти // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2019. № 1. С. 32–36.
11. Влияние добавки пентаэритрита на свойства нефтяного битумного вяжущего / Е. И. Грушова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2019. № 2. С. 86–89.
12. Абдрафикова И. М., Каюкова Г. П., Вандюкова И. И. Исследование состава асфальтенов и продуктов их фракционирования методом ИК-Фурье спектроскопии // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 7. С. 179–183.
13. Солиенко О. В. Инструментальные методы исследования нефти. Новосибирск: Наука, 1987. С. 18–39.
14. Глебовская Е. А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии Ленинград: Недра, 1971. 140 с.
15. Изучение фракционного состава асфальтенов тяжелого углеводородного сырья / И. Ш. Салих [и др.] // Химия и технология топлив и масел. 2018. № 1. С. 29–32.

References

1. Zholnerkevich V. I., Grushova E. I. IR spectroscopy for analysing solvent extraction efficiency of oil extracts. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied chemistry and biotechnology], 2021, no. 4, pp. 673–680 (In Russian).
2. Bozylev V. V. Method of obtaining a plasticizer. Patent BY 5754, 2003 (In Russian).

3. Hadercev A. Ch. *Vydeleniye aromaticheskikh ekstraktov iz neftyanykh fraktsiy i ikh ispol'zovaniye. Dissertatsiya kandidata tekhnicheskikh nauk* [Isolation of aromatic extracts from petroleum fractions and their use. Dissertation PhD (Engineering)]. St-Petersburg, 2003. 149 p. (In Russian).
4. Bondaletov V. G., Kopytov M. A., Prozorova I. V., Antonov I. G. Synthesis and investigation of petroleum polymer resins as a regulator of rheological properties of medium-paraffin oils. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News of higher educational institutions. Chemistry and Chemical Technology], 2004, vol. 47, no. 8, pp. 110–113 (In Russian).
5. Berenc A. D., Vol'-Epshtejn A. B., Muhina T. N., Avrekh G. L. *Pererabotka zhidkikh produktov piroliza* [Processing of liquid pyrolysis products]. Moscow, Khimiya Publ., 1985, 212 p. (In Russian).
6. Ahmedova N. F., Mamedov S. E. Complex processing of heavy pyrolysis resin. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya* [Successes of modern natural science], 2011, no. 7, pp. 74–75 (In Russian).
7. Gimaev R. N. *Teoreticheskiye osnovy proizvodstva tekhnicheskogo ugleroda iz neftyanogo syr'ya. Dissertatsiya doktora tekhnicheskikh nauk* [Theoretical foundations of the production of carbon black from petroleum raw materials. Dissertation DSc (Engineering)]. Ufa, 1976. 400 p. (In Russian).
8. Fahretdinov P. S., Abdrafikova I. M., Muhametdinov I. I. *Issledovaniye svoystv neftey i prirodnykh bitumov* [Investigation of the properties of oils and natural bitumen]. Kazan', Kazanskiy unversitet Publ., 2015. 126 p. (In Russian).
9. Shrubok A. O., Grushova E. I. Effect of modifying additive on the blown-asphalt manufacture process. *Petroleum Chemistry*, 2012, vol. 52, no. 5, pp. 346–351.
10. Grushova E. I., Usheva O. A., Al'-Razuki A. A. The use of methyl tert-butyl ether in the extraction processes of processing oil fractions of oil. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2019, no. 1, pp. 32–36 (In Russian).
11. Grushova E. I., Bliznecov G. D., Goroshko M. A., Stan'ko M. V. Effect of pentaerythritol additive on the properties of petroleum bitumen binder. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2019, no. 1, pp. 86–89 (In Russian).
12. Abdrafikova I. M., Kayukova G. P., Vandyukova I. I. Investigation of the composition of asphaltenes and their fractionation products by IR-Fourier spectroscopy. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2011, no. 7, pp. 179–183 (In Russian).
13. Solienko O. V. *Instrumental'nyye metody issledovaniya nefi* [Instrumental methods of oil research]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1987, pp. 18–39 (In Russian).
14. Glebovskaya E. A. *Primeneniye infrakrasnoy spektroskopii v neftyanoy geokhimi* [Application of infrared spectroscopy in petroleum geochemistry]. Leningrad, Nedra Publ., 1971. 140 p. (In Russian).
15. Salikhi I. Sh., Mukhamatdienov I. I., Garifulina E. I., Vahin A. V. Study of the fractional composition of asphaltenes of heavy hydrocarbon raw materials. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and Technology of Fuels and Oils], 2018, no. 1, pp. 29–32 (In Russian).

Информация об авторах

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

Киселёв Владислав Олегович – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vladr19ks@gmail.com

Жолнеркевич Вероника Игоревна – магистрант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zholnerkevichv@mail.ru

Горашук Юлия Александровна – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gorashchuk.u.a@gmail.com

Information about the authors

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

Kiselev Vladislav Olegovich – Student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vladr19ks@gmail.com

Zholnerkevich Veronika Igorevna – Master's degree student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zholnerkevichv@mail.ru

Gorashchuk Yuliya Aleksandrovna – Student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gorashchuk.u.a@gmail.com

Поступила 15.04.2022

УДК 621.91.01

А. Ю. Ключев¹, Н. В. Пучкова², Н. Р. Прокопчук¹¹Белорусский государственный технологический университет²Институт химии новых материалов НАН Беларуси**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ
СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ
НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ СОЖ ЛХ-2 С ПРИМЕНЕНИЕМ АДДУКТА ОКМА**

При механической обработке металлических изделий из черных сплавов применяют различные смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) с высоким содержанием минеральных масел и поверхностно-активных веществ (алканоламиновых солей жирных кислот). Такие ингредиенты создают для предприятий большие проблемы по утилизации отработанных растворов, дополнительному отделению масел. Использование СОЖ на масляной основе также негативно сказывается на здоровье работников предприятия, значительно ухудшает экологию окружающей среды. Высокие рабочие температурные нагрузки ведут к термодеструкции компонентов и снижению эксплуатационных свойств смазки.

В статье исследование рассматривается получение водорастворимых продуктов на основе отечественной и возобновляемой сосновой живицы и исследование их термостабильных свойств. Такие СОЖ экологичнее, не требуют дополнительной утилизации. Продукты лесохимии (аддукты) вследствие их химической структуры плохо растворяются в масляной основе, но отлично растворимы в воде и могут заменить минеральные масла.

Статья посвящена изучению эффективности впервые полученных водорастворимых термостабильных солей терпеноидно-малеиновых аддуктов (ТДМА) в зависимости от применяемого модификатора (этанол-, диэтанол-, триэтанолэтаноламина). Установлено, что для каждой группы исследованных солей аддуктов с увеличением молекулярной массы и количества гидроксильных групп алканоламина, вводимого в реакции солеобразования, наблюдается соответствующее увеличение температуры деструкции T_n^{sp} : для солей ЭАСОК – ЭАСФКМА₃ – 260–334°C, ДАСОК – ДАСФКМА₃ – 286–345°C, ТАСОК – ТАСФКМА₃ – 307–366°C; для натриевых солей NaСОК – NaСФКМА₃ – 356–419°C. Полученные экспериментальные данные в дальнейшем были использованы для разработки водорастворимых СОЖ ЛХ, ЛХ-1, ЛХ-2 и организации их опытно-промышленного производства на опытном участке по получению СОЖ в ГНУ ИХНМ НАН Беларуси.

Ключевые слова: водорастворимые смазочно-охлаждающие жидкости, алканоламиновые соли, терпеноидные компоненты, канифоль, талловое масло, вырабатываемость, термостабильность.

Для цитирования: Ключев А. Ю., Пучкова Н. В., Прокопчук Н. Р. Исследование свойств и разработка технологии смазочно-охлаждающей жидкости на водной основе СОЖ ЛХ-2 с применением аддукта ОКМА // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 132–142.

A. Yu. Klyuev¹, N. V. Puchkova², N. R. Prokopchuk¹Belarusian State Technological University²Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus**PROPERTIES RESEARCH AND TECHNOLOGY DEVELOPMENT
COOLANT LUBRICANT WATER-BASED SOZH LKh-2
USING OKMA ADDUCT**

When machining metal products from ferrous alloys, various lubricating and cooling cutting liquids (CCL) with a high content of mineral oils and surfactants (alkanolamine salts of fatty acids) are used. Such ingredients create big problems for enterprises in terms of disposal of waste solutions, additional separation of oils. The use of oil-based CCL also has a negative impact on the health of the company's employees and significantly worsens the environment. High operating temperature loads lead to thermal degradation of components and a decrease in the performance properties of the lubricant. Therefore, the present study considers the production of water-soluble products based on domestic and renewable pine resin and the study of their thermostable properties. Such CCL are more environmentally friendly and do not require additional disposal. Wood chemistry products (adducts), due to their chemical structure, are poorly soluble in an oil base, but highly soluble in water and can replace mineral oils.

The article is devoted to the study of the effectiveness of the first obtained water-soluble thermostable salts of terpenoidnomaline adductors (TDMA), depending on the modifier used (ethanol-, diethanol-, triethanol- ethanolamine). It was found that for each group of the studied adduct salts with an increase in the

molecular weight and the number of hydroxyl groups of alkanolamine introduced in the salt formation reaction, a corresponding increase in the destruction temperature T_d^{cp} is observed: for the salts EASOK – EASFKMA₃ – 260–334°C, DASOK – DASFKMA₃ – 286–345°C, TASOK – TASFKMA₃ – 307–366°C; for sodium salts NaSOK – NaSFKMA₃ – 356–419°C. The obtained experimental data were later used for the development of water-soluble coolants LH, LH-1, LH-2 and the organization of their pilot production at a pilot site for the production of CCL at the State Scientific Institution of the Institute of Chemical and Nuclear Physics of the National Academy of Sciences of Belarus.

Key words: water-soluble cutting liquids, alkanolamine salts, terpenoid components, rosin, tall oil, productivity, thermal stability.

For citation: Klyuev A. Yu., Puchkova N. V., Prokopchuk N. R. Properties research and technology development coolant lubricant water-based SOZH LKh-2 using OKMA adduct. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 132–142 (In Russian).

Введение. В настоящее время в металлообрабатывающей промышленности при механической обработке металлических изделий из черных сплавов используется широкий спектр масляных и водосмешиваемых смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) типа МР, Витол, Виксол, ИНКАМ, ИНКАМ-1 и т. д., содержащих в качестве основных компонентов минеральные масла и поверхностно-активные вещества (алкоаноламиновые соли жирных кислот). Присутствующие в СОЖ минеральные масла создают для предприятий большие проблемы, связанные с утилизацией отработанных рабочих растворов, дополнительным отделением масел, очисткой и дальнейшим поиском рационального применения их в различных отраслях народного хозяйства Республики Беларусь.

Использование в производстве масляных и маслосодержащих СОЖ отрицательно влияет на здоровье работников предприятия, значительно ухудшает экологию окружающей среды и требует дополнительной утилизации. Рабочий раствор СОЖ (в станках) подвергается большим температурным нагрузкам (100–400°C и выше), которые ведут к термодеструкции его компонентов, и происходит снижение эксплуатационных свойств СОЖ. Поэтому актуальны исследования, посвященные получению водорастворимых термостабильных продуктов на основе отечественной возобновляемой сосновой живицы, изучению и разработке СОЖ на их основе. Продукты лесохимии – терпеноидно-малеиновые аддукты – экологичны, не требуют дополнительной утилизации, вследствие их химической структуры плохо растворяются в масляной основе, но отлично растворимы в воде и могут заменить минеральные масла.

Водосмешиваемые СОЖ содержат минеральные масла. Обладая хорошими смазочными свойствами, они тем не менее имеют ряд недостатков: наличие масляного компонента, с чем сопряжено выделение продуктов деструкции масла (газа) в зону дыхания рабочего; повышенная загрязненность СОЖ в процессе ее

эксплуатации; наличие масляного тумана в зоне дыхания рабочего от разбрызгивания СОЖ при использовании; повышенная биопоражаемость и, соответственно, более короткий срок эксплуатации до замены; практическая невозможность регенерации, а значит и безотходной ее выработки при эксплуатации; существенное снижение показателей основных характеристик СОЖ из-за накопления продуктов разложения; расслоение на отдельные компоненты при длительном хранении; повышенная трудоемкость приготовления, контроля состояния СОЖ и затраты, связанные с утилизацией отработанных СОЖ в большом количестве.

Необходимы исследования, посвященные разработкам водных СОЖ повышенной эффективности, не содержащих минеральных масел, для обработки металлических сплавов, которые обеспечили бы меньшую коррозионную агрессивность, лучшее разделение взаимодействующих при резании поверхностей объекта обработки и инструмента (лучшая чистота обработки и меньший износ инструмента); снижение биопораженности; меньшую трудоемкость при использовании (исключение пожароопасности, спецсредств, эвакуации); организацию производства эффективных СОЖ на новых производственных участках.

С целью изучения существующих разработок в области получения и применения СОЖ был проведен патентный поиск [1], в ходе которого были проанализированы основные типы используемых СОЖ, их качественный состав, способы получения и применения на различных операциях механической обработки металлов.

Результаты анализа позволили сделать вывод о том, что в рецептурах СОЖ лишь частично используются лесохимические продукты: жирные кислоты (олеиновая кислота), канифоль сосновая (СЖК), талловое масло и терпеноидномалеиновые аддукты (ТМА) в виде их алкоаноламиновых или натриевых солей. Такие СОЖ

могут быть использованы при обработке деталей из сталей, чугунов, цветных сплавов с концентрацией рабочего раствора 2–5% [2–8].

Недостатки названных СОЖ: быстрая вырабатываемость одного из компонентов СОЖ (соль лесохимического продукта) в рабочем растворе; повышенная коррозионная агрессивность при взаимодействии с поверхностями обрабатываемых изделий; повышенная биопораженность.

Причиной данных недостатков являются: низкая термостабильность солей лесохимических продуктов, приводящая к их быстрой выработке из рабочего раствора СОЖ; несбалансированность ее количественного состава, что отрицательно сказывается на качестве СОЖ и ее эксплуатационных характеристиках; отсутствие антимикробной присадки.

Цель исследования – разработка новых рецептур водорастворимых СОЖ и их технологий путем повышения термостабильности компонентов СОЖ за счет использования в рецептурах термостабильных аддуктов ОКМА, повышения антикоррозионных свойств СОЖ за счет сбалансированности ее количественного состава и использования новых антикоррозионных присадок.

Одним из основных видов первичных терпеноидных продуктов является сосновая канифоль, которую модифицируют для более эффективного применения. Модификация МА благодаря его высоким физико-химическим свойствам ($T_{пл} = 58,8^\circ\text{C}$, $T_{кип} = 199\text{--}200^\circ\text{C}$, $KЧ > 320$ мг КОН/г, наличие в молекуле двойных связей) дает возможность получить более качественный продукт. Теоретический расчет МА для связывания всех смоляных кислот канифоли показывает, что это соотношение частей составляет 0,3 : 1,0. Абиетиновая, левопимаровая, неоабиетиновая и палюстровая кислоты реагируют с МА, при этом образуется МПК. Остальная часть смоляных кислот (дегидроабиетиновая, дигидроабиетиновая, изопимаровая, пимаровая и сандаракопимаровая) с МА не реагируют.

Согласно исследованиям, проведенным членом-корреспондентом АН БССР, профессором, доктором технических наук Бардышевым И. И., в канифоли из живицы, собранной в разное время года (весной, летом и осенью), разница в содержании кислот абиетинового типа колеблется в интервале 5–10%. При модификации канифоли в ней может оставаться избыток кислот, которые не реагируют с МА. Алканоламиновые соли МА, используемые в рецептурах СОЖ для механической обработки металлов, обладают невысокой антикоррозионной защитой получаемых изделий.

Основная часть. Разработка технологии получения аддукта ОКМА. Впервые для пол-

ного связывания МА нами была разработана технология, которая исключает применение трудоемких технологических операций, таких как вакуумирование при 0,0026 МПа или перегонка острым паром при температуре 160–170°C, дополнительный недостаток которой – большая утилизация получаемых сточных вод.

Разработанная технология предполагает связывание в аддукт КМА остаточного МА ОК и получение при этом смеси аддуктов ОК.

Алканоламиновые и натриевые соли аддуктов ОК, как и аналогичные соли ОК, коррозионно неагрессивны.

В литературе широко изучена реакция присоединения малеинового ангидрида к олеиновой кислоте по двойной связи. При этом указано, что реакция осуществляется по двум механизмам (рис. 1) – в итоге получаются 4 изомера.

Как видно из рисунка, в результате аллильного присоединения (рис. 1, а) происходит сохранение положения двойной связи олеиновой кислоты при девятом атоме углерода, а малеиновый ангидрид занимает положения 8 или 11. В результате же енового взаимодействия (рис. 1, б) происходит смещение двойной связи к положениям 8 и 10, а малеиновый ангидрид соответственно присоединяется к 9-му или 10-му атому углерода углеводородной цепи олеиновой кислоты. Реакцию маллеинизации олеиновой кислоты проводили в расплаве в течение 3–5 ч при 200–220°C. Продукты подтверждали с помощью Bruker DP ЯМР X400 спектрометра на частоте 400 МГц.

Реакция присоединения малеинового ангидрида к ненасыщенным жирным кислотам в расплаве хорошо изучена еще в середине XX в. и с тех пор считается качественной реакцией на непредельные жирные кислоты. Утверждают, что к ненасыщенной жирной кислоте по двойной связи могут присоединиться ровно столько молекул малеинового ангидрида, сколько в кислоте несопряженных кратных связей. На рис. 2 показана схема получения аддукта КМА.

Исследована кинетика взаимодействия ОК и МА в температурном диапазоне 190–200°C. Контроль реакции вели по степени конверсии несвязанного малеинового ангидрида в реакционной смеси аддукта КМА по методике, описанной в источнике [9]. Как видно из данных рис. 3, при модифицировании олеиновой кислотой аддукта КМА, содержащего свободные МА, наблюдается резкое изменение его физико-химических свойств. Так, с увеличением глубины модифицирования аддукта происходит снижение T_p со 135 до 120°C, $KЧ = 2,65\text{--}2,75$ мг КОН/г при содержании МА от 2,0 до 0 мас. %. Оптимальным количеством ОК для полного связывания МА считается 5–6 мас. %.

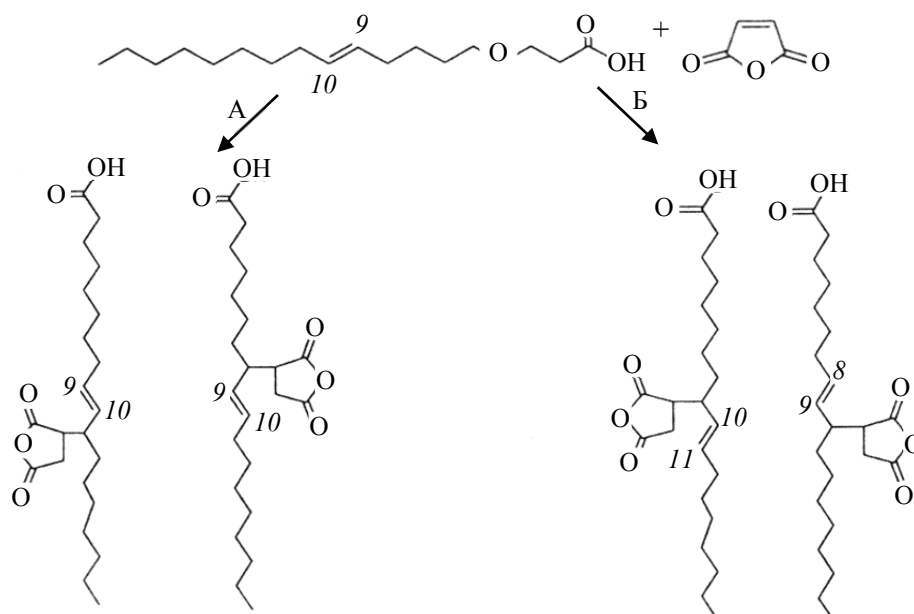


Рис. 1. Взаимодействие малеинового ангидрида с олеиновой кислотой:
a – аллильное присоединение; *b* – еновое взаимодействие

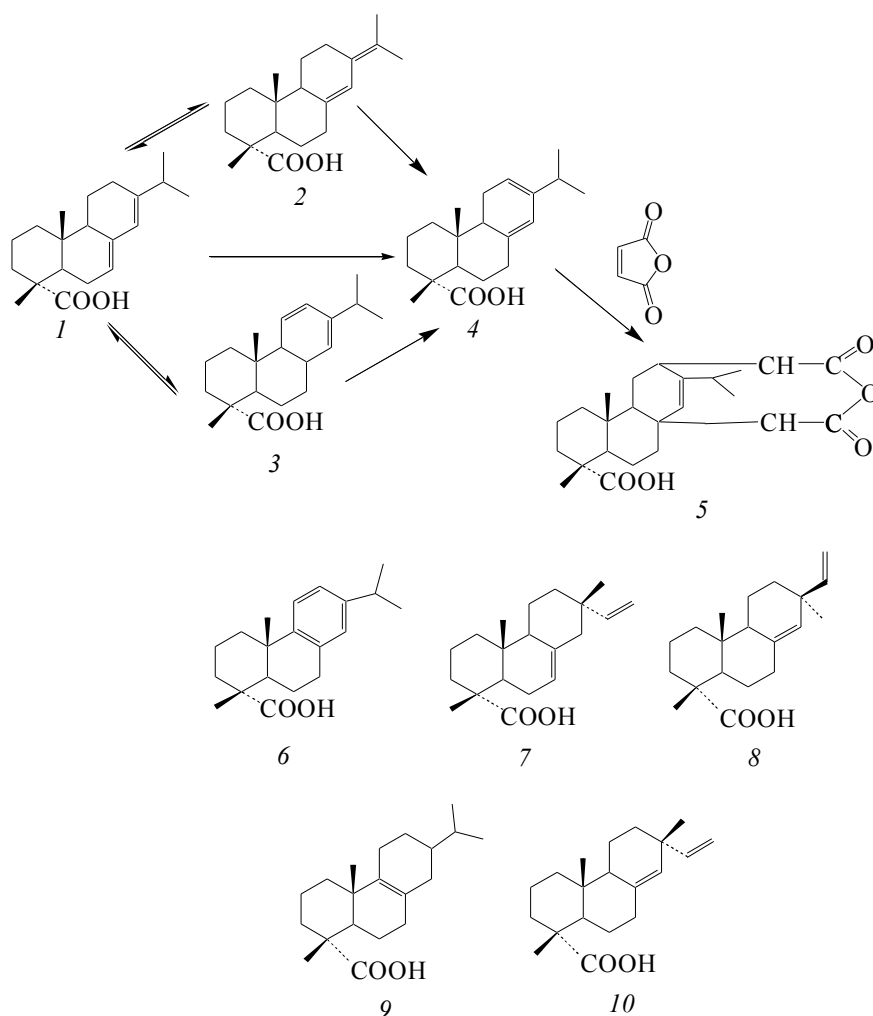


Рис. 2. Схема получения канифольно-малеинового аддукта:
 1 – абиетиновая кислота; 2 – неоабиетиновая кислота; 3 – палюстровая кислота; 4 – левопимаровая кислота;
 5 – малеопимаровая кислота; 6 – дегидроабиетиновая кислота; 7 – изопимаровая кислота;
 8 – пимаровая кислота; 9 – дигидроабиетиновая кислота; 10 – сандракопимаровая кислота

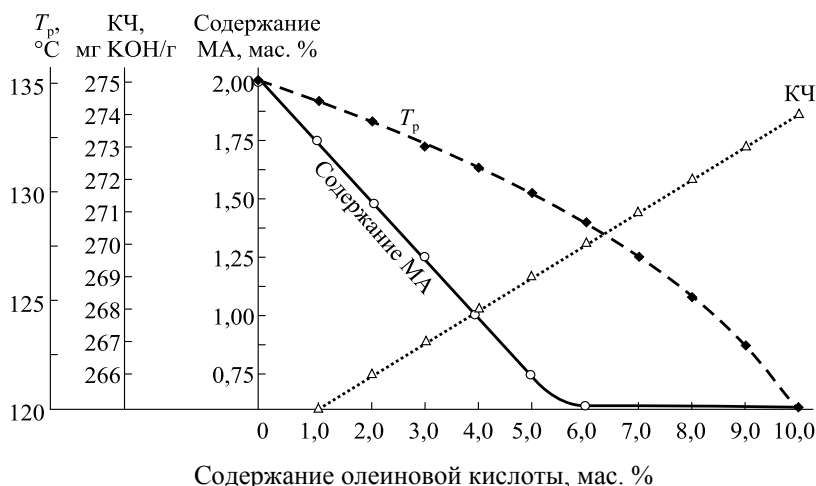


Рис. 3. Физико-химические свойства модифицированного аддукта КМА в зависимости от количества олеиновой кислоты

Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции водорастворимых солей терпеноидно-малеиновых аддуктов. В связи с тем, что в процессе эксплуатации СОЖ подвергается локально (в зоне резания) нагреванию до температуры 100–400°C и выше, то важнейшим параметром, обеспечивающим большую долговечность СОЖ, является термостабильность солей лесохимических продуктов. Другие же компоненты СОЖ, такие как NaNO_2 , Na_3PO_4 и триэтаноламин, вследствие их более высокой термостабильности нами не рассматривались. Так, температура деструкции нитрита натрия и тринатрийфосфата лежит в интервале 380–1340°C, а $T_{\text{крит}} \text{ТЭА}$ составляет 277,0°C ($P = 0,02 \text{ МПа}$).

Ввиду того, что при разработке СОЖ необходима информация о термостабильности новых используемых компонентов, актуальными являются исследования в данном направлении. В связи с этим была изучена устойчивость к термоокислительной деструкции водорастворимых алканоламиновых и натриевых солей жирных кислот (ОК) и аддукта ОКМА.

Алканоламиновые соли: ОК и аддукта ОКМА получали их обработкой соответствующими алканолaminaми (ЭА, ДЭА, ТЭА) при нагревании в расплаве при $T = 110\text{--}150^\circ\text{C}$. Натриевые соли ОК и ОКМА получали обработкой NaOH в водных растворах с последующим их упариванием при $T = 100\text{--}150^\circ\text{C}$. Расчет количества основания, вводимого в реакцию, осуществляли с учетом полной нейтрализации всех карбоксильных групп ОК и аддукта ОКМА.

Выбор аддукта ОКМА для синтеза на его основе Na и алканоламиновых солей для рецептур СОЖ был обусловлен тем, что аддукт ОКМА обладает более высокой реакционной способностью (КЧ = 250–320 мг КОН/г), чем канифоль, и достаточно высокой термоста-

бильностью, а соли на их основе – более высоким моющим эффектом.

Для определения параметров термоокислительной деструкции полученных продуктов использованы методы динамической ТГ, приведенные в работах [10–14].

Параметры термостойкости (°C) солей ОК, ОКМА и их полные и сокращенные названия представлены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, по всем критериальным параметрам: $T_{\text{д}}^{\text{ДТГ}}$, $T_{\text{д}}^{\text{ДТА}}$ и $T_{\text{д}}^{\text{ср}}$ устойчивость к термоокислительной деструкции возрастает соответственно в каждом из рядов солей: ЭАСОК – ЭАСОКМА, ДАСОК – ДАСОКМА, ТАСОК – ТАСОКМА, NaСОК – NaСОКМА .

В ряду этаноламиновых солей наиболее устойчива к термоокислительной деструкции соль ЭАСОКМА ($T_{\text{д}}^{\text{ср}} = 294,0^\circ\text{C}$), а наименее – ЭАСОК ($T_{\text{д}}^{\text{ср}} = 260,0^\circ\text{C}$). Из диэтаноламиновых солей наиболее устойчива к термоокислительной деструкции соль ДАСОКМА ($T_{\text{д}}^{\text{ср}} = 305,0^\circ\text{C}$), а наименее – ДАСОК ($T_{\text{д}}^{\text{ср}} = 286,0^\circ\text{C}$). В ряду триэтаноламиновых солей аддуктов наиболее устойчива к термоокислительной деструкции соль ТАСОКМА ($T_{\text{д}}^{\text{ср}} = 332,0^\circ\text{C}$), а наименее – ТАСОК ($T_{\text{д}}^{\text{ср}} = 307,0^\circ\text{C}$). Из натриевых солей наиболее устойчива к термоокислительной деструкции соль NaСОКМА ($T_{\text{д}}^{\text{ср}} = 371,0^\circ\text{C}$), а наименее – NaСОК ($T_{\text{д}}^{\text{ср}} = 356,0^\circ\text{C}$). Как видно из данных табл. 1, обработка кислот ЭА, ДЭА, ТЭА и NaOH повышает их устойчивость к термоокислительной деструкции.

Так, абсолютные значения $T_{\text{д}}^{\text{ср}}$ для исследованных этаноламиновых солей аддукта ОКМА в среднем на 34°C выше, для диэтаноламиновых солей аддукта – на 19°C, для триэтаноламиновых солей аддукта – на 25°C, для натриевых солей аддукта – на 15°C соответственно по сравнению со значениями $T_{\text{д}}^{\text{ср}}$ для соответствующих солей ОК.

Таблица 1
**Параметры термостойкости солей ОК
и терпеноидно-малеиновых аддуктов (ОКМА)
по данным динамической термогравиметрии**

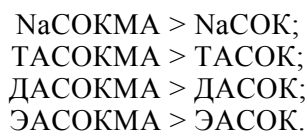
Образец	$T_d^{ДПГ}$	$T_d^{ДТА}$	$T_d^{ср}$
	°С		
Этаноламиновые соли			
ЭАСОК	255	265	260
ЭАСОКМА	296	292	294
Диэтаноламиновые соли			
ДАСОК	282	290	286
ДАСОКМА	306	304	305
Триэтаноламиновые соли			
ТАСОК	306	308	307
ТАСОКМА	328	336	332
Натриевые соли			
NaСОК	350	362	356
NaСОКМА	371	371	371

Примечание. ЭАСОК, ДАСОК, ТАСОК, NaСОК – этанол-, диэтанол-, триэтаноламиновая и натриевая соли олеиновой кислоты соответственно; ЭАСОКМА, ДАСОКМА, ТАСОКМА, NaСОКМА – этанол-, диэтанол-, триэтаноламиновая и натриевая соли ОКМА соответственно. Аддукт ОКМА: $T_d^{ДПГ} = 268,0^\circ\text{C}$, $T_d^{ДТА} = 270,0^\circ\text{C}$, $T_d^{ср} = 269,0^\circ\text{C}$. Олеиновая кислота: $T_d^{ДПГ} = 250,0^\circ\text{C}$, $T_d^{ДТА} = 250,0^\circ\text{C}$, $T_d^{ср} = 250,0^\circ\text{C}$.

При этом для каждой из исследованных алканоламиновых солей ОК и ОКМА с увеличением количества гидроксильных групп и молекулярной массы у вводимого в реакцию солеобразования аминспирта от ЭА (М 61,8) до ТЭА (М 149,18) наблюдается соответствующее увеличение значения $T_d^{ср}$ у получаемой соли.

Из данных табл. 1 видно, что этанол-, диэтанол- и триэтаноламиновые и натриевые соли аддуктов ОКМА наиболее устойчивы к термоокислительной деструкции, чем аналогичные соли ОК.

Все исследованные соли аддукта ОКМА и ОК по степени устойчивости к термоокислительной деструкции можно расположить, соответственно, в четыре ряда в порядке убывания:



Таким образом, как показали проведенные исследования, можно рекомендовать применение при разработке новых рецептур СОЖ в качестве термостабильных смазочно-охлаждающих добавок алканоламиновые и натриевые соли аддукта ОКМА.

Исследование свойств, разработка способа получения и состава стабильной водной СОЖ с применением водорастворимых солей аддукта ОКМА. Разработку способа получения составов водных СОЖ проводили по методике, описанной в работе [1].

Одним из основных эксплуатационных свойств, характеризующих СОЖ, является ее антикоррозионная защита обработанных металлических деталей на межоперационный период. Существует ряд методов, повышающих антикоррозионную защиту обработанных деталей:

– введение в СОЖ антикоррозионных добавок;

– окунание, смачивание, полив уже обработанных деталей консервирующими водными растворами;

– при приготовлении рабочих растворов СОЖ – предварительная водоподготовка;

– корректировка количественного состава СОЖ.

При разработке составов стабильной водной СОЖ важными являются ее антикоррозионные свойства по отношению к серым чугунам: СЧ20, СЧ21 и СЧ50. Поэтому определение коррозионной агрессивности исследуемых вариантов СОЖ производили методом отпечатков, приведенным в работе [15]. Концентраты (20%) разрабатываемых СОЖ разбавляли водой в соотношении 1 : 19. Коррозионная агрессивность СОЖ оценивалась в баллах, при этом отсутствие коррозионной агрессивности (отсутствие пятен или следов коррозии) оценивалось баллом «0», наибольшая – баллом «4».

Результаты параллельных определений не должны отличаться более чем на один балл. За результат принималась большая из выявленных степеней коррозии. Для исследований брали серый чугун марки СЧ21.

Разработка состава стабильной водной СОЖ ЛХ-2 с использованием алканоламиновой или натриевой соли ОКМА. В качестве наиболее термостабильных солей в рецептурах СОЖ ЛХ-2 были использованы соответственно: этаноламиновая соль КМА, ФКМА₃, ОКМА; диэтаноламиновая соль ОКМА; триэтаноламиновая соль ОКМА, натриевая соль ОКМА; смесь солей в соотношении 3 : 3 : 3 : 1.

Фосфаты и нитриты, триэтаноламин были применены соответственно для снижения трения в зоне резания и налипания материала на инструмент, а также для снижения коррозионной агрессивности.

Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты исследований различных вариантов СОЖ ЛХ-2, позволяющие выявить границы проявления эффекта и оптимальное соотношение содержащихся в ней компонентов

Образец	Содержание компонентов СОЖ, мас. %					Коррозионная агрессивность СОЖ по отношению к серому чугуна СЧ21 (балл)	Визуальный признак (коррозия)
	этанол-, диэтанол-, триэтаноломиновые или натриевые соли ОКМА или их смесь	НН	ТЭА	ТНФ	вода		
1	0,07	–	–	–	Остальное	4	Сильная
2	0,10	–	–	–	-/-	4	Сильная
3	0,13	–	–	–	-/-	3	Умеренная
4	0,15	0,07	0,07	0,07	-/-	2	Легкая
5	0,18	–	–	–	-/-	2	Легкая
6	0,20	–	–	–	-/-	2	Легкая
7	0,23	–	–	–	-/-	2	Легкая
8	0,25	–	–	–	-/-	2	Легкая
9	0,27	–	–	–	-/-	2	Легкая
10	0,30	–	–	–	-/-	2	Легкая
11	–	0,07	–	–	-/-	3	Умеренная
12	–	0,10	–	–	-/-	3	Умеренная
13	–	0,13	–	–	-/-	2	Легкая
14	0,15	0,15	0,07	0,07	-/-	2	Легкая
15	–	0,18	–	–	-/-	2	Легкая
16	–	0,20	–	–	-/-	2	Легкая
17	–	0,23	–	–	-/-	2	Легкая
18	–	0,25	–	–	-/-	2	Легкая
19	–	0,27	–	–	-/-	2	Легкая
20	–	0,30	–	–	-/-	2	Легкая
21	–	–	0,07	–	-/-	2	Легкая
22	–	–	0,10	–	-/-	2	Легкая
23	–	–	0,13	–	-/-	1	Легкая
24	0,15	0,15	0,15	0,07	-/-	0	Отсутствует
25	–	–	0,18	–	-/-	0	Отсутствует
26	–	–	0,20	–	-/-	0	Отсутствует
27	–	–	0,23	–	-/-	0	Отсутствует
28	–	–	0,25	–	-/-	0	Отсутствует
29	–	–	0,27	–	-/-	0	Отсутствует
30	–	–	0,30	–	-/-	0	Отсутствует
31	–	–	–	0,01	-/-	0	Отсутствует
32	–	–	–	0,03	-/-	0	Отсутствует
33	0,15	0,15	0,15	0,05	-/-	0	Отсутствует
34	–	–	–	0,07	-/-	0	Отсутствует
35	–	–	–	0,10	-/-	0	Отсутствует
36	–	–	–	0,13	-/-	0	Отсутствует
37	–	–	–	0,15	-/-	0	Отсутствует
38	–	–	–	0,18	-/-	0	Отсутствует
39	0,15	0,15	0,15	0,20	-/-	0	Отсутствует
40	0,15	0,15	0,15	0,05	-/-	0	Отсутствует

Из результатов табл. 2 следует, что эффект снижения коррозионной агрессивности СОЖ от применения антикоррозионных компонентов проявляется и достигает оптимального значения:

– *соль канифольно-малеинового аддукта (ЭАСОКМА, ДАСОКМА, ТАОКМА)* существенно проявляется при содержании 0,13 и достигает оптимума при содержании ее 0,15 мас. %;

– *нитрит натрия* существенно проявляется при содержании 0,13 и достигает оптимума при содержании его 0,15 мас. %, при меньших значениях снижается величина эффекта, а при больших эффект практически не увеличивается;

– *триэтанолламин* существенно проявляется при содержании 0,13 и достигает оптимума при содержании его 0,15 мас. %;

– *тринатрийфосфат* существенно проявляется при содержании 0,01 и достигает оптимума при содержании его 0,05 мас. %.

Из вышеизложенного следует, что оптимальная по концентрации СОЖ для обработки серого чугуна СЧ21 включает, мас. %: соль аддукта – 0,15; НН – 0,15; ТЭА – 0,15; ТНФ – 0,05; вода – остальное. Видно также, что отношение масс вышеуказанных (кроме воды) компонентов, обеспечивающее оптимальные эффекты, следующее: соль аддукта : НН : ТЭА : ТНФ = 3 : 3 : 3 : 1.

Таким образом, установлены пределы содержания компонентов, обеспечивающих проявление эффекта, и их оптимальный уровень в рабочей СОЖ для обработки серых чугунов. В разработанном технологическом регламенте заложена технология 20–25%-ного концентрата СОЖ ЛХ-2 [16–20] с использованием транспортировки.

Полученные экспериментальные данные были применены при разработке концентратов СОЖ, которые получили условное название СОЖ ЛХ-2 (25%-ный концентрат) [20].

Рецептура ЛХ-2 выглядит следующим образом: ЭАСОКМА (ДАСОКМА, ТАСОКМА, НаСОКМА или их смесь) – 8,0; ТЭА – 8,0; ТНФ – 1,0; НН – 8,0; вода – 75,0 мас. %.

На основе экспериментальных данных была разработана технология концентрата СОЖ ЛХ-2. Технологическая схема производства аддукта ОКМА и СОЖ ЛХ-2 представлена на рис. 4.

Получение аддукта ОКМА (рис. 4, а). В реактор 1, снабженный мешалкой, обратным хо-

лодильником и термометром, загружают необходимое количество канифоли и плавят ее до температуры 90–100°С. При включенной мешалке вводят МА и смесь расплавляют до 105–110°С, а затем нагревают до (190 ± 5)°С.

Реакцию ведут на протяжении 8–9 ч и методом пробы контролируют содержание МА. При содержании свободного малеинового ангидрида для связывания его остатков вводят расчетное количество олеиновой кислоты из сборника. Реакцию взаимодействия МА с ОК ведут 2–3 ч. При отсутствии МА продукт ОКМА сливают и используют для производства СОЖ ЛХ-2.

Получение СОЖ ЛХ-2 (рис. 4, б). В реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружают необходимое количество воды и основания (аминоспирт, щелочь или их смесь). Смесь нагревают до температуры 95–100°С. Затем в реактор при включенной мешалке загружают расчетное количество измельченного аддукта ОКМА и реактор залуживают.

Реакцию солеобразования ведут в течение 1–2 ч при температуре 95–100°С и постоянно включенной мешалке. В процессе реакции образующиеся пары поступают в холодильник, а из него конденсат идет обратно в реактор. По окончании реакции производится отбор пробы для определения однородности раствора. Затем в реактор загружают расчетные количества нитрита натрия, тринатрийфосфата и перемешивают до полного растворения всех компонентов.

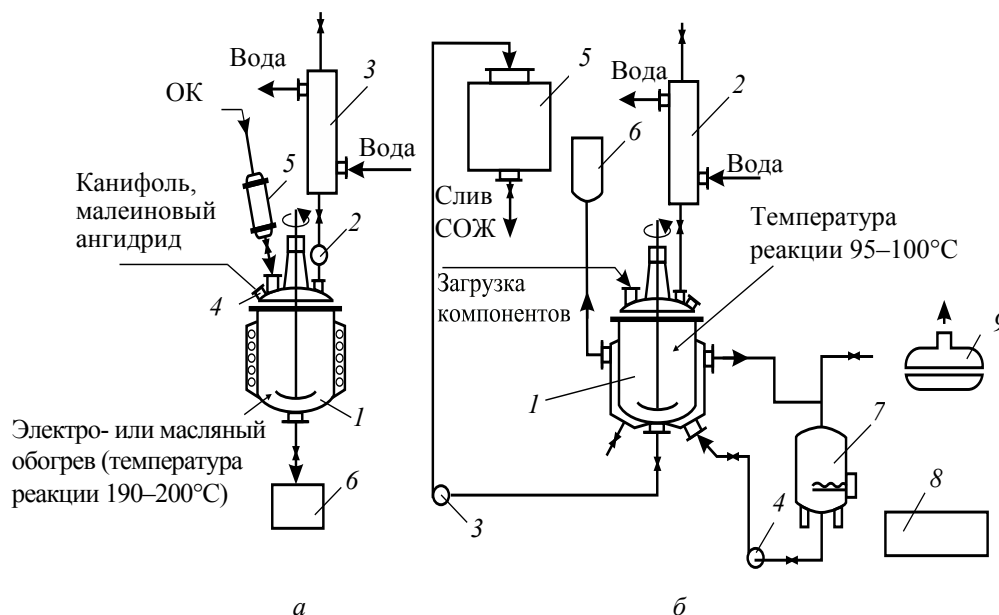


Рис. 4. Технологическая схема производства аддукта ОКМА и концентрата СОЖ ЛХ-2:
 а – производство аддукта ОКМА: 1 – реактор; 2 – смотровой фонарь; 3 – холодильник; 4 – загрузочный люк; 5 – приемник олеиновой кислоты; 6 – приемник ОКМА;
 б – производство СОЖ ЛХ-2: 1 – реактор; 2 – холодильник; 3 – насос для перекачки СОЖ; 4 – насос для перекачки теплоносителя; 5 – сборник СОЖ; 6 – бачок-расширитель; 7 – маслонагреватель; 8 – весы; 9 – измельчитель канифоли

По окончании растворения производится отбор пробы СОЖ на соответствие ее требованиям ТУ. При положительных результатах анализа СОЖ фильтруется и насосом перекачивается в сборник.

Проведенные расширенные испытания на предприятиях Республики Беларусь показали, что по эксплуатационным характеристикам на операциях точения, сверления, нарезания резьб, фрезерования, шлифования и прочих водорастворимые СОЖ ЛХ-2 находятся на уровне аналогичных характеристик маслосодержащих СОЖ типа НГЛ-205, ИНКАМ и ИНКАМ-1 (содержащие минеральное масло), более экологичны и не требуют их утилизации.

В 2006–2008 гг. на ОАО «Завод горного воска» и в 2009–2022 гг. на опытном участке ГНУ ИХНМ НАН Беларуси на имеющемся технологическом оборудовании по разработанной техдокументации нарабатывались опытно-промышленные партии модифицированного канифольно-малеинового аддукта (ОКМА), который использовался для наработки опытных партий концентрата СОЖ ЛХ-2.

В настоящее время в ИХНМ НАН Беларуси произведено СОЖ ЛХ-2 в количестве 300 т. В связи с принятой рецептурой СОЖ ЛХ-2, ее качествами (водорастворимость, отсутствие масла, низкая концентрация химикатов, способность к естественному биоразложению и токсическая безопасность – 4-й класс опасности), она может быть утилизирована (в случае крайней необходимости) сбросом в коллектор со сточными водами завода. Концентраты и рабочие СОЖ являются негорючими и невоспламеняющимися продуктами.

Разработанные и испытанные в производстве СОЖ ЛХ-2 используются на предприятиях Республики Беларусь, на которых применяется механическая обработка деталей из черных и цветных сплавов.

Выводы.

1. Методом динамической термогравиметрии установлены закономерности и определены параметры устойчивости к термоокислительной деструкции аддукта ОКМА, химически модифицированного алканоламидами. групп модифицирующего агента: для солей ЭАСОКМА составляет соответственно 294°C, для солей ДАСОКМА – 78–305°C, для солей ТАСОКМА – 332°C. Для натриевых солей ОКМА устойчивость к термоокислительной деструкции составляет 371°C.

2. Установлены закономерности, определены параметры и разработана технология водорастворимой смазочно-охлаждающей жидкости ЛХ-2, предназначенной для механической обработки изделий из металлических сплавов с использованием аддукта ОКМА, химически модифицированного алканоламидами и NaOH. Водорастворимые СОЖ по своим эксплуатационным свойствам не уступают СОЖ, содержащим минеральные масла, и не требуют специальной утилизации.

3. С 2006 по 2022 г. на опытном участке ГНУ ИХНМ НАН Беларуси налажено производство разработанных водорастворимых СОЖ для предприятий Республики Беларусь, на которых используется механическая обработка деталей из металлических сплавов. Общий объем наработанных концентратов СОЖ ЛХ-2 составил ориентировочно 300,0 т.

Список литературы

1. Смазочно-охлаждающие жидкости на водной основе (Обзор) / А. Ю. Ключев [и др.] // Материалы, технологии, инструменты. 2004. Т. 9, № 3. С. 27–45.
2. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов: а. с. SU 1641870 / Б. Г. Ударов, Г. И. Войтеховская, О. Г. Выглазов, В. А. Чуйка, Э. Н. Мануков, Л. С. Змушко, Т. Р. Урбанович, О. П. Собошук. Оpubл. 15.04.1991.
3. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов: пат. RU 2110562 / А. А. Алтынбаев, В. Н. Кокорин, Е. А. Филимонов. Оpubл. 10.05.1998.
4. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов: пат. RU 2107091 / В. П. Ташлина, В. П. Тумбина, В. В. Алексеев. Оpubл. 20.03.1998.
5. Концентрат смазочно-охлаждающей жидкости для механической обработки металлов: а. с. SU 1835833 / Е. А. Клявлиня, Л. Н. Резникова, Л. В. Огурцова, А. И. Бураков, В. И. Костюк. Оpubл. 27.06.1995.
6. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов: а. с. SU 1595890 / Т. С. Райкова, А. А. Вахрамеева, А. А. Эрдман, Р. Г. Шляшинский, В. К. Щедрин, В. И. Талапин, Л. В. Половинкин. Оpubл. 30.09.1990.
7. Produs pentru obținerea unui Lichid de răcire și ungere, utilizabit la prelucrarea prin așchiere a bilelor de oțel: pat. RO 65049 / Varga Tiberiu. Publ. date 03.08.1978. Mode of access: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=RO&NR=65049A2&KC=A2&FT=D&ND=3&date=19781215&DB=EPODOC&LocaLe=ru_ru. Date of access: 20.09.2016.

8. Lubricant original coolant: pat. DE 110513 / RoLLig Monfred, Mistecki Hans. Publ. date 20.12.1974. Mode of access: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=DE&NR=110513C&KC=C&FT=D&ND=3&DB=EPODOC&LocalE=ru_ru. Date of access: 20.09.2016.
9. Ал-Хаддад А. Дж., Киселева-Логинова Е. В. Взаимодействие малеинового ангидрида и олеиновой кислоты по двойным связям // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. 2014. № 9 (216). С. 58–62.
10. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
11. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 360 с.
12. Broido A., Semple A. The graficaly method of treating termografical analisis dates // J. Polym. Sci. 1969. Vol. 7, no. 10. P. 1761–1772.
13. Прокопчук Н. Р. Исследование термостойкости полимеров методом дериватографии // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1984. № 4. С. 119–121.
14. Прокопчук Н. Р. Кинетический принцип прогнозирования зависимости механических свойств полимерных волокон и пленок от их химического строения и состава: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 01.04.19. Киев, 1989. 34 с.
15. Энтелис С. Г., Берлинер Э. М., Дерищева Э. М. Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием. М.: Машиностроение, 1986. 352 с.
16. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов: пат. ВУ 1715 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Ключев, А. А. Эрдман, А. С. Стромский, С. С. Пуят, Ф. Ф. Можейко. Оpubл. 30.09.1997.
17. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов и способ ее получения: пат. ВУ 4211 / А. Ю. Ключев, Р. Г. Шляшинский, А. А. Эрдман, А. С. Стромский, А. А. Петухов, О. Е. Жданович, В. В. Раковский. Оpubл. 30.12.2001.
18. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов: пат. ВУ 7936 / А. Ю. Ключев, А. А. Петухов, В. Е. Агабеков, Н. Р. Прокопчук, О. Е. Жданович, А. С. Стромский, Б. Г. Ударов. Оpubл. 30.12.2004.
19. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов и способ ее получения: пат. ВУ 12563 / А. Ю. Ключев, А. А. Петухов, В. Е. Агабеков, Н. Р. Прокопчук, Тянь Янь. Оpubл. 30.04.2008.
20. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов и способ ее получения: пат. ВУ 13218 / А. Ю. Ключев, В. Е. Агабеков, Е. В. Карпинчик, А. А. Петухов, Ю. Н. Жидков, Н. Р. Прокопчук, А. П. Ювченко, Тянь Янь. Оpubл. 30.12.2008.

References

1. Klyuev A. Yu., Duko Yu. V., Budko T. B., Prokopchuk N. R., Zhidkov Yu. N., Puchkova N. V., Petukhov A. A. Water-based cooling lubricants (Review). *Materialy, tekhnologii, instrumenty* [Materials, technologies, tools], 2004, vol. 9, no. 3, pp. 27–45 (In Russian).
2. Udarov B. G., Voytekhovskaya G. I., Vyglazov O. G., Chuyka V. A., Manukov E. N., Zmushko L. S., Urbanovich T. P., Sobeshchuk O. P. Lubricating and cooling liquid for machining metals. Certificate of authorship SU 641870, 1991 (In Russian).
3. Altynbayev A. A., Kokorin V. N., Filimonov Ye. A. Lubricating and cooling liquid for machining metals. Patent RU 2110562, 1998 (In Russian).
4. Tashlina V. P., Tumbina V. P., Alekseyev V. V. *Smazochno-okhlazhdayushchaya zhidkost' dlya mekhanicheskoy obrabotki metallov* [Lubricating and cooling liquid for machining metals]. Patent RU 2107091, 1998 (In Russian).
5. Klyavlina E. A., Reznikova L. N., Ogurtsova L. V., Burakov A. I., Kostuk V. I. Concentrate of lubricating and cooling liquid for machining metals. Certificate of authorship SU 1835833, 1995 (In Russian).
6. Raykova T. S., Vakhrameyeva T. S., Erdman A. A., Shlyashinskiy R. G., Schedrin V. K., Talapin V. I., Polovinkin L. V. Lubricating and cooling liquid for machining metals. Certificate of authorship SU 1595890, 1990 (In Russian).
7. Varga Tiberiu. Produs pentru obtinerea unui Lichid de răcire și ungere, utilizabit la prelucrarea prin așchiere a bilelor de oțel. Patent RO 65049 / Publ. date 03.08.1978. Available at: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=RO&NR=65049A2&KC=A2&FT=D&ND=3&date=19781215&DB=EPODOC&LocalE=ru_ru (accessed: 20.09.2016).
8. RoLLig Monfred, Mistecki Hans. Lubricant original coolant. Patent DE 110513 / Publ. date 20.12.1974. Available at: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=DE&NR=110513C&KC=C&FT=D&ND=3&DB=EPODOC&LocalE=ru_ru (accessed 20.09.2016).

9. Al-Haddad A. G., Kiseliova-Loginova Ye. V. The double bonds reaction of maleic anhydride and oleic acid. *Visnik Skhidnoukrain'skogo natsional'nogo universitetu imeni Volodimira Dalya* [Bulletin of the Khidnoukrainian National University named after Volodymyr Dal], 2014, no. 9 (216), pp. 58–62 (In Russian).

10. Wendlandt W. *Termicheskiye metody analiza* [Thermal methods of analysis]. Moscow, Mir Publ., 1978. 526 p. (In Russian).

11. Emanuel N. M., Buchachenko A. L. *Khimicheskaya fizika stareniya i stabilizatsii polimerov* [Chemical physics of aging and stabilization of polymers]. Moscow, Nauka Publ., 1982. 360 p. (In Russian).

12. Broido A., Semple A. The graficaly method of treating termografical analisis dates. *J. Polym. Sci.*, 1969, vol. 7, no. 10, pp. 1761–1772.

13. Prokopchuk N. R. Investigation of the thermal stability of polymers by the derivatography method. *Vesti Natsional'noy akademii nauk Belarusi* [News of the National Academy of Sciences of Belarus], 1984, series Chemical Science, pp. 119–121 (In Russian).

14. Prokopchuk N. R. *Kineticheskiy printsip prognozirovaniya zavisimosti mekhanicheskikh svoystv polimernykh volokon i plenok ot ikh khimicheskogo stroeniya i sostava. Avtoreferat dissertatsii doktora khimicheskikh nauk* [The kinetic principle of predicting the dependence of the mechanical properties of polymer fibers and films on their chemical structure and composition. Abstract of thesis DSc (Chemistry)]. Kiev, 1989. 34 p. (In Russian).

15. Entelis S. G., Berliner E. M., Derishcheva E. M. *Smazochno-okhlazhdayushchiye tekhnologicheskiye sredstva dlya obrabotki metallov rezaniyem* [Lubricating and cooling technological means for metal cutting]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 1986. 352 p. (In Russian).

16. Shlyashinskiy R. G., Klyuyev A. Yu., Erdman A. A., Stromskiy A. S., Puyat S. S., Mozheyko F. F. Lubricating and cooling fluid for mechanical processing of metal alloys. Patent BY, no. 1715, 1997 (In Russian).

17. Klyuev A. Yu., Shlyashinskiy R. G., Erdman A. A., Stromskiy A. S., Petukhov A. A., Zhdanovich O. E., Rakovskiy V. V. Lubricating and cooling fluid for mechanical processing of metal alloys and a method for its production. Patent BY 4211, 2001 (In Russian).

18. Iyuev A. Yu., Petukhov A. A., Agabekov V. E., Prokopchuk N. R., Zhdanovich O. E., Stromskiy A. S., Udarov B. G. Lubricating and cooling fluid for mechanical processing of metal alloys. Patent BY 7936, 2004 (In Russian).

19. Klyuev A. Yu., Petukhov A. A., Agabekov V. E., Prokopchuk N. R., Yan Tian. Lubricating and cooling fluid for mechanical processing of metal alloys and a method for its production. Patent BY 12563, 2008 (In Russian).

20. Klyuev A. Yu., Agabekov V. E., Karpinchik E. V., Petukhov A. A., Zhidkov Yu. N., Prokopchuk N. R., Yuvchenko A. P., Yan Tian. Lubricating and cooling fluid for mechanical processing of metal alloys and a method for its production. Patent BY 13218, 2008 (In Russian).

Информация об авторах

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

Пучкова Наталья Валерьевна – младший научный сотрудник лаборатории лесохимических продуктов и технологий. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (220141, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 36, Республика Беларусь).

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.ru

Information about the authors

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

Puchkova Natal'ya Valer'yevna – Junior Researcher, the Laboratory of Wood Chemical Products and Technologies. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skoriny str., 220141, Minsk, Republic of Belarus).

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.ru

Поступила 08.04.2022

УДК 678.049

**О. А. Кротова, Ж. С. Шашок, Е. П. Усс, Е. И. Грушова,
Д. А. Богданович, В. И. Жолнеркевич**
Белорусский государственный технологический университет

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Исследовано влияние экстракта селективной очистки вакуумного дистиллята ВД-4 и его рафинатов, применяемых в качестве пластифицирующих добавок, на технологические и технические свойства эластомерных композиций на основе комбинации каучуков общего назначения. Исследуемые добавки были получены в процессе обработки экстрактов, являющихся продуктом селективной очистки вакуумного дистиллята ВД-4 триэтиленгликолем, диметилсульфоксидом, растворителем состава N-метилпирролидоном + 10 мас. % этиленгликоля. Пластифицирующие добавки вводились в эластомерные композиции на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СКД в дозировках 2,5 и 5,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Установлено, что очистка вакуумного дистиллята ВД-4 приводит к улучшению совместимости пластифицирующих добавок с эластомерной матрицей, о чем свидетельствуют более высокие значения коэффициента диффузии. Выявлено, что введение рафинатов вызывает увеличение вязкости по Муни резиновых смесей, по сравнению с композициями, содержащими ВД-4, и способствует повышению скорости протекания релаксационных процессов в объеме полимерной матрицы. Показано, что вулканизаты, содержащие очищенные масла, имеют более высокие значения условного напряжения при заданном удлинении и условной прочности при растяжении. Установлено, что резины с очищенными продуктами характеризуются повышенной стойкостью к истиранию по сравнению с композициями, содержащими ВД-4.

Ключевые слова: эластомерная композиция, пластифицирующая добавка, нефтяное масло, рафинат, прочность, твердость, износостойкость.

Для цитирования: Кротова О. А., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Грушова Е. И., Богданович Д. А., Жолнеркевич В. И. Влияние пластифицирующих добавок на свойства эластомерных композиций // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 143–149.

**O. A. Krotova, Zh. S. Shashok, E. P. Uss, E. I. Grushova,
D. A. Bogdanovich, V. I. Zholnerkevich**
Belarusian State Technological University

INFLUENCE OF PLASTICIZER ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF ELASTOMER COMPOSITIONS

The influence of the extract of selective purification of vacuum distillate VD-4 and its raffinates used as plasticizers on the technological and technical properties of elastomer compositions based on general-purpose rubbers has been studied. The studied additives were obtained during the treatment of extracts that are the product of selective purification of VD-4 vacuum distillate with triethylene glycol, dimethyl sulfoxide, and a solvent of the composition N-methylpyrrolidone + 10 wt. % ethylene glycol. Plasticizing additives were introduced into elastomeric compositions based on combination of SKI-3 and SKD in dosages of 2.5 and 5.0 phr. It has been established that the purification of VD-4 vacuum distillate leads to improvement in the compatibility of plasticizing additives with elastomer matrix, as indicated by higher values of the diffusion coefficient. It was revealed that the introduction of raffinates leads to increase in the Mooney viscosity of rubber compounds, in comparison with the compositions containing VD-4, and contributes to increase in the rate of relaxation processes in the bulk of the polymer matrix. It was shown that vulcanisates containing refined oils have a higher value of stress at a given elongation and tensile strength. It has been established that rubbers with purified products are characterized by increased resistance to abrasion compared to compositions containing VD-4.

Key words: elastomer composition, plasticizer, petroleum oil, raffinate, strength, hardness, wear resistance.

For citation: Krotova O. A., Shashok Zh. S., Uss E. P., Grushova E. I., Bogdanovich D. A., Zholnerkevich V. I. Influence of plasticizer additives on the properties of elastomer compositions. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 143–149 (In Russian).

Введение. Пластификация является одним из важнейших методов модификации свойств полимерных композиций. С развитием производства эластомерных материалов роль данных добавок, применяемых при переработке композиций, значительно возросла [1].

Действие пластификаторов и мягчителей проявляется в виде повышения эластичности и связанных с ней динамических характеристик резин, при некотором снижении их механической прочности. Об эффективности пластификаторов можно судить по технологическим свойствам резиновых смесей. Так, использование пластификаторов облегчает изготовление и обработку резиновых смесей, повышает их пластичность, способствует более равномерному распределению ингредиентов в объеме эластомерной матрицы. Пластификаторы предотвращают преждевременную вулканизацию резиновых смесей, улучшают их формирование при каландровании и шприцевании [2, 3].

Из группы нефтепродуктов самое широкое применение находят нефтяные масла, которые выполняют роль пластификаторов резиновых смесей. Нефтяные масла в полной мере отвечают основным требованиям, предъявляемым к пластификаторам, являются низкомолекулярными органическими соединениями и обладают хорошей совместимостью с неполярными каучуками.

Кроме того, нефтяные масла характеризуются химической инертностью и практически не взаимодействуют с другими ингредиентами. Однако эти масла относятся к потенциально канцерогенным продуктам из-за значительного содержания в них полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Они могут выделяться не только при изготовлении резиновой смеси и ее вулканизации, но и при эксплуатации изделий. ПАУ занимают особое положение среди группы химических соединений, способных к биоаккумуляции и обладающих канцерогенными, мутагенными и токсическими свойствами, поскольку образуются они в процессах сжигания и переработки нефтепродуктов, угля, древесины и т. д. В достаточно больших масштабах ПАУ используются при производстве шин и резинотехнических изделий, так как входят в состав нефтяных масел-пластификаторов, мировое потребление которых оценивается на уровне 1,5 млн т/год [4–7].

Для получения нефтяного масла, удовлетворяющего экологическим требованиям к пластификаторам каучука, резиновых смесей, в соответствии с Директивой 2005/69/ЕС, вступившей в силу в Евросоюзе с 01.01.2010 г., используют экстракцию различными экстрагентами [8–11].

Основная часть. Цель работы – исследование влияния новых пластифицирующих добавок на технологические и технические свойства наполненных резиновых смесей на основе комбинации каучуков общего назначения.

Объектами исследования являлись эластомерные композиции на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СКД, содержащие экстракт селективной очистки вакуумного дистиллята ВД-4 (образец сравнения) и его очищенные рафинаты. Исследуемые пластифицирующие добавки вводились в эластомерные композиции в дозировках 2,5 и 5,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Обработка экстрактов, полученных в процессе селективной очистки вакуумного дистиллята ВД-4, проводилась триэтиленгликолем (ТЭГ), диметилсульфоксидом (ДМСО) растворителем состава N-метилпирролидон + 10 мас. % этиленгликоля (N-МП + 10% ЭГ) при температуре 50°C и кратности растворитель : сырье, равной 2 : 1 мас. ч. Процесс осуществлялся в термостатированной делительной воронке, оснащенной мешалкой. В воронку-экстрактор загружались сырье (экстракт ВД-4) и растворитель и осуществлялось их перемешивание в течение 30 мин. Отстаивание системы проводилось не менее 20 мин. Далее полученные фазы (рафинатные и экстрактные растворы) разделялись. Экстракт из экстрактного раствора выделялся вакуумной перегонкой. Рафинатный раствор промывался водой до показателя преломления промытых вод $n_D^{20} = 1,3333$. Экстракт и рафинат сушились над цеолитом NaA и затем анализировались. Характеристики полученных масел приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика масел

Показатель	Значение			
	ВД-4	ВД-4 + ТЭГ	ВД-4 + ДМСО	ВД-4 + N-МП + 10% ЭГ
Показатель преломления	1,5435	1,5400	1,5355	1,5220
Анилиновая точка, °С	40,5	42,5	50,0	59,0
Кинематическая вязкость при 50°C, мм ² /с	361,99	326,82	304,62	179,17
Кинематическая вязкость при 70°C, мм ² /с	96,39	88,30	83,10	59,29
Отношение кинематической вязкости при 50°C к кинематической вязкости при 70°C	3,76	3,70	3,67	3,18

Степень очистки исходного продукта от ароматических соединений оценивалась по таким параметрам, как показатель преломления и анилиновая точка. По результатам определения показателя преломления установлено, что очистка ВД-4 приводит к понижению данного показателя, что свидетельствует об очистке исходного продукта от ароматических соединений. Показатель анилиновой точки используется для косвенной оценки состава масел. Анилиновая точка тем выше, чем ниже содержание в продукте ароматических углеводородов.

Результаты определения анилиновой точки выявили аналогичную зависимость, как и в случае с показателем преломления. При этом наибольшее значение анилиновой точки (59°C) имеют рафинаты, полученные очисткой ВД-4 растворителем состава N-метилпирролидон + 10 мас. % этиленгликоля.

Важнейшим фактором, определяющим эксплуатационные свойства материалов, является совместимость входящих в их состав полимеров и пластификаторов. Совместимостью, по существу, определяется возможность использования того или иного вещества в качестве пластификатора [12].

Исследование совместимости пластифицирующих компонентов с резиновой смесью осуществлялось при температуре 70°C до установления сорбционного равновесия [13]. На основании полученных результатов был определен параметр, характеризующий взаимодействие каучука с пластификатором (параметр Хаггинса), а также коэффициент диффузии пластифицирующих компонентов в объеме полимера. Результаты определения термодинамической совместимости резиновой смеси с пластифицирующими компонентами представлены в табл. 2.

Таблица 2
Результаты определения термодинамической совместимости

Наименование пластифицирующей добавки	Параметр Хаггинса	Коэффициент диффузии, $10^{12} \text{ м}^2/\text{с}$
ВД-4	0,6	2,05
ВД-4 + ТЭГ	0,6	3,60
ВД-4 + ДСО	0,6	4,00
ВД-4 + N-МП + 10%ЭГ	0,7	2,65

Определение вязкостных и релаксационных показателей резиновых смесей проводили на роторном вискозиметре MV 2000 по ГОСТ Р 54552–2011. Испытания по определению упругопрочностных свойств резин выполнялись согласно ГОСТ 270–75. Твердость резин оценивалась в соответствии с ГОСТ 263–75. Согласно

ГОСТ 426–77 на машине МИ-2 оценивалась износостойкость исследуемых вулканизатов.

Технологические свойства резиновых смесей характеризуют их поведение в процессе переработки. Они влияют на производительность технологического процесса и качество готовой продукции [14].

Результаты определения вязкости по Муни резиновых смесей (табл. 3) показали, что введение очищенных рафинатов приводит к увеличению на 11,7–24,5% данного показателя по сравнению с композициями, содержащими неочищенный ВД-4. Так, значения вязкости по Муни смесей, содержащих 2,5 мас. ч. ВД-4 + ТЭГ, ВД-4 + ДСО, ВД-4 + N-МП + 10%ЭГ, составляет 39,1; 39,7 и 42,7 усл. ед. Муни, а для эластомерных композиций, содержащих ВД-4 в той же дозировке, – 34,3 усл. ед. Муни. Выявленный характер изменения вязкости эластомерных композиций может быть обусловлен составом и совместимостью пластифицирующих компонентов с эластомерной матрицей [15]. При этом установлено, что повышение дозировки пластифицирующих добавок до 5,0 мас. ч. практически не оказывает влияния на вязкость по Муни исследуемых смесей.

Таблица 3
Технологические свойства резиновых смесей

Наименование пластифицирующей добавки	Дозировка, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Вязкость по Муни резиновой смеси, усл. ед. Муни	$\text{tg}\alpha'$
ВД-4	2,5	34,3	–0,475
	5,0	34,9	–0,489
ВД-4 + ТЭГ	2,5	39,1	–0,499
	5,0	39,0	–0,475
ВД-4 + ДСО	2,5	39,7	–0,483
	5,0	39,8	–0,526
ВД-4 + N-МП + 10%ЭГ	2,5	42,7	–0,505
	5,0	40,9	–0,528

Установлено, что резиновые смеси, содержащие очищенные дистилляты, имеют большую скорость протекания релаксационных процессов, о чем свидетельствуют более низкие значения $\text{tg}\alpha'$. Так, значения данного показателя для композиций, содержащих очищенные рафинаты, находятся в пределах от –0,528 до –0,475, а для неочищенного ВД-4 изменяется от –0,475 до –0,489.

Условная прочность при растяжении, условное напряжение при заданном удлинении и относительное удлинение при разрыве являются основными физико-механическими показателями

резины. Результаты определения упругопрочностных свойств образцов при растяжении приведены в табл. 4.

Таблица 4
Упругопрочностные свойства резин

Наименование пластифицирующей добавки	Дозировка, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	f_{ϵ} , МПа	f_p , МПа	ϵ_p , %	
ВД-4	2,5	2,16	14,97	680	
	5,0	2,23	15,56	670	
ВД-4 + ТЭГ	2,5	4,36	17,11	630	
		5,0	4,56	17,85	620
ВД-4 + ДСО	2,5	4,64	17,45	630	
	5,0	4,59	17,45	670	
ВД-4 + N-МП + + 10%ЭГ	2,5	4,88	18,29	620	
	5,0	4,52	17,41	680	

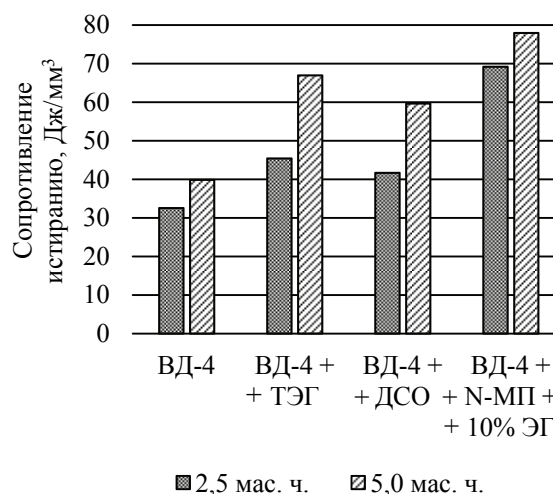
Примечание. f_{ϵ} – условное напряжение при 300%-ном удлинении, МПа; f_p – условная прочность при растяжении, МПа; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве, %.

Полученные экспериментальные данные показывают, что введение в резиновые смеси рафинатов способствует повышению условного напряжения при 300%-ном удлинении в 2,0–2,3 раза. Аналогичный характер изменения свойств выявлен и в случае определения условной прочности при растяжении. Значения данного показателя у резин, содержащих очищенные продукты, увеличиваются на 10,0–22,2% по сравнению с вулканизатами с неочищенным образцом. Так, значения условной прочности при растяжении резин, содержащих ВД-4, составляют в зависимости от дозировки пластифицирующего компонента 14,97–15,56 МПа, а для вулканизатов с ВД-4 + ТЭГ, ВД-4 + ДСО и ВД-4 + N-МП + 10%ЭГ находится в пределах 17,11–18,29 МПа. В то же время применение в резиновых смесях очищенных рафинатов приводит к некоторому снижению (до 8,8%) относительного удлинения при разрыве. Так, значение данного показателя образца сравнения составляет 680 и 670% при дозировках ВД-4 2,5 и 5,0 мас. ч. соответственно, а у резин с: ВД-4 + ТЭГ, ВД-4 + ДСО и ВД-4 + N-МП + 10%ЭГ находится в пределах 620–680%. Выявленный характер изменения прочностных свойств вулканизатов, вероятно, обусловлен тем, что введение в резиновые смеси малых дозировок пластификатора повышает гибкость макромолекул, облегчает их ориентацию в месте роста области разрыва, способствует перераспределению перенапряжений и тем самым приводит к увеличению прочности резин [14].

Сопrotивление истиранию при скольжении вулканизатов является весьма важным эксплуатационным свойством для эластомерных ком-

позиций, которые применяются непосредственно для производства формовых и неформовых резинотехнических изделий.

Установлено (рисунок), что резины, содержащие очищенные продукты, характеризуются повышенной стойкостью к истиранию по сравнению с композициями, содержащими ВД-4. Введение в эластомерные композиции очищенных рафинатов приводит к увеличению значения сопротивления истиранию резин на 28–96%.



Сопrotивление истиранию резин

Влияние исследуемых компонентов на износостойкость резин, вероятно, обусловлено получением эластомерных композиций, которые характеризуются меньшей дефектностью структуры ввиду наиболее равномерного распределения компонентов в объеме полимерной матрицы, а также пространственной сеткой вулканизата, которая способствует обеспечению высокой стойкости к разрушению поверхностного слоя резины в зоне контакта с контртелом.

Заключение. Проведенные исследования показали целесообразность использования рафинатов в качестве пластифицирующих добавок резиновых смесей на основе каучуков общего назначения для изготовления резинотехнических изделий.

Выявлено, что лучшей совместимостью с резиновой смесью обладают рафинаты, полученные очисткой триэтиленгликолем и диметилсульфоксидом. Определено, что введение в эластомерные композиции на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СКД очищенных масел приводит к увеличению вязкости по Муни. Установлено, что вулканизаты, содержащие полученные рафинаты, обладают повышенными значениями условного напряжения при заданном удлинении, а также условной прочности при растяжении. Показано, что применение

в составе промышленных резиновых смесей на основе комбинаций каучуков СКИ-3 + СКД пластифицирующего компонента ВД-4, очищенного N-метилпирролидоном + 10 мас. % этиленгликоля, позволяет увеличить сопротив-

ление истиранию при скольжении резин по сравнению с композициями, содержащими ВД-4, что, вероятно, обусловлено получением эластомерных композиций, которые характеризуются меньшей дефектностью структуры.

Список литературы

1. Павлова В. В., Соколова М. Д., Федорова А. Ф. Влияние содержания и природы пластификатора на свойства бутадиен-нитрильной резины // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. 2021. № 14 (2). С. 222–232.
2. Лакеев С. Н., Майданова И. О., Ишалина О. В. Основы производства пластификаторов: Уфа: УГНТУ, 2015. 163 с.
3. Марк Дж., Эрман Б., Эйрич Ф. Каучук и резина. Наука и технология. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 768 с.
4. Осовская И. И., Савина Е. В., Левич В. Е. Эластомеры: Санкт-Петербург: Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, 2016. 126 с.
5. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / под ред. С. В. Резниченко. М.: Издательский центр «Техинформ» МАИ, 2012. 744 с.
6. Технологии производства экологически безопасных масел-пластификаторов / С. В. Заглядова [и др.] // Нефтехимия. 2017. Т. 57, № 6. С. 726–736.
7. Грушова Е. И., Жолнеркевич В. И. Сравнительный анализ экстрагирующей способности растворителей для очистки ароматических масел от полициклических ароматических углеводородов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2021. № 2 (241). С. 133–137.
8. Исследование экстракции канцерогенных полициклоаренов в аппарате с насадкой / О. М. Флисюк [и др.] // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2021. № 56 (82). С. 51–56.
9. Directive 2005/69/EC of the European Parliament and of the Council of 16 November 2005 amending for the 27th time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (polycyclic aromatic hydrocarbons in ex-tender oils and tyres) // Official Journal of the European Union. 2005. Vol. 48. P. 51–54.
10. Гайле А. А., Клементьев В. Н., Большакова А. Р. Получение экологически чистых пластификаторов экстракционной очисткой ароматических концентратов от канцерогенных компонентов смесями N-метилпирролидона с этиленгликолем // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2020. № 52. С. 82–86.
11. Билал Б., Гайле А. А., Кузичкин Н. В. Получение экологически безопасных ароматических масел-мягчителей каучука и резины // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2015. № 30. С. 42–48.
12. Чеканова А. А., Костыркина Г. И. Методическое пособие для выполнения лабораторного практикума по физике и химии высокомолекулярных соединений. Ярославль: ЯПИ, 1974. 144 с.
13. Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред: ГОСТ 12020–2018. Минск: Международный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2018. 26 с.
14. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
15. Карманова О. В. Решение задачи кинетики вулканизации с использованием численных методов // Труды БГТУ. 2012. № 4 (151): Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 61–63.

References

1. Pavlova V. V., Sokolova M. D., Fedorova A. F. Influence of the content and nature of the plasticizer on the properties of butadiene-nitrile rubber. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Tekhnika i tekhnologii* [Journal of the Siberian Federal University. Technics and technology], 2021, no. 14, pp. 222–232 (In Russian).
2. Lakeev S. N., Maydanova I. O., Ishalina O. V. *Osnovy proizvodstva plastifikatorov* [Fundamentals of the production of plasticizers]. Ufa, UGNTU Publ., 2015. 163 p. (In Russian).
3. Mark Dzh., Erman B., Eyrich F. *Kauchuk i rezina. Nauka i tekhnologiya* [Rubber and rubber. Science and technology]. Dolgoprudny, Intellekt Publ., 2011. 768 p. (In Russian).
4. Osovskaya I. I., Savina E. V., Levich V. E. *Elastomery* [Elastomers]. St. Petersburg, Vysshaya shkola tekhnologii i energetiki SPbGUPTD Publ., 2016. 126 p. (In Russian).

5. Reznichenko S. V. *Bol'shoy spravochnik rezinshchika. Chast' 1. Kauchuki i ingredienty* [Big reference book of a rezinshchik. Part 1. Rubbers and ingredients]. Moscow, Tekhninform Publ., 2012. 744 p. (In Russian).
6. Zaglyadova S. V., Antonov S. A., Maslov I. A., Kitova M. V., Rudyak K. B., Leymeter T. D. Technologies for the production of environmentally friendly oils-plasticizers. *Neftekhimiya* [Petrochemistry], 2017, vol. 57, no. 6, pp. 726–736 (In Russian).
7. Grushova E. I., Zholnerkevich V. I. Comparative analysis of the extracting ability of solvents for purification of aromatic oils from polycyclic aromatic hydrocarbons. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Technologies, Biotechnology, Geocology, 2021, no. 2, pp. 133–137 (In Russian).
8. Flisyuk O. M., Gajle A. A., Konstantinov V. A., Lihachyov I. G., Borisova E. I. Study of the extraction of carcinogenic polycycloarenes in an apparatus with a nozzle. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta)* [Proceedings of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)], 2021, no. 56, pp. 51–56 (In Russian).
9. Directive 2005/69/EC of the European Parliament and of the Council of 16 November 2005 amending for the 27th time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (polycyclic aromatic hydrocarbons in ex-tender oils and tyres). *Official Journal of the European Union*, 2005, vol. 48, pp. 51–54.
10. Gaile A. A., Klementyev V. N., Bolshakova A. R. Producing of ecologically clean plasticizers with extraction purification of aromatic concentrates from carcinogenic components with N-methylpyrrolidone and ethyleneglycol mixtures. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta)* [Proceedings of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)], 2020, no. 52, pp. 82–86 (In Russian).
11. Bilal B., Gajle A. A., Kuzichkin N. V. Obtaining environmentally friendly aromatic oils-softeners of rubber and rubber. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta)* [Proceedings of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)], 2015, no. 30, pp. 42–48 (In Russian).
12. Chekanova A. A., Kostyrkina G. I. *Metodicheskoye posobiye dlya vypolneniya laboratornogo praktikuma po fizike i khimii vysokomolekulyarnykh soyedineniy* [Methodical manual for the implementation of a laboratory workshop on the physics and chemistry of macromolecular compounds]. Yaroslavl', YaPI Publ., 1974. 144 p. (In Russian).
13. GOST 12020–2018. Plastics. Methods for determining resistance to chemical media. Minsk, Mezhdunarodnyy sovet po standartizatsii, metrologii i sertifikatsii Publ., 2018. 26 p. (In Russian).
14. Zhovner N. A., Chirkova N. V., Khlebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove elastomerov* [Structure and properties of materials based on elastomers]. Omsk, Filial RosZITLP Publ., 2003. 276 p. (In Russian).
15. Karmanova O. V. Solving the problem of vulcanization kinetics using numerical methods. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2012, no. 4: Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology, pp. 61–63 (In Russian).

Информация об авторах

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

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

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

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

Богданович Диана Анатольевна – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: bogdanovichdiana@mail.ru

Жолнеркевич Вероника Игоревна – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zholnerkevichv@mail.ru

Information about the authors

Krotova Ol'ga Aleksandrovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: o.krotova@belstu.by

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

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

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

Bogdanovich Diana – Student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bogdanovichdiana@mail.ru

Zholnerkevich Veronika Igorevna – Student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zholnerkevichv@mail.ru

Поступила 16.05.2022

УДК 535.37+541.65+543.4

Н. Н. Крук

Белорусский государственный технологический университет

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ АКТИВАЦИИ ПРОТОНИРОВАНИЯ МАКРОЦИКЛА СВОБОДНОГО ОСНОВАНИЯ 21-СН₃-ОКТАЭТИЛПОРФИРИНА В НИЖНЕМ ВОЗБУЖДЕННОМ СИНГЛЕТНОМ S₁ СОСТОЯНИИ

Кислотно-основные равновесия 21-СН₃,23-Н,2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина в основном S₀ и нижнем возбужденном синглетном S₁ состояниях исследованы с использованием цикла Фёрстера и методов спектрофлуориметрического титрования. Экспериментально установлено, что величины рK_a в основном и возбужденном состояниях равны, в то время как оценка по циклу Фёрстера ΔрK_a = -1,8. Расхождение объяснено нарушением приближения равенства энтропии активации в нижнем возбужденном синглетном S₁ и основном S₀ состояниях. Установлено, что энтропия активации протонирования макроцикла ΔS[‡] в нижнем возбужденном синглетном S₁ состоянии уменьшается на 49 Дж моль⁻¹ К⁻¹, а энтальпия активации ΔH[‡] соответственно уменьшается на 14,4 кДж моль⁻¹. Это указывает на энтальпийно-энтропийную ΔH[‡]-ΔS[‡] компенсацию при протонировании ядра макроцикла исследованного порфирина. На основании полученных результатов предложено, что переходное состояние для протонирования в возбужденном S₁ состоянии характеризуется меньшей высотой активационного барьера и конформационной подвижностью макроцикла.

Ключевые слова: порфирин, кислотно-основные равновесия, энтропия, энтальпия.

Для цитирования: Крук Н. Н. Изменение энтропии активации протонирования макроцикла свободного основания 21-СН₃-октаэтилпорфирина в нижнем возбужденном синглетном S₁ состоянии // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 150–155.

M. M. Kruk

Belarusian State Technological University

ACTIVATION ENTROPY CHANGES OF MACROCYCLE PROTONATION OF THE FREE BASE 21-CH₃-OCTAETHYLPORPHYRIN IN THE LOWEST EXCITED SINGLET S₁ STATE

The acid-base equilibria of the 21-CH₃,23-H,2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin in the ground S₀ and lowest excited singlet S₁ states were studied using the Foerster cycle and spectrofluorometric titration methods. It has been experimentally established that the pK_a values in the ground and excited states are equal, while the estimate for the Foerster cycle is ΔрK_a = -1.8. The discrepancy is explained by the violation of the activation entropy equality approximation in the lower excited singlet S₁ and ground S₀ states. It was found that the activation entropy of macrocycle protonation ΔS[‡] in the lowest excited singlet S₁ state decreases by 49 J mol⁻¹ K⁻¹, and the activation enthalpy ΔH[‡] decreases by 14.4 kJ mol⁻¹ correspondingly. This indicates an enthalpy-entropy ΔH[‡]-ΔS[‡] compensation upon protonation of the macrocycle core of the studied porphyrin. Based on the results obtained, it was proposed that the transition state for protonation in the excited S₁ state is characterized by a lower height of the activation barrier and conformational mobility of the macrocycle.

Key words: porphyrin, acid-base equilibria, entropy, enthalpy.

For citation: Kruk M. M. Activation entropy changes of macrocycle protonation of the free base 21-CH₃-octaethylporphyrin in the lowest excited singlet S₁ state. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 150–155 (In Russian).

Введение. Известно, что в возбужденных состояниях молекул происходит существенное перераспределение электронной плотности, обусловленное заселением вакантных молекулярных орбиталей. Это приводит к тому, что в возбужденных состояниях изменяется реакционная способность молекул, их кислотно-основные и окислительно-восстановительные

свойства [1–4]. Возможности прямого определения характеристик (фото)химических реакций в возбужденных состояниях существенно ограничиваются коротким временем жизни этих состояний, которое в уравновешенных с воздухом растворах не превышает 10 нс и 10 мкс, соответственно для нижних синглетных S₁ и триплетных T₁ состояний ππ*-природы [5].

Поэтому значительный интерес вызывают не-прямые методы определения физико-химических характеристик молекул в возбужденных состояниях.

Один из таких методов – так называемый метод цикла Фёрстера, который комбинирует термодинамический анализ и спектроскопический эксперимент и позволяет определить изменение константы кислотно-основного равновесия в молекуле при заселении возбужденного синглетного S_1 состояния относительно константы кислотно-основного равновесия в основном S_0 состоянии $\Delta pK_a = pK_a(S_1) - pK_a(S_0)$ [6]. В основе метода лежит равенство разности величин молярной энтальпии активации для кислотно-основного равновесия в нижнем возбужденном синглетном S_1 и основном S_0 состояниях $\Delta H^\ddagger(S_0) - \Delta H^\ddagger(S_1)$ и разности энергий длинноволновых электронных 0-0 переходов нейтральных и протонированных молекул $\Delta E(MH) - \Delta E(M)$, которая определяется непосредственно из спектров поглощения.

Метод содержит допущение о равенстве энтропии активации в нижнем возбужденном синглетном S_1 и основном S_0 состояниях $\Delta S^\ddagger(S_0) = \Delta S^\ddagger(S_1)$, которое позволяет в выражении для свободной энергии Гиббса

$$DG^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (1)$$

пренебречь слагаемым $T\Delta S^\ddagger$. Тогда разница величин свободной энергии Гиббса в нижнем возбужденном синглетном S_1 и основном S_0 состояниях ΔDG^\ddagger равна разности энергий длинноволновых электронных 0-0 переходов $\Delta E(MH) - \Delta E(M)$. Поскольку свободная энергия Гиббса ΔG^\ddagger связана с константой кислотно-основного равновесия K_a соотношением

$$DG^\ddagger = -RT \ln K_a, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, то величину ΔpK_a определяют по разности энергий длинноволновых электронных 0-0 переходов нейтральных и протонированных молекул $\Delta E(MH) - \Delta E(M)$.

Допущение о равенстве энтропии активации в нижнем возбужденном синглетном S_1 и основном S_0 состояниях основывается на том, что суммарный заряд системы не изменяется, изменения дипольных моментов и сольватной оболочки при фотовозбуждении подобны для нейтральных и протонированных молекул, а изменения внутренних степеней свободы молекулы пренебрежимо малы [7]. Данное приближение в большом числе случаев оказывается верным [7, 8].

Недавно метод цикла Фёрстера был использован для оценки величины ΔpK_a семейства порфиринов с различной архитектурой периферического замещения [9]. Установлено, что направление и величина изменения pK_a при заселении нижнего возбужденного синглетного S_1 состояния существенно зависят от электронных и структурных факторов. Выявленные закономерности для соединений с последовательно изменяющейся молекулярной структурой должны правильно отражать тенденцию изменения величины pK_a , однако наличие значительных конформационных изменений при протонировании макроциклического ядра требует проверки применимости допущения $\Delta S^\ddagger(S_0) = \Delta S^\ddagger(S_1)$ для тетрапиррольных соединений.

В настоящей работе нами представлен совместный анализ результатов оценки изменения $\Delta pK_a = pK_a(S_1) - pK_a(S_0)$ по методу Фёрстера и экспериментально измеренного значения методом кислотно-основного титрования при формировании монопротонированной формы 21-CH₃,23-H, 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-октаэтилпорфирина (далее в тексте H(N-CH₃)П) в ацетонитриле (MeCN). Предложен способ определения изменения энтропии активации в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии по сравнению с основным S_0 состоянием.

Основная часть. Выбор H(N-CH₃)П в качестве объекта исследования продиктован несколькими соображениями. Во-первых, для порфиринов с заместителями в C₆-положениях пиррольных колец характерно последовательное присоединение протонов в ядре тетрапиррольного макроцикла [10], что позволяет спектрально идентифицировать моно- и дважды протонированные формы. Во-вторых, алкильные заместители не создают никаких стерических препятствий для конформационной релаксации макроцикла, их электронное влияние относительно невелико [11], что позволяет минимизировать проявления специфических эффектов заместителей. В-третьих, при переходе от свободного основания к монопротонированной форме неплоскостные искажения макроцикла практически отсутствуют [12, 13], поскольку свободное основание изначально обладает макроциклом с выраженными неплоскостными искажениями макроцикла из-за метилирования одного из пиррольных атомов азота (рис. 1). В результате условия Фёрстера для равенства энтропии активации $\Delta S^\ddagger(S_0) = \Delta S^\ddagger(S_1)$ практически удовлетворяются. Присоединение протона в ядре макроцикла H(N-CH₃)П сопровождается значительными спектральными изменениями (рис. 2).

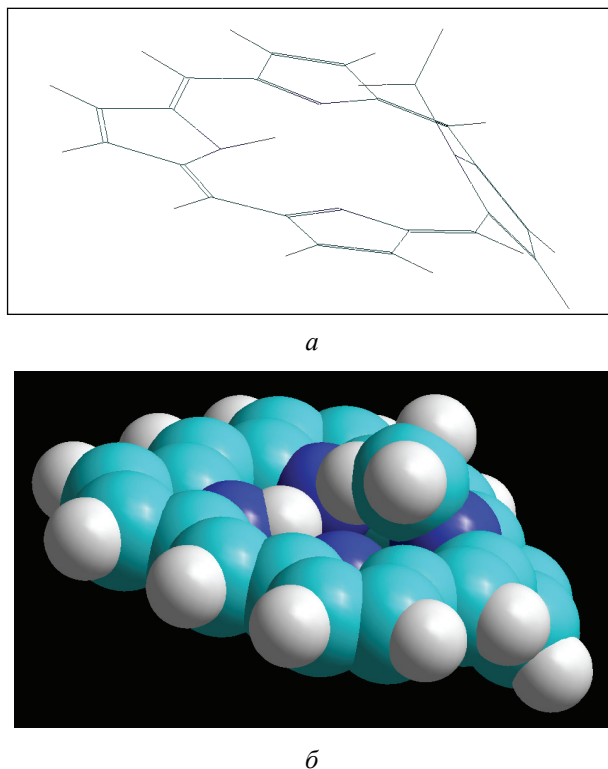


Рис. 1. Оптимизированная квантово-химическим методом РМ3 структура макроцикла Н(Н-СН₃)П: *a* – представление в виде графа; *b* – представление в виде ван-дер-ваальсовских сфер. Алкильные заместители не показаны

Четырехполосный спектр поглощения свободного основания Н(Н-СН₃)П с максимумами при 640, 584, 532 и 503 нм по мере увеличения концентрации кислоты трансформируется в спектр поглощения монопротонированной формы Н(Н-СН₃)П с максимумами при 604, 548 и 534 нм.

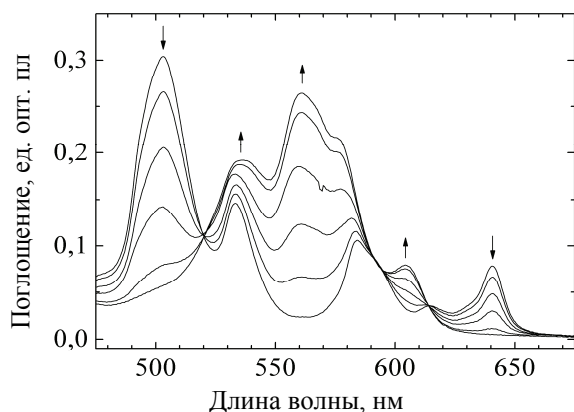


Рис. 2. Спектры поглощения Н(Н-СН₃)П в ходе спектрофотометрического титрования Н₂СlО₄ в MeCN. Стрелки указывают направление спектральных изменений при увеличении концентрации кислоты: 0, 10, 20, 30, 40, 50 мкл 0,001 М раствора Н₂СlО₄ в MeCN

Формирование монопротонированной формы также сопровождается изменениями спектров флуоресценции (рис. 3). Интенсивный спектр флуоресценции свободного основания Н(Н-СН₃)П с максимумами при 643 и 713 нм исчезает и наблюдается малоинтенсивный спектр флуоресценции монопротонированной формы Н(Н-СН₃)П с максимумами при 612 и 673 нм. Отметим малую величину сдвига Стокса между максимумами 0-0 переходов в спектрах поглощения и флуоресценции, равную 75 и 215 см⁻¹ соответственно для свободного основания и монопротонированной формы. Это указывает на отсутствие заметной структурной релаксации макроцикла при заселении нижнего возбужденного синглетного S₁ состояния, т. е. конформацию макроцикла можно считать одинаковой в возбужденном и основном состояниях.

Расчет изменения константы кислотно-основного равновесия ΔpK_a по формуле Фёрстера

$$\Delta pK_a = -(\Delta E(MH) - \Delta E(M)) / 2,303RT \quad (3)$$

указывает на более оснóвный характер нижнего возбужденного синглетного S₁ состояния, поскольку ΔpK_a = -1,83.

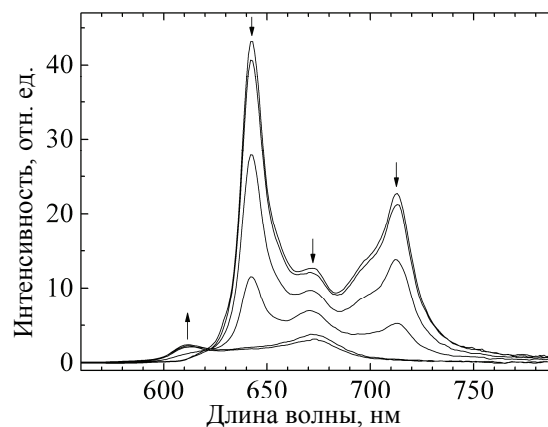


Рис. 3. Спектры флуоресценции Н(Н-СН₃)П в ходе спектрофотометрического титрования Н₂СlО₄ в MeCN (обозначения спектров см. на рис. 2). Длина волны возбуждения 520 нм

Для определения pK_a на основании данных спектрофотометрического (спектрофлуорометрического) титрования хлорной кислотой в MeCN концентрация кислоты пересчитывалась в величину рН по предложенной ранее методике [14]. В диапазоне рН, в котором производилось спектрофотометрическое титрование Н(Н-СН₃)П, хлорная кислота полностью диссоциирует (pK_a = 2,8) и протонирова-

ние происходит при взаимодействии макроцикла порфирина с сольватированным протоном. С использованием уравнения Хендерсона – Хассельбалха нами проанализированы кривые спектрофотометрического титрования на длинах волн 503, 560 и 640 нм, кривые спектрофлуорометрического титрования на длинах волн 612, 643, 670 нм и зависимость квантового выхода флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ от pH. Анализ полученных данных показал, что в пределах ошибки измерения значения $pK_a(S_1)$ и $pK_a(S_0)$ одинаковы и равны $8,35 \pm 0,15$. На рис. 4 представлены зависимости оптической плотности в максимуме полосы 0-0 перехода при 640 нм и квантового выхода флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ от pH.

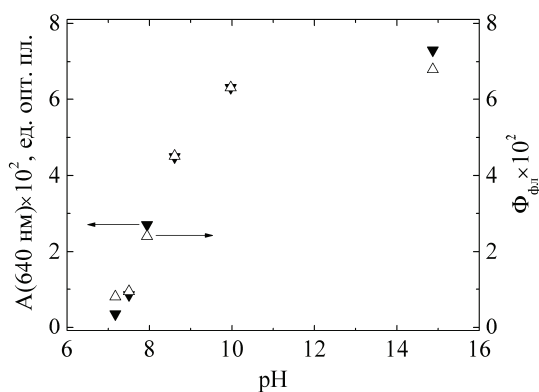


Рис. 4. Зависимость величины оптической плотности при 640 нм и квантового выхода флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ от pH

Таким образом, результаты титрования указывают на то, что допущение Фёрстера о равенстве энтропии активации в нижнем возбужденном синглетном S_1 и основном S_0 состояниях $\Delta S^\ddagger(S_0) = \Delta S^\ddagger(S_1)$ в случае тетрапиррольных соединений не выполняется. Разница в величинах экспериментально определенного значения ΔpK_a и его теоретической оценки по Фёрстеру позволяет определить изменение энтропии активации протонирования макроцикла в S_1 состоянии по сравнению с основным S_0 состоянием. Действительно, комбинируя (1) и (2), запишем

$$\Delta H^\ddagger(S_0) - T\Delta S^\ddagger(S_0) = -RT \ln K_a(S_0); \quad (4)$$

$$\Delta H^\ddagger(S_1) - T\Delta S^\ddagger(S_1) = -RT \ln K_a(S_1). \quad (5)$$

Заменим $\ln K_a$ с учетом разных оснований логарифма на $-pK_a / 0,434$ и вычтем (4) из (5):

$$\begin{aligned} \Delta H^\ddagger(S_1) - T\Delta S^\ddagger(S_1) - \Delta H^\ddagger(S_0) + T\Delta S^\ddagger(S_0) = \\ = RT(pK_a(S_1) - pK_a(S_0)) / 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Поскольку $pK_a(S_1) - pK_a(S_0) = 0$, то (6) перепишем в виде (7):

$$\begin{aligned} \Delta H^\ddagger(S_1) - T\Delta S^\ddagger(S_1) - \\ - \Delta H^\ddagger(S_0) + T\Delta S^\ddagger(S_0) = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Учтем, что

$$\Delta H^\ddagger(S_1) - \Delta H^\ddagger(S_0) = DE(M) - DE(MH) \quad (8)$$

и выразим разность энтропии активации с учетом (8):

$$\begin{aligned} \Delta S^\ddagger(S_0) - \Delta S^\ddagger(S_1) = \\ = (DE(MH) - DE(M)) / T. \end{aligned} \quad (9)$$

Подставив соответствующие значения энергий переходов $\Delta E(MH)$ и $\Delta E(M)$ при $T = 293 \text{ K}$, получим $\Delta S^\ddagger(S_0) - \Delta S^\ddagger(S_1) = 49 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Полученное значение изменения энтропии активации протонирования макроцикла свидетельствует о том, что возбужденное S_1 состояние характеризуется более упорядоченным строением и / или меньшей конформационной подвижностью по сравнению с основным S_0 состоянием. В то же время, поскольку $pK_a(S_1) = pK_a(S_0)$, полученные результаты указывают на одновременное изменение энтальпии активации $\Delta H^\ddagger(S_0) - \Delta H^\ddagger(S_1)$, которое компенсирует изменение энтропии активации. Величина $\Delta H^\ddagger(S_0) - \Delta H^\ddagger(S_1) = 14,4 \text{ кДж моль}^{-1}$.

Эффекты энтальпийно-энтропийной $\Delta H^\ddagger \Delta S^\ddagger$ компенсации для реакций, протекающих в ядре тетрапиррольного макроцикла уже отмечены ранее для комплексообразования ионов металлов свободными основаниями порфиринов и их депротонированными формами [15, 16]. Возможно, что при протонировании макроцикла существенную роль играют те же промотирующие колебательные моды макроцикла, которые вовлечены в хелатирование иона металла. Наличие энтальпийно-энтропийной $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$ компенсации в этих двух случаях указывает на родственный характер процессов молекулярного распознавания и межмолекулярных взаимодействий при протонировании макроцикла и хелатировании макроциклом ионов металлов.

Заключение. С использованием цикла Фёрстера и методов спектрофотометрического и спектрофлуорометрического титрования изучено присоединение протона в ядре макроцикла свободного основания 21-CH₃,23-H, 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-октаэтилпорфирина с образованием монопротонированной формы в основном S_0 и нижнем возбужденном синглетном S_1 состояниях. Показана неприменимость допущения

$\Delta S^\ddagger(S_0) = \Delta S^\ddagger(S_1)$ в случае протонирования тетрапиррольных соединений.

На основании полученных термодинамических соотношений предложен способ оценки изменения энтропии активации в кислотно-основных равновесиях в возбужденном S_1 состоянии по сравнению с основным S_0 состоянием. Установлено, что энтропия активации протонирования макроцикла ΔS^\ddagger в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии

уменьшается на 49 Дж моль⁻¹ К⁻¹ при одновременном уменьшении энтальпии активации ΔH^\ddagger на 14,4 кДж моль⁻¹. Это указывает на энтальпийно-энтропийную ΔH^\ddagger - ΔS^\ddagger компенсацию при протонировании ядра макроцикла исследованного порфирина. Предложено, что в возбужденном S_1 состоянии переходное состояние для протонирования ядра макроцикла характеризуется меньшей высотой активационного барьера и пониженной конформационной подвижностью.

Список литературы

1. Quantum chemical insights into the dependence of porphyrin basicity on the *meso*-aryl substituents: thermodynamics, buckling, reaction sites and molecular flexibility / M. Presselt [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17, no. 21. P. 14096–14106. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CP01808K>.
2. Correlation of photophysical parameters with macrocycle distortion in porphyrins with graded degree of saddle distortion / B. Röder [et al.] // Photochem. Photobiol. Sci. 2010. Vol. 9. P. 1152–1158. DOI: doi.org/10.1039/C0PP00107D.
3. Kruk M. M., Braslavsky S. E. Acid-base equilibria in 5,10,15,20-tetrakis-(4-sulfonatophenyl)-chlorin: Role of Conformational Flexibility // J. Phys. Chem. A. 2006. Vol. 110, no. 10. P. 3414–3425. DOI: doi.org/10.1021/jp056896h.
4. Крук Н. Н. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений. Минск: БГТУ, 2019. 216 с.
5. Владимиров Ю. А., Потапенко А. Я. Физико-химические основы фотобиологических процессов. М.: Высшая школа, 1989. 199 с.
6. Braslavsky Silvia E. Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC recommendations 2006) // Pure and Applied Chemistry. 2007. Vol. 79, no. 3. P. 293–465. DOI: [dx.doi.org/10.1351/pac200779030293](https://doi.org/10.1351/pac200779030293).
7. Grabowski Z., Grabowska A. The Foerster cycle reconsidered // Zeitschrift fuer Physicallische Chemie Neue Folge. 1976. Vol. 101. P. 197 – 208. DOI: doi.org/10.524/zpch/1976/101/1-6.197.
8. Grabowski Z., Rubaszewska W. Generalised Foerster cycle. Thermodynamic and extrathermodynamic relationships between proton transfer, electron transfer and electronic excitation // Journ. Chem. Soc., Farad. Trans. 1: Phys. chem. in cond. phases. 1977. Vol. 73. P. 11–28. DOI: doi.org/10.1039/F19777300011.
9. Сохибова А. М., Крук Н. Н. Анализ кислотно-основных равновесий в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии порфиринов с использованием цикла Фёрстера // Труды БГТУ. Сер. 3, Физ.-мат. науки и информатика. 2021. № 1. С. 25–30.
10. Андрианов В. Г., Малкова О. В., Березин Д. Б. Кислотно-основные свойства порфиринов // Успехи химии порфиринов: в 5 т. СПб.: СПбГУ, 2001. Т. 3. С. 107–129.
11. Электронные и стерические эффекты заместителей как способ управления свойствами тетрапиррольных макроциклов / С. Г. Пуховская [и др.]; под. ред. О. И. Койфмана // Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений. М.: ЛЕНАНД, 2019. С. 63–101.
12. Kruk M. M., Starukhin A. S., Maes W. Influence of macrocycle protonation on the photophysical properties of porphyrins // Macroheterocycles. 2011. Vol. 4, no. 2. P. 69–79.
13. Кленицкий Д. В., Крылов А. Б. Молекулярная структура и кислотно-основные свойства N-метил замещённого октаэтилпорфирина // Труды БГТУ. 2015. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 68–72.
14. Определение галогенид-ионов по люминесценции дипротонированной формы порфирина / Н. Н. Крук [и др.] // Журн. прикл. спектр. 2007. Т. 74, № 6. С. 750–755.
15. Rate-acidity hysteresis and enthalpy-entropy compensation upon metalloporphyrin formation: implication for the metal ion coordination mechanism / Yu. B. Ivanova [et al.] // J. Molec. Liquids. 2019. Vol. 275, issue 3. P. 491–498. DOI: doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.107.
16. Enthalpy-entropy compensation upon metal ion coordination with porphyrins: generalization for the free bases and doubly deprotonated macrocycles / M. M. Kruk [et al.] // Russian Chemical Bulletin, Intern. Edition. 2020. Vol. 69, issue 6. P. 1072–1075. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2868-6>.

References

1. Presselt M., Dehaen W., Maes W., Klamt A., Martinez T. J., Beenken W. J. D., Kruk M. M. Quantum chemical insights into the dependence of porphyrin basicity on the *meso*-aryl substituents: thermody-

namics, buckling, reaction sites and molecular flexibility. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, vol. 17, no. 21, pp. 14096–14106. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CP01808K>.

2. Röder B., Büchner M., Rückmann I., Senge M. O. Correlation of photophysical parameters with macrocycle distortion in porphyrins with graded degree of saddle distortion. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2010, vol. 9, pp. 1152–1158. DOI: doi.org/10.1039/C0PP00107D.

3. Kruk M. M., Braslavsky S. E. Acid-base equilibria in 5,10,15,20-tetrakis-(4-sulfonatophenyl)-chlorin: Role of Conformational Flexibility. *J. Phys. Chem. A.*, 2006, vol. 110, no. 10, pp. 3414–3425. DOI: doi.org/10.1021/jp056896h.

4. Kruk M. M. *Stroyeniye i opticheskiye svoystva tetrapirrol'nykh soyedineniy* [Structure and optical properties of tetrapyrrolic compounds]. Minsk, BGTU Publ., 2019. 216 p. (In Russian).

5. Vladimorov Yu. A., Potapenko A. Ya. *Fiziko-khimicheskiye osnovy fotobiologicheskikh processov* [Physical and chemical basis of photobiological processes]. Moscow, Vyschaya shkola Publ., 1989. 199 p. (In Russian).

6. Braslavsky Silvia E. Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC recommendations 2006). *Pure and Applied Chemistry*, 2007, vol. 79, no. 3, pp. 293–465. DOI: dx.doi.org/10.1351/pac200779030293.

7. Grabowski Z., Grabowska A. The Foerster cycle reconsidered. *Zeitschrift fuer Physicallische Chemie Neue Folge*, 1976, vol. 101, pp. 197–208. DOI: doi.org/10.524/zpch/1976/101/1-6.197.

8. Grabowski Z., Rubaszewska W. Generalised Foerster cycle. Thermodynamic and extrathermodynamic relationships between proton transfer, electron transfer and electronic excitation. *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1: Phys. chem. in cond. Phases*, 1977, vol. 73, pp. 11–28. DOI: doi.org/10.1039/F19777300011.

9. Sokhibova A. M., Kruk M. M. Analysis of acid-base equilibria in the lowest excited singlet S₁ state of porphyrins using Förster cycle. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], no. 3, Physics and Mathematics. Informatics, 2021, no. 1, pp. 25–30 (In Russian).

10. Andrianov V. G., Malkova O. V., Berezin D. B. Acid-base properties of porphyrins. *Uspekhi khimii porfirinov* [Advances in Porphyrin Chemistry], 2001, vol. 3, pp. 107–129 (In Russian).

11. Pukhovskaya S.G., Ivanova Yu. B., Kruk M. M., Golubchikov O. A., Koifman O. I. Electronic and steric effects of substituents as a tool to control the properties of tetrapyrrolic macrocycles. *Funktsional'nyye materialy na osnove tetrapirrol'nykh makroheterotsiklicheskih soyedineniy* [Functional materials based on tetrapyrrole macroheterocyclic compounds], Moscow, LENAND Publ., 2019, pp. 63–101 (In Russian).

12. Kruk M. M., Starukhin A. S., Maes W. Influence of macrocycle protonation on the photophysical properties of porphyrins. *Macroheterocycles*, 2011, vol. 4, no. 2, pp. 69–79.

13. Klenitsky D. V., Krylov A. B. Molecular structure and acid-base properties of N-methylsubstituted octaethylporphyrin. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 6, Physics and Mathematics. Informatics, pp. 68–72 (In Russian).

14. Kruk M. M., Starukhin A. S., Mamardashvili N. Zh., Sheinin V. B., Ivanova Yu. B. Determination of halides with luminescence of doubly protonated form of porphyrin. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [J. Appl. Spectr.], 2007, vol. 74, no. 6, pp. 750–755 (In Russian).

15. Ivanova Yu. B., Pukhovskaya S. G., Mamardashvili N. Zh., Koifman O. I., Kruk M. M. Rate-acidity hysteresis and enthalpy-entropy compensation upon metalloporphyrin formation: implication for the metal ion coordination mechanism. *J. Molec. Liquids.*, 2019, vol. 275, no. 3, pp. 491–498. DOI: doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.107.

16. Kruk M. M., Pukhovskaya S. G., Ivanova Yu. B., Koifman O. I. Enthalpy-entropy compensation upon metal ion coordination with porphyrins: generalization for the free bases and doubly deprotonated macrocycles. *Russian Chemical Bulletin, Intern. Edition.*, 2020, vol. 69, no. 6, pp. 1072–1075. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2868-6>.

Информация об авторе

Крук Николай Николаевич – доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: m.kruk@belstu.by

Information about the author

Kruk Mikalai Mikalaevich – DSc (Physics and Mathematics), Associate Professor, Head of the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m.kruk@belstu.by

Поступила 15.06.2022

УДК 678.046.3

**В. В. Боброва¹, Н. Р. Прокопчук¹,
С. А. Ефремов², С. В. Нечипуренко²**

¹Белорусский государственный технологический университет

²Казахский национальный университет имени Аль-Фараби

СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, НАПОЛНЕННЫХ УГЛЕРОД-КРЕМНИСТЫМ КОМПОЗИТОМ

Основной целью данной работы является исследование влияния замены промышленного полуактивного технического углерода марки N550 на углерод-кремнистый композит (УКК) растительного происхождения, основные пластоэластические и упругопрочностные характеристики промышленных эластомерных композиций, предназначенных для изготовления резинотехнических изделий. Объектами исследования выступали резиновые смеси на основе бутадиен-нитрильного каучука, наполненные полуактивным техническим углеродом марки N550 и УКК в различных соотношениях. Исследование вязкости по Муни резиновых смесей показало, что замена N550 на УКК приводит к снижению вязкости на 16,5–21,2% независимо от дозировки УКК. Определение кинетических параметров процесса вулканизации резиновых смесей выявило, что при введении УКК происходит увеличение времени достижения оптимума вулканизации на 70,1–75,5%, при этом повышается стойкость резин к преждевременной вулканизации на 29,4–41,7% по сравнению с композицией, содержащей N550. Определение основных упругопрочностных характеристик показало, что использование УКК и N550 в соотношении 10 / 80 и 20 / 70 в эластомерной композиции позволяет получать вулканизаты с уровнем, соответствующим требованиям технических условий на промышленную резиновую смесь по показателям условной прочности при растяжении, относительном удлинении при разрыве, твердости резин по Шору А, относительной остаточной деформации сжатия.

Ключевые слова: углерод-кремнистый композит, бутадиен-нитрильный каучук, пластоэластические свойства, упругопрочностные характеристики.

Для цитирования: Боброва В. В., Прокопчук Н. Р., Ефремов С. А., Нечипуренко С. В. Свойства эластомерных композиций, наполненных углерод-кремнистым композитом // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 156–164.

**V. V. Bobrova¹, N. R. Prokopchuk¹,
S. A. Efremov², S. V. Nechipurenko²**

¹Belarusian State Technological University

²Al-Farabi Kazakh National University

PROPERTIES OF ELASTOMER COMPOSITES FILLED WITH CARBON-SILICON COMPOSITE

The main purpose of this work is to study the effect of replacing industrial semi-active carbon black grade N550 with a carbon-silicon composite (CCS) of plant origin on the main plastoelastic and elastic-strength characteristics of industrial elastomer compositions intended for the manufacture of rubber products. The objects of the study were rubber compounds based on nitrile rubber filled with semi-active carbon black grade N550 and CSS in various proportions. A study of the Mooney viscosity of rubber compounds showed that the replacement of N550 with CSS leads to a decrease in viscosity by 16.5–21.2%, regardless of the dosage of CSS. Determination of the kinetic parameters of the process of vulcanization of rubber compounds revealed that with the introduction of CCC there is an increase in the time to reach the optimum vulcanization by 70.1–75.5%, while the resistance of rubber to premature vulcanization increases by 29.4–41.7% compared with the composition containing N550. The determination of the main elastic-strength characteristics showed that the use of CSS and N550 in the ratio of 10 / 80 and 20 / 70 in the elastomeric composition makes it possible to obtain vulcanizates with a level corresponding to the requirements of the technical specifications for an industrial rubber compound in terms of conditional tensile strength, relative elongation at rupture, hardness of rubbers according to Shore A, relative compression set.

Key words: rice husk, nitrile butadiene rubber, plastoelastic properties, elastic-strength characteristics.

For citation: Bobrova V. V., Prokopchuk N. R., Efremov S. A., Nechipurenko S. V. Properties of elastomer composites filled with carbon-silicon composite. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 156–164 (In Russian).

Введение. Каучуки являются важными промышленными материалами, широко применяемыми в различных областях благодаря своей высокоэластичности [1]. Использование упрочняющих наполнителей повышает механические показатели резиновых композитов, расширяя возможности их применения [2]. Промышленные наполнители, такие как технический углерод и диоксид кремния, получили широкое распространение благодаря своей способности образовывать физические связи с макромолекулами каучука и передавать энергию от молекулярных цепей к наполнителю.

В последние годы исследователи привлекает синергетический эффект взаимодействия технического углерода и диоксида кремния для получения гибридного наполнителя для упрочнения резин [3–5]. Однако высокая стоимость производства и экологические проблемы ограничивают использование технического углерода, диоксида кремния или их гибридного наполнителя. Ввиду этого становится актуальной тема поиска новых упрочняющих наполнителей из экологически чистых источников для резиновой промышленности.

Зола рисовой шелухи, получаемая путем карбонизации рисовой шелухи и стебля, – углерод-кремнистый композит (УКК), обладает большими преимуществами, такими как низкая стоимость, возобновляемость, экологичность. Ввиду этого изучение потенциального применения УКК в качестве упрочняющего материала является приоритетным направлением [6, 7]. Ранее были проведены исследования [8–11], которые выявили возможность использования УКК, полученного при определенных условиях карбонизации, в качестве полуактивного армирующего наполнителя эластомерных композиций на основе бутадиен-стирольного каучука (БСК) и натурального каучука (НК). Введение УКК не влияло на показатели процесса вулканизации, однако приводило к более низким физико-механическим показателям резиновых вулканизатов по сравнению с другими упрочняющими наполнителями, такими как технический углерод и диоксид кремния [12, 13]. Стоит отметить, что количественное содержание диоксида кремния в УКК превышает 50%, а он, в свою очередь, имеет высокую полярность и гидрофильную поверхность из-за силанольных групп на поверхности. Ввиду этого УКК несовместим с неполярными каучуками, что, в свою очередь, приводит к слабому взаимодействию каучука и УКК [14–16].

Основная часть. Цель данной работы – исследование влияния замены среднеактивного технического углерода марки N550 углерод-кремнистым композитом в различных дозировках

на пластозластические и упругопрочностные показатели эластомерных композиций, предназначенных для изготовления резинотехнических изделий.

Для оценки усиливающего действия УКК были изготовлены промышленные резиновые смеси на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНК) (табл. 1) с различной дозировкой УКК (табл. 2).

Таблица 1

**Рецептура эластомерных композиций
на основе БНК**

Наименование ингредиентов	Содержание ингредиентов, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука
БНКС-18 АМН	100,00
Сера	2,60
Ускорители вулканизации	2,45
Белила цинковые	5,00
Противостарители	2,00
Наполнитель	90,00
Пластификатор	35,00
Стеариновая кислота	1,00
Общее	238,05

Наполнение смесей осуществляли техническим углеродом марки N550 и УКК в разном соотношении (табл. 2).

Исследуемый УКК представляет собой смесь измельченного на роторно-ножевой мельнице рисового стебля и рисовой шелухи до фракции 5,0 мм. Высушенная композиция подвергалась процессу карбонизации в пиролизной печи без доступа кислорода при температуре 550–600°C. Далее полученный карбонизат измельчали до фракции ниже 25,0 мкм.

Таблица 2

**Соотношение наполнителей в исследуемой
резиновой смеси**

№ образца	Соотношение УКК / N550, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука
1	0 / 90
2	10 / 80
3	20 / 70
4	30 / 60
5	40 / 50
6	50 / 40
7	60 / 30
8	70 / 20
9	80 / 10
10	90 / 0

Полученный дисперсный материал – углерод-кремнистый композит – является готовым продуктом для использования в качестве наполнителя

для эластомерных композиций, а также в виде углеродного наполнителя для композиционных материалов и имеет химический состав, который определен рентгеноспектральным анализом (табл. 3) [17].

Таблица 3

Химический состав углерод-кремнистого композита

Химический состав	Содержание, %
Углерод	47,26
SiO ₂	50,38
Na ₂ O	0,04
MgO	0,16
Al ₂ O ₃	0,01
P ₂ O ₅	0,11
K ₂ O	1,72
CaO	0,28
TiO ₂	0,01
MnO	0,02
Fe ₂ O ₃	0,01

Как видно из таблицы, УКК содержит 47,26% углерода и 50,38% диоксида кремния, что позволяет вводить его для усиления эластомерных композиций в качестве гибридного наполнителя [18].

Определение пластоэластических свойств резиновых смесей проводилось на сдвиговом дисковом вискозиметре MV2000 в соответствии с ГОСТ 10722–76 [19], исследование кинетики вулканизации – на реометре ODR2000 согласно ГОСТ 12535–84 [20], определение упругопрочностных свойств при растяжении осуществлялось в соответствии с ГОСТ 270–75 [21], исследование на стойкость к старению при статической деформации сжатия выполнялось согласно ГОСТ 9.029–74 [22], определение твердости по Шору А проводилось в соответствии с ГОСТ 263–75 [23].

Показатель вязкости эластомерных композиций оказывает влияние на производительность технологического процесса, а также на качество готовой продукции. Определение вязкости по Муни является одним из наиболее распространенных способов исследования молекулярной структуры эластомерных композиций. На рис. 1 приведены результаты исследований по определению вязкости по Муни эластомерных композиций с различным содержанием УКК.

Исследование резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука показало, что введение в резиновую смесь УКК способствует снижению (16,5–21,2%) показателя вязкости по Муни эластомерных композиций по сравнению с резиновой смесью, наполненной техническим углеродом. Это связано с тем, что УКК имеет средний размер частиц больше,

чем технический углерод (6–10 мкм), за счет чего происходит снижение поверхности наполнителя, контактирующей с каучуком, и как следствие – более слабое взаимодействие с эластомерной матрицей [24]. В то же время введение УКК в резиновую смесь в дозировках от 10 до 90 мас. ч. незначительно изменяет вязкость по Муни. Выявленный характер изменения вязкости резиновой смеси может быть обусловлен увеличением содержания в объеме эластомерной композиции более полярного наполнителя, что обуславливает улучшение диспергирования наполнителя в каучуке, а также повышением взаимодействия с полимером [25].

Кроме того, неоднородная поверхность (шероховатость) УКК также может притягивать низкомолекулярные компоненты резиновой смеси, что может привести к изменению характера и интенсивности взаимодействия в системе эластомер – наполнитель [26].

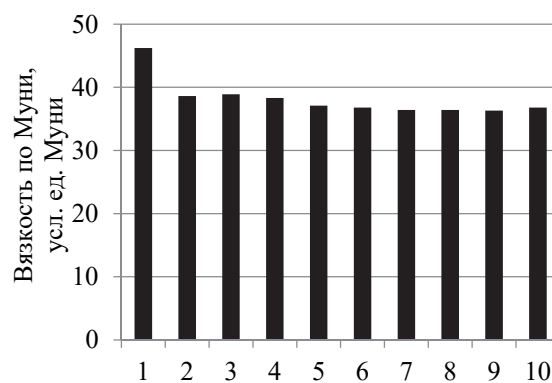


Рис. 1. Вязкость по Муни резиновых смесей, наполненных УКК / N550, с различной дозировкой исследуемого наполнителя (нумерация согласно табл. 2)

Вулканизация представляет собой процесс образования трехмерной пространственной сетки цепных макромолекул. При этом в полимерной матрице возникают химические связи между макромолекулами, обусловленные химической реакцией агента вулканизации или энергетического фактора. Процесс вулканизации приводит к образованию вулканизационных узлов (поперечных связей). Поперечные связи ограничивают перемещения макромолекул при механическом воздействии [27].

В табл. 4 представлены кинетические параметры процесса вулканизации промышленных эластомерных композиций на основе бутадиеннитрильного каучука с исследуемым наполнителем.

Из полученных данных видно, что введение в резиновую смесь УКК в различных дозировках приводит к снижению на 24,2–45,5%

минимального (M_L) крутящего момента с увеличением дозировки УКК по сравнению с композицией с техническим углеродом. Минимальный крутящий момент косвенно позволяет охарактеризовать вязкоупругие свойства резиновых смесей [28], что подтверждается полученными данными исследования показателя вязкости по Муни резиновых смесей. Максимальный крутящий момент (M_H) допускает оценку свойств вулканизатов, его увеличение или уменьшение свидетельствует об изменении структуры резин [29]. Введение в резиновые смеси исследуемого УКК вызывает снижение (13,4–34,4%) максимального крутящего момента по сравнению с резиновыми смесями, содержащими технический углерод.

Таблица 4

Кинетические параметры процесса вулканизации эластомерных композиций с разным наполнением УКК

Образец	M_L , дН·м	M_H , дН·м	t_{S2} , мин	R_v , дН·м/мин	ΔM , дН·м
1	6,6	38,9	1,7	26,9	32,3
2	5,0	33,7	2,2	21,0	28,7
3	4,9	33,4	2,2	18,8	28,5
4	4,6	32,4	2,3	17,3	27,4
5	4,2	30,8	2,3	13,4	26,5
6	4,1	30,2	2,3	12,1	25,9
7	4,0	29,6	2,3	11,3	25,6
8	3,9	27,5	2,2	11,0	23,6
9	3,8	26,6	2,3	10,9	22,6
10	3,6	25,5	2,4	9,9	21,9

Примечание. M_L – минимальный крутящий момент, дН·м; M_H – максимальный крутящий момент, дН·м; t_{S2} – время начала вулканизации, определяемое увеличением минимального крутящего момента на 2 дН·м, мин; R_v – показатель скорости вулканизации, дН·м/мин; ΔM – разность между максимальным и минимальным крутящими моментами, дН·м.

Следует отметить, что разница между максимальным и минимальным крутящими моментами (ΔM) характеризует плотность поперечного сшивания резин [25]. Эластомерные композиции, наполненные УКК, имеют меньшие значения данного показателя по сравнению с резиновой смесью содержащей технический углерод. Введение в резиновые смеси исследуемого УКК в соотношении 10 / 80, 20 / 70 – УКК / N550 приводит к снижению ΔM на 11,1–11,8%. При увеличении содержания УКК от 30 до 90 мас. ч. в резиновой смеси данный показатель уменьшается более значительно на 15,2–32,2%. Снижение ΔM , вероятно, связано с тем, что применение УКК в составе эластомерной композиции оказывает влияние на процесс формирования поперечных связей в резине.

Введение УКК в исследуемых дозировках приводит к повышению стойкости к преждевременной подвулканизации на 29,4–41,7% по сравнению с композицией, содержащей технический углерод, о чем свидетельствует показатель времени увеличения минимального крутящего момента на 2 единицы (t_{S2}).

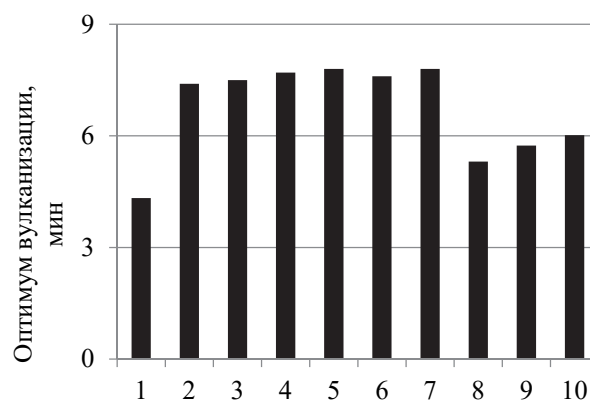


Рис. 2. Оптимальное время вулканизации резиновых смесей, наполненных УКК / N550, с различным наполнением

Определение оптимума вулканизации резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука при температуре 160°C показало, что замена N550 на УУК в дозировках от 10 до 60 мас. ч. приводит к увеличению на 70,1–75,5% времени достижения оптимума вулканизации (рис. 2) по сравнению с резиновой смесью, наполненной техническим углеродом. При этом оптимальное время вулканизации резиновой смеси при содержании УКК в дозировках от 10 до 60 мас. ч практически не изменяется. Это, вероятно, связано с тем, что УКК имеет более развитую поверхность, которая может адсорбировать компоненты вулканизирующей системы, тем самым замедляя процесс вулканизации [26]. Полученные данные свидетельствуют о том, что для ускорения процесса вулканизации необходима корректировка вулканизирующей системы.

В табл. 5 представлены результаты определения показателей пространственной сетки вулканизатов, наполненных N550 и УКК в различном соотношении на основе БНК.

Анализ данных показал, что введение УКК в дозировке до 50 мас. ч. приводит к незначительному снижению (на 3,2–4,5%) плотности поперечного сшивания резин по сравнению с композицией, содержащей N550. Дальнейшее увеличение содержания УКК в эластомерных композициях вызывает более существенное снижение плотности поперечного сшивания резин (на 8,1–15,34%). Уменьшение плотности поперечного сшивания резин при использовании в их составе УКК обусловлено влиянием исследуемого наполнителя на процесс взаимодействия сшивающего агента с

макромолекулами каучука.

Таблица 5

**Показатели пространственной сетки
промышленных резин на основе БНК**

Образец	M_c , кг/моль	$n \cdot 10^{-19}$, см ³	$\nu \cdot 10^4$, моль/см ³
1	5477,7	10,6	1,8
2	5658,6	10,2	1,7
3	5724,4	10,1	1,7
4	5730,1	10,1	1,7
5	5732,6	10,1	1,7
6	5725,3	10,1	1,7
7	5956,1	9,7	1,6
8	6786,4	8,5	1,4
9	6726,7	8,6	1,4
10	6470,4	8,9	1,4

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

В табл. 6 представлены упругопрочностные показатели резин, наполненных исследуемым УКК, такие как условная прочность резин при растяжении (f_p) и относительное удлинение при разрыве (ε_p) (табл.6).

Таблица 6

Физико-механические свойства исследуемых резин

Образец	f_p , МПа	ε_p , %
1	13,6	290
2	12,1	300
3	10,3	310
4	9,3	310
5	6,8	320
6	6,5	330
7	5,1	330
8	3,7	370
9	3,4	330
10	2,6	270

Результаты определения физико-механических характеристик резин на основе БНК с различным соотношением исследуемого УКК и технического углерода марки N550 показали, что введение в резиновую смесь исследуемого УКК и N550 в соотношении 10 / 80 и 20 / 70 позволяет получать вулканизаты с уровнем основных физико-механических показателей, соответствующих требованиям технических условий на промышленную резиновую смесь. В то же время при увеличении содержания УКК от 30 до 90 мас. ч. условная прочность при растяжении уменьшается на 31,6–80,1% по сравнению с композицией, наполненной техническим углеродом. Это свя-

зано с тем, что высокое содержание УКК приводит к неоднородности структуры, агломерации частиц наполнителя, тем самым создавая пустоты (очаги разрушения) и их дальнейший рост, вызывающий разрушение эластомерных композиций [26].

В табл. 7 представлены результаты исследований твердости резин на основе БНК, наполненных УКК.

Таблица 7

**Твердость промышленных резиновых смесей
на основе БНК**

Образец	Твердость по Шору А, усл. ед. Шор
1	63,7
2	60,1
3	60,3
4	58,9
5	58,4
6	57,7
7	57,0
8	55,5
9	53,9
10	51,1

Из представленных данных видно, что увеличение содержания УКК в эластомерных композициях выше 20 мас. ч. приводит к получению резин, характеризующихся меньшей (7,5–19,8%) твердостью по сравнению с композициями, наполненными техническим углеродом.

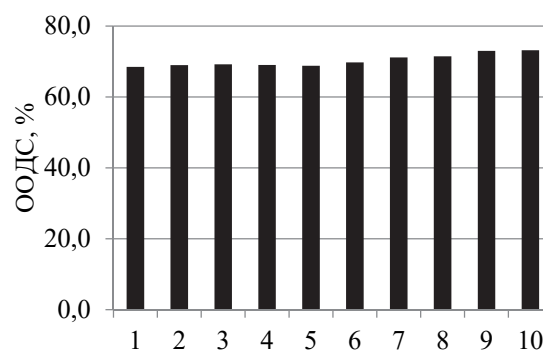


Рис. 3. Относительная остаточная деформация сжатия резин

Исследование влияния различного содержания УКК на показатель относительной остаточной деформации сжатия (рис. 3) резин (ООДС) по сравнению с эластомерными композициями, наполненными техническим углеродом, показал, что введение в резиновую смесь УКК и N550 в соотношении до 10 / 80–40 / 50 не изменяет данный показатель. По-

следующее увеличение содержания УКК приводит к незначительному повышению (3,9–6,9%) значения ООДС. Выявленный характер изменения ООДС исследуемых резин обусловлен различной природой поперечных связей и плотностью поперечного сшивания, образующихся при вулканизации в присутствии наполнителей.

Заключение. Замена полуактивного технического углерода марки N550 на более дешевый гибридный наполнитель – углерод-кремнистый

композит наиболее целесообразна в дозировках 10 и 20 мас. ч. Данная замена обеспечивает снижение вязкости по Муни резиновых смесей, что уменьшает энергозатраты при переработке эластомерных композиций. При этом получают вулканизаты с удовлетворительным комплексом физико-механических свойств. Замена технического углерода на более дешевый наполнитель растительного происхождения позволит снизить себестоимость готового изделия.

Список литературы

1. Enhanced interfacial interaction and excellent performance of silica/epoxy group-functionalized styrene-butadiene rubber (SBR) nanocomposites without any coupling agent / H. Qiao [et al.] // *Composites Part B: Engineering*. 2017. Vol. 114. P. 356–364.
2. A facile ball milling method to produce sustainable pyrolytic rice husk biofiller for reinforcement of rubber mechanical property / B. Xue [et al.] // *Industrial Crops and Products*. 2019. Vol. 141. 111791. DOI: org/10.1016/j.indcrop.2019.111791.
3. Song Y., Zeng L., Zheng Q. Understanding the reinforcement and dissipation of natural rubber compounds filled with hybrid filler composed of carbon black and silica // *Chinese Journal of Polymer Science*. Vol. 35, no. 11. P. 1436–1446. DOI: 10.1007/s10118-017-1987-5.
4. Tire tread compounds with reduced rolling resistance and improved wet grip / V. D. Velga [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. 2017. Vol. 134, no. 3. 45334.
5. Synergistic Effect of Carbon Black and Carbon–Silica Dual Phase Filler in Natural Rubber Matrix / X. Xiong [et al.] // *Polymer Composites*. 2014. Vol. 35, no. 8. P. 1466–1472.
6. Chemical and nanomechanical analysis of rice husk modified by ATRP-grafted oligomer / S. M. Morsi [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011. Vol. 360, no. 2. P. 377–385.
7. Shcherbakova T. P., Vaseneva I. N. A Biogenic Silica Synthesis Method // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2020. Vol. 54. P. 297–303.
8. Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Rice Husk Ash–Filled Natural Rubber Compounds / H. M. Da Costa [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. 2002. Vol. 83. P. 2331–2346. DOI: 10.1002/app.10125.
9. Rice Husk Ash Filled Natural Rubber. I. Overall Rate Constant Determination for the Vulcanization Process from Rheometric Data / H. M. Da Costa [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. 2003. Vol. 87. P. 1194–1203. DOI: 10.1002/app.11452.
10. Natural rubber compositions with the partial/total replacement of carbon black/naphthenic oil by renewable additives: Rice husk ash and cashew nut oil / S. Moresco [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. 2019. Vol. 137, no. 4. 48134. DOI: 10.1002/app.48314.
11. Green Tire Technology: Effect of Rice Husk Derived Nanocellulose (RHNC) in Replacing Carbon Black (CB) in Natural Rubber (NR) Compounding / M. Dominic [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. 2019. Vol. 230. 115620. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115620.
12. Rice Husk Ash Filled Natural Rubber. III. Role of Metal Oxides in Kinetics of Sulfur Vulcanization / H. M. Da Costa [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. 2003. Vol. 90. P. 1519–1531. DOI: 10.1002/APP.12684.
13. A review on recent advances in the comprehensive application of rice husk ash / L. Xinyu [et al.] // *Research on Chemical Intermediates*. 2015. Vol. 42, no. 2. P. 893–913. DOI: org/10.1007/s11164-015-2061-y.
14. Sae-oui P., Rakdee C., Thanmathorn P. Use of Rice Husk Ash as Filler in Natural Rubber Vulcanizates: In Comparison with Other Commercial Fillers // *Journal of Applied Polymer Science*. 2002. Vol. 83. P. 2485–2493. DOI: 10.1002/app.10249.
15. Rice Husk Ash as Raw Material for the Synthesis of Silicon and Potassium Slow-Release Fertilizer / A. A. França [et al.] // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2017. Vol. 28, no. 11. P. 2211–2217.
16. Comparison between rice husk ash grown in different regions for stabilizing fly ash from a solid waste incinerator / L. Benassi [et al.] // *Journal of Environmental Management*. 2015. Vol. 159. P. 128–134.
17. Углерод-кремнистый наполнитель для эластомерных композиций / В. В. Боброва [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2022. № 1 (253). С. 89–95.
18. Lui Z., Zhang Y. Enhanced mechanical and thermal properties of SBR composites by introducing graphene oxide nanosheets decorated with silica particles // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2017. Vol. 102. P. 236–242.

19. Метод определения вязкости и способности к преждевременной вулканизации: ГОСТ 10722–76. Введ. 01.07.77. М.: Изд-во стандартов, 1976. 9 с.
20. Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре: ГОСТ 12535–84. Введ. 06.02.1984. М.: Изд-во стандартов, 1985. 33 с.
21. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75. Введ. 01.01.1978. М.: Изд-во стандартов, 1975. 29 с.
22. Методы испытаний на стойкость к старению при статической деформации сжатия ГОСТ 9.029–74. Введ. 01.01.74. М.: Изд-во стандартов, 1982. 7 с.
23. Метод определения твердости по Шору А: ГОСТ 263–75. Введ. 21.01.1975. М.: Изд-во стандартов, 1989. 7 с.
24. Cataldo F. Evaluation of pyrolytic oil from scrap tires as plasticizer of rubber compounds // *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*. 2006. Vol. 22, no. 4. P. 243–252.
25. Гришин Б. С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития. Казань: КНИТУ, 2016. 420 с.
26. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Киров: ВятГУ; Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
27. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978. 287 с.
28. Овчаров В. И., Бурмистр М. В., Тютин В. А. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация. М.: Сант-ТМ, 2001. 400 с.
29. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.

References

1. Qiao H., Chao M., Hui D., Lui J., Zheng J., Lei W., Zhou X., Wang R., Zhang L. Enhanced interfacial interaction and excellent performance of silica/epoxy group-functionalized styrene-butadiene rubber (SBR) nanocomposites without any coupling agent. *Composites Part B: Engineering*, 2017, vol. 114, pp. 356–364.
2. Xue B., Wang X., Sui J., Xu D., Zhu Y., Liu X. A facile ball milling method to produce sustainable pyrolytic rice husk biofiller for reinforcement of rubber mechanical property. *Industrial Crops and Products*, 2019, vol. 141, 111791. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111791.
3. Song Y., Zeng L., Zheng Q. Understanding the reinforcement and dissipation of natural rubber compounds filled with hybrid filler composed of carbon black and silica. *Chinese Journal of Polymer Science*, vol. 35, no. 11, pp. 1436–1446. DOI: 10.1007/s10118-017-1987-5.
4. Velga V. D., Rossignol T. M., Crespo J. da S., Carli L. N. Tire tread compounds with reduced rolling resistance and improved wet grip. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, vol. 134, no. 39, 45334.
5. Xiong X., Wang J., Jia H., Ding L., Dai X., Fei X. Synergistic Effect of Carbon Black and Carbon–Silica Dual Phase Filler in Natural Rubber Matrix. *Polymer Composites*, 2014, vol. 35, no. 8, pp. 1466–1472.
6. Morsi S. M., Pakzad A., Amin A., Yassar R. S., Heiden P. A. Chemical and nanomechanical analysis of rice husk modified by ATRP-grafted oligomer. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, vol. 360, no. 2, pp. 377–385.
7. Shcherbakova T. P., Vaseneva I. N. A Biogenic Silica Synthesis Method. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2020, vol. 54, pp. 297–303.
8. Da Costa H. M., Visconte L. L. Y., Nunes R. C. R., Furtado C. R. G. Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Rice Husk Ash-Filled Natural Rubber Compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, vol. 83, pp. 2331–2346. DOI: 10.1002/app.10125.
9. Da Costa H. M., Visconte L. L. Y., Nunes R. C. R., Furtado C. R. G. Rice Husk Ash Filled Natural Rubber. I. Overall Rate Constant Determination for the Vulcanization Process from Rheometric Data. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, vol. 87, pp. 1194–1203. DOI: 10.1002/app.11452.
10. Moresco S., Scarton C. T., Giovanela M., Carli L. N., Bielinski D. M., Crespo J. S. Natural rubber compositions with the partial/total replacement of carbon black/naphthenic oil by renewable additives: Rice husk ash and cashew nut oil. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, vol. 137, no. 4, 48134. DOI: 10.1002/app.48314.
11. Dominic M., Joseph R., Sabura Begum P., Kanoth B. P., Chandra J., Thomas S. Green Tire Technology: Effect of Rice Husk Derived Nanocellulose (RHNC) in Replacing Carbon Black (CB) in Natural Rubber (NR) Compounding. *Carbohydrate Polymers*, 2019, vol. 230, 115620. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115620.
12. Da Costa H. M., Visconte L. L. Y., Nunes R. C. R., Furtado C. R. G. Rice Husk Ash Filled Natural

Rubber. III. Role of Metal Oxides in Kinetics of Sulfur Vulcanization. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, vol. 90, pp. 1519–1531. DOI: 10.1002/APP.12684.

13. Xinyu L., Xiaodong C., Liu Y., Hongzhuo C., Yumei T., Zichen W. A review on recent advances in the comprehensive application of rice husk ash. *Research on Chemical Intermediates*, 2015, vol. 42, no. 2, pp. 893–913. DOI: 10.1007/s11164-015-2061-y.

14. Sae-oui P., Rakdee C., Thanmathorn P. Use of Rice Husk Ash as Filler in Natural Rubber Vulcanizates: In Comparison with Other Commercial Fillers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, vol. 83, pp. 2485–2493. DOI: 10.1002/app.10249.

15. França A. A., Schultz J., Borges R., Wypych F., Mangrich A. S. Rice Husk Ash as Raw Material for the Synthesis of Silicon and Potassium Slow-Release Fertilizer. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2017, vol. 28, no. 11, pp. 2211–2217.

16. Benassi L., Bosio A., Dalipi R., Borgese L., Rodella N., Pasquali M., Depero L. E., Bergese P., Bontempi E. Comparison between rice husk ash grown in different regions for stabilizing fly ash from a solid waste incinerator. *Journal of Environmental Management*, 2015, vol. 159, pp. 128–134.

17. Bobrova V. V., Prokopchuk N. R., Efremov S. A., Nechipurenko S. V. Carbon-silicon filler for elastomer compositions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geocology, 2022, no. 1 (253), pp. 89–95 (In Russian).

18. Lui Z., Zhang Y. Enhanced mechanical and thermal properties of SBR composites by introducing graphene oxide nanosheets decorated with silica particles. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, vol. 102, pp. 236–242.

19. GOST 10722–76. Method for determining the viscosity and the ability to premature vulcanization / Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1976. 9 p. (In Russian).

20. GOST 12535–84. A mixture of rubber. Method for the determination of vulcanization characteristics vulcameter. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1985. 33 p. (In Russian).

21. GOST 270–75. Method for determining elastic-strength properties under tension. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1975. 29 p. (In Russian).

22. GOST 9.029–74. Test methods for aging resistance under static compression deformation. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1982. 7 p. (In Russian).

23. GOST 263–75. Shore A hardness determination method. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1989. 7 p. (In Russian).

24. Cataldo F. Evaluation of pyrolytic oil from scrap tires as plasticizer of rubber compounds. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, 2006, vol. 22, no. 4, pp. 243–252.

25. Grishin B. S. *Teoriya i praktika usileniya elastomerov. Sostoyaniye i napravleniya razvitiya* [Theory and practice of strengthening elastomers. State and directions of development]. Kazan', KNITU Rubl., 2016. 420 p. (In Russian).

26. Zhovner N. A., Chirkova N. V., Hlebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove elastomerov*. [Structure and properties of materials based on elastomers]. Kirov, VyatGU Publ.; Omsk, Filial RosZITLP Publ., 2003. 276 p. (In Russian).

27. Dontsov A. A. *Protsessy strukturirovaniya elastomerov* [Structuring processes for elastomers]. Moscow, Khimiya Rubl., 1978. 287 p. (In Russian).

28. Ovcharov V. I., Burmistr M. V., Tyutin V. A. *Svoystva rezinovykh smesey i rezin: otsenka, regulirovaniye, stabilizatsiya* [Properties of rubber compounds and rubbers: assessment, regulation, stabilization]. Moscow, Sant-TM Rubl., 2001. 400 p. (In Russian).

29. Averko-Antonovich I. Yu., Bikmullin R. T. *Metody issledovaniya struktury i svoystv polimerov* [Methods for studying the structure and properties of polymers]. Kazan', KGTU Rubl., 2002. 604 p. (In Russian).

Информация об авторах

Боброва Валерия Владимировна – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lerik_bobrik94@mail.ru

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

Ефремов Сергей Анатольевич – академик Казахтанской национальной академии естественных наук, доктор химических наук, профессор, зам еститель директора Центра физико-химических методов исследования и анализа. Казахский национальный университет имени Аль-Фараби (050040, г. Алматы, проспект Аль-Фараби, 71, Республика Казахстан). E-mail: efremsa@mail.ru

Нечипуренко Сергей Витальевич – ведущий научный сотрудник, кандидат технических наук, доцент, заведующий лаборатории композиционных материалов Центра физико-химических методов исследования и анализа. Казахский национальный университет имени Аль-Фараби (050040, г. Алматы, проспект Аль-Фараби, 71, Республика Казахстан). E-mail: nechipurenkos@mail.ru

Information about the authors

Bobrova Valeriya Vladimirovna – PhD student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lerik_bobrik94@mail.ru

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

Efremov Sergey Anatol'yevich – Academician of Kazakhstan National Academy of Natural Sciences, DSc (Chemistry), Professor, Deputy Director of the Center for Physico-Chemical Methods of Research and Analysis. Al-Farabi Kazakh National University (71, Al-Farabi Ave., 050040, Almaty, Republic of Kazakhstan). E-mail: efremsa@mail.ru

Nechipurenko Sergey Vital'yevich – leading researcher, PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Laboratories of Composite Materials of the Center of Physico-Chemical Methods of Research and Analysis. Al-Farabi Kazakh National (71, Al-Farabi Ave., 050040, Almaty, Republic of Kazakhstan). E-mail: nechipurenkos@mail.ru

Поступила 08.06.2022

УДК 544.77:546.62-31

М. А. Трубицын, Л. В. Фурда, Н. А. Воловичева, В. В. Лисняк
Белгородский государственный национальный
исследовательский университет (Российская Федерация)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕФЛОКУЛЯНТОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ α -ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Проведены сравнительные исследования эффективности различных коммерчески доступных полифосфатов и поликарбоксилатных эфиров, использованных в качестве дефлокулянтов водных суспензий реактивного глинозема. Тонкодисперсный α -оксид алюминия приготовлен сухим помолом кальцинированного глинозема. Полученный порошок имеет медианный диаметр частиц $D_{50} = 2,4$ мкм, $S_{уд}$ (БЭТ) = 1,4 м²/г. Дозировка поликарбоксилатных эфиров в суспензиях составляла 0,17 и 0,34 мас. %, а полифосфатов – 0,10 и 0,25 мас. % от массы порошка реактивного глинозема. Все дефлокулированные суспензии в диапазоне скоростей сдвига менее 20 с⁻¹ могут быть охарактеризованы как неньютоновские структурированные жидкости, имеющие определенный предел текучести τ_0 . При увеличении скорости сдвига выше 20 с⁻¹ значения кажущейся вязкости всех исследованных суспензий существенно уменьшаются, а зависимости $\tau = f(\dot{\gamma})$ становятся прямолинейными. Измеренные кривые течения $\tau = f(\dot{\gamma})$ удовлетворительно аппроксимировались моделью Кэссона. Рассчитанные значения предела текучести τ_0 позволили дать сравнительную оценку степени флокуляции суспензий с добавками различных дисперсантов.

Количество затворяемой воды в значительной мере оказывает воздействие на текучесть суспензий реактивного глинозема. Для образца, дефлокулированного добавкой на основе поликарбоксилатного эфира Синтефлору ДМ50 0,17 мас. %, уменьшение содержания твердой фазы от 84 до 78% повышает текучесть суспензии примерно в 4 раза.

Ключевые слова: α -оксид алюминия, суспензии, текучесть, реология, дефлокулянты.

Для цитирования: Трубицын М. А., Фурда Л. В., Воловичева Н. А., Лисняк В. В. Исследование влияния дефлокулянтов на реологическое поведение суспензий α -оксида алюминия // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 165–174.

M. A. Trubitsyn, L. V. Furda, N. A. Volovicheva, V. V. Lisnyak
Belgorod National Research University (Russian Federation)

STUDE OF EFFECT OF DEFLOCCULANTS ON THE RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF α -ALUMINA SUSPENSIONS

Comparative studies have been carried out on the effectiveness of various commercially available polyphosphates and polycarboxylate esters used as deflocculants in aqueous suspensions of reactive alumina. Finely dispersed alpha-alumina is prepared by dry grinding of calcined alumina. The resulting powder has a median particle diameter of $D_{50} = 2.4$ microns, S (BET) = 1.4 m²/g. The dosage of polycarboxylate esters in suspensions was 0.17 and 0.34 wt.%, and polyphosphates – 0.10 and 0.25 wt.% by weight of reactive alumina powder. All deflocculated suspensions in the shear rate range of less than 20 s⁻¹ can be characterized as non-Newtonian structured liquids having a certain yield strength of τ_0 . With an increase in the shear rate above 20 s⁻¹, the values of the apparent viscosity of all the suspensions studied decrease significantly, and the dependences of $\tau = f(\dot{\gamma})$ become rectilinear. The measured flow curves $\tau = f(\dot{\gamma})$ were satisfactorily approximated by the Casson model. The calculated values of the yield strength τ_0 allowed us to give a comparative assessment of the degree of flocculation of suspensions with additives of various dispersants. The amount of shut-in water significantly affects the fluidity of reactive alumina suspensions. For a sample deflocculated with an additive based on polycarboxylate ether Sinteflour DM50 0.17 wt.%, a decrease in the solid phase content from 84 to 78% increases the fluidity of the suspension by about 4 times.

Key words: α -aluminum oxide, suspensions, flowability, rheology, deflocculants.

For citation: Trubitsyn M. A., Furda L. V., Volovicheva N. A., Lisnyak V. V. Study of effect of deflocculants on the reological behavior of α -alumina suspensions. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 165–174 (In Russian).

Введение. Известно, что в отличие от других кристаллических модификаций оксида алюминия, наиболее термодинамически стабильной является α - Al_2O_3 . Благодаря своим превосходным физико-механическим свойствам и биосовместимости α -оксид алюминия широко используется для получения имплантатов, а также высококачественной оптической керамики, монокристаллического алюмоиттриевого граната и лейкосапфира. Последний служит исходным материалом при производстве подложек микросхем, светодиодов и др. Оксид алюминия высокой чистоты используется в производстве износостойких стекол для авиа- и ракетостроения, изготовления химически- и температуростойких конструкционных элементов [1, 2].

Важной областью применения α -глинозема является производство технической и специальной корундовой керамики. Снижение температуры спекания может быть достигнуто двумя основными подходами. Первый связан с применением модифицирующих добавок разного типа и эвтектидных смесей. Вторым перспективным подходом является использование тонкодисперсных и ультрадисперсных порошков α - Al_2O_3 , которые в общепринятой терминологии называют реактивными глиноземами (reactive alumina) [3, 4].

Такие материалы диспергированы до размера первичных кристаллов (0,5–2,0 мкм), а значительная доля частиц (20–50%) имеет размер менее 1 мкм. Структурная и поверхностная активность реактивных глиноземов определяется дефектностью кристаллического строения, размером и формой частиц, что обуславливает уменьшение энергии активации спекания [5, 6]. Как следствие, такие порошки легко спекаются до максимальной плотности при температурах на 100–200°C ниже, чем грубодисперсные. Субмикронные активированные глиноземистые порошки обеспечивают необходимую совокупность технологических и физико-механических свойств разных видов плотной корундовой керамики [7–9].

При массовом выпуске корундовой керамики наиболее часто применяют литье под давлением из пластифицированного парафином шликера; прессование порошкообразных масс в разных вариантах [10]. С учетом разнообразия, сложности форм и размеров корундовых изделий наиболее рациональной технологией их изготовления является шликерное литье в гипсовые формы [8]. Свойства изделий, получаемых данным методом, зависят от размера частиц глиноземистых порошков и их содержания в суспензии. Как правило, наличие более мелких частиц и более высокая концентрация суспензии в конечном итоге приводят к улучшению свойств изделия. Литейный

шликер должен обладать хорошей и практически постоянной текучестью, сохранять седиментационную и агрегатную устойчивость. Однако высокие концентрации суспензии и наличие субмикронных частиц обуславливают усиление взаимодействия между частицами, что значительно увеличивает вязкость и затрудняет литье суспензии в гипсовую форму [11–13]. Если шликер не обладает седиментационной устойчивостью, то его частицы под действием гравитационных сил осаждаются. Это может стать причиной появления разнотолщинности отливок по высоте и возникновения неоднородности по гранулометрическому составу [8].

Получение суспензии со стабильными реотехнологическими свойствами, не содержащими агломератов, является одним из основных требований при шликерном литье. Важный фактор, обеспечивающий достижение хороших характеристик литьевых шликеров, – использование дефлокулянтов. Как следствие, многие работы направлены на изучение влияния различных видов и количеств диспергирующих добавок на реотехнологические свойства водных суспензий, а также характеристики изделий корундовой керамики [14, 15].

В технологии приготовления корундовых шликеров применяют достаточно широкий спектр различных диспергаторов. Известно использование в качестве дефлокулянтов растворов аммонийных солей полиметакриловой [16, 17] и полиакриловой кислот [14, 15, 18], акрилового сополимера (марка Displex A40) полиметакриловой кислоты [19], смеси гуммиарабика и натрия карбоксиметилцеллюлозы [20].

Так, в работе [16] изучено реологическое поведение водных суспензий мелкозернистого ($D_{50} = 0,2$ мкм) оксида алюминия при различном содержании твердого вещества с добавкой 0,26 мас. % полиметакрилата аммония для обеспечения устойчивого состояния дисперсии. Установлено, что максимальная доля упаковки составляет 40 об. %, а это соответствует коллоидной стабильности суспензии.

Известно использование в качестве диспергаторов водных растворов полиметакрилата аммония (Darvan C-N), динатриевой соли 4,5-дигидрокси-1,3-бензолдисульфоновой кислоты (Tigon) и лимонной кислоты. Количество диспергаторов варьировали в пределах 0,10–1,25 мас. %. Суспензии демонстрируют псевдопластическое поведение. Наилучший эффект показала добавка Tigon, так как для стабилизации 70 мас. % суспензии Al_2O_3 требовалось всего 0,1 мас. %. Авторы отмечают, что лимонную кислоту также возможно использовать в качестве коммерческого диспергатора, так как она способна хорошо стабилизировать выбранную систему и является более доступной и

экологичной по сравнению с изученными дефлокулянтами [17].

Tomasika P. и др. изучали дефлокуляцию коммерческого α -оксида алюминия (удельная поверхность $8,5 \text{ м}^2/\text{г}$, средний размер частиц $0,4 \text{ мкм}$) с помощью ряда органических соединений: хлорид тетраалкиламмония и его гидроксид, метиленовый синий и фенолы, моно- и поликарбоновые кислоты, флуоресцеин натрия, гидроксиды тетраалкиламмония, малахитовый зеленый и мальтодекстрин. Показано, что в случае недиссоциирующих макромолекул электростатические взаимодействия между частицами минимальны, а сорбция является основным фактором, влияющим на реологию [21].

Также известно использование полифосфатных дефлокулянтов в качестве разжижающих добавок суспензий глинозема [22]. Однако данных по применению диспергирующих агентов на основе поликарбоксилатных эфиров (ПКЭ) практически не имеется [23].

Установлено, что ПКЭ имеют гребенчатую структуру и состоят из основной поликарбоксильной цепи, а также боковых полиэфирных цепочек. Наличие ионного заряда основной цепи необходимо для адсорбции поликарбоксилата на поверхности минеральных частиц и создания электростатического эффекта, а боковые цепочки макромолекулы полимера обеспечивают стерический эффект диспергирования [23]. Эффективность дисперсантов на основе ПКЭ зависит от плотности заряда основной цепи, а также от химической структуры, длины и количества боковых цепочек [24].

В настоящей работе проведены сравнительные исследования эффективности различных дефлокулянтов на реологические свойства водных суспензий реактивного α -глинозема.

Основная часть. Тонкодисперсный реактивный глинозем (далее РГ) для данной работы был приготовлен сухим помолом кальциниро-

ванного глинозема по технологии, приведенной в статье [25]. Информация о физико-химических свойствах исходных материалов представлена в табл. 1 и 2.

В качестве коммерческих дисперсантов использовали два вида полифосфатов – триполифосфат натрия (ТПФ) и гексаметафосфат натрия (ГМФ), а также три вида добавок на основе поликарбоксилатных эфиров (ПКЭ) – Peramin AL200 и Peramin AL300 (Kerneos, Франция), Синтефлюу ДМ50 (далее по тексту ДМ50) (Синтез ОКА, Россия).

Суспензии РГ готовили следующим образом. Навески порошков, рассчитанные с учетом получения объема суспензии не менее 150 см^3 , переносили в пластиковый стакан и перемешивали в течение 1 мин. Далее добавляли требуемое количество дистиллированной воды с растворенным дефлокулянтом и перемешивали при помощи ручного миксера 3 мин до получения гомогенной суспензии.

В настоящей работе дозировка ПКЭ составляла $0,17$ и $0,34 \text{ мас. \%}$, а полифосфатов – $0,10$ и $0,25 \text{ мас. \%}$ от массы порошка РГ. Дефлокулянты Peramin AL200 и Peramin AL300 всегда добавляли в соотношении $1 : 1$ (далее по тексту – Peramin). В случае полифосфатных дефлокулянтов всегда добавляли $0,1 \text{ мас. \%}$ лимонной кислоты.

Реологическое поведение водных суспензий изучали при помощи ротационного вискозиметра Visco Star plus (Fungilab, Испания) в диапазоне скоростей сдвига от 5 до 100 с^{-1} .

Текучесть суспензий РГ оценивали посредством определения времени истечения 100 мл суспензии на вискозиметре Энглера с выходным отверстием $5,4 \text{ мм}$. Перед испытанием суспензию перемешивали стеклянной палочкой, переливали в сосуд вискозиметра и выдерживали в состоянии покоя в течение 30 с .

Таблица 1

Химический состав применяемых материалов

Материалы	Массовая доля, %						
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	TiO_2	Na_2O	Другие
Кальцинированный глинозем	87,42	6,94	1,67	1,20	2,00	0,12	0,65
РГ	99,68	0,02	0,03	0,02	–	0,12	0,13

Таблица 2

Физические характеристики реактивного глинозема

Материалы	Гранулометрический состав					Фазовый состав
	D_{90} , мкм	D_{50} , мкм	D_{20} , мкм	$< 1 \text{ мкм}$, %	$S_{уд}$ (БЭТ), $\text{м}^2/\text{г}$	
РГ	8,3	2,4	0,9	22,5	1,4	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

После этого открывали выпускное отверстие и по секундомеру фиксировали время истечения 100 мл суспензии – F_0 . Выполняли не менее трех параллельных измерений. Аналогичные испытания проводили для суспензии после выдержки в вискозиметре в течение 30 мин и определяли вторую текучесть F_{30} . Индекс загустеваемости (K_3) рассчитывали по формуле:

$$K_3 = \frac{F_{30}}{F_0}.$$

На первом этапе проведена оценка влияния различных дефлокулянтов на текучесть водных суспензий реактивного глинозема с содержанием твердого вещества 80 мас. %. Результаты исследований текучести суспензий РГ в присутствии дефлокулянтов представлены на рис. 1, а.

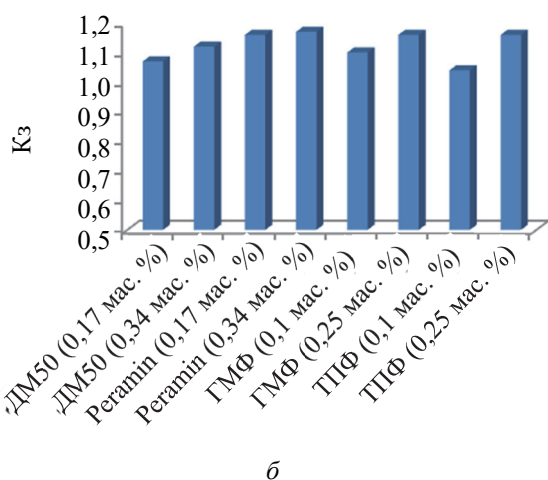
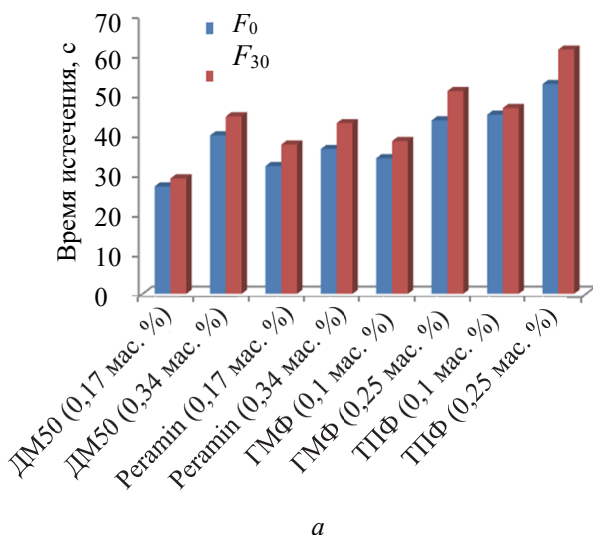


Рис. 1. Влияние различных дефлокулянтов на текучесть (а) и коэффициент загустеваемости (б) водных суспензий реактивного глинозема (содержание твердого вещества 80 мас. %)

В качестве эталона принята текучесть суспензии РГ без дефлокулянта, для которой значения F_0 и F_{30} равны соответственно 211,9 с и 377,8 с ($K_3 = 1,78$). Введение добавок полифосфатных и поликарбоксилатных дефлокулянтов улучшает текучесть суспензий РГ в 4–8 раз.

Из полифосфатных дефлокулянтов наибольший эффект проявляет ГМФ. Следует отметить, что для ГМФ и ТПФ увеличение количества вводимых добавок не оказывает заметного воздействия на текучесть образцов. Так, для ГМФ с концентрацией 0,10 и 0,25 мас. % показатель F_0 имеет значения 34 и 44 с соответственно.

В целом добавки поликарбоксилатных эфиров показали большую эффективность по сравнению с полифосфатами. Максимальный и сопоставимый эффект улучшения текучести был достигнут при использовании ПКЭ ДМ50 и Peramin с концентрацией 0,17 мас. % – 27 с и 32 с соответственно. Следует отметить близость к единице значений K_3 для всех испытанных видов дефлокулянтов (рис. 1, б). Это свидетельствует о реологической стабилизации водных суспензий РГ в течение 30 мин экспозиции.

На следующем этапе работы оценивалось реологическое поведение водных суспензий реактивного глинозема. Реологические кривые зависимостей $\eta = f(\dot{\gamma})$ и $\tau = f(\dot{\gamma})$, отражающие влияние дефлокулянтов ГМФ, ТПФ, Peramin и ДМ 50, представлены на рис. 2.

Согласно данным рис. 2, все дефлокулированные суспензии по своему реологическому поведению являются неньютоновскими жидкостями и проявляют псевдопластический тип течения. Максимальные значения кажущейся вязкости (η) зафиксированы в интервале низких значений скоростей сдвига $5\text{--}10\text{ с}^{-1}$. При $\dot{\gamma} = 5\text{ с}^{-1}$ величина η находится в диапазоне $520\text{--}1170\text{ мПа}\cdot\text{с}$ и $185\text{--}360\text{ мПа}\cdot\text{с}$ для образцов с добавками полифосфатов и ПКЭ соответственно. Полученные реологические кривые $\eta = f(\dot{\gamma})$ и минимальные значения вязкости суспензий РГ при оптимальной концентрации ТПФ и ГМФ 0,1 мас. % хорошо согласуются с данными работы [26]. Увеличение концентрации всех видов дефлокулянтов, как правило, приводит к возрастанию вязкости.

При увеличении скорости сдвига выше 20 с^{-1} значения кажущейся вязкости всех исследованных суспензий существенно уменьшаются, а зависимости $\tau = f(\dot{\gamma})$ становятся прямолинейными. При скорости сдвига 100 с^{-1} значения μ дефлокулированных суспензий реактивного глинозема находятся в диапазоне $90\text{--}130\text{ мПа}\cdot\text{с}$.

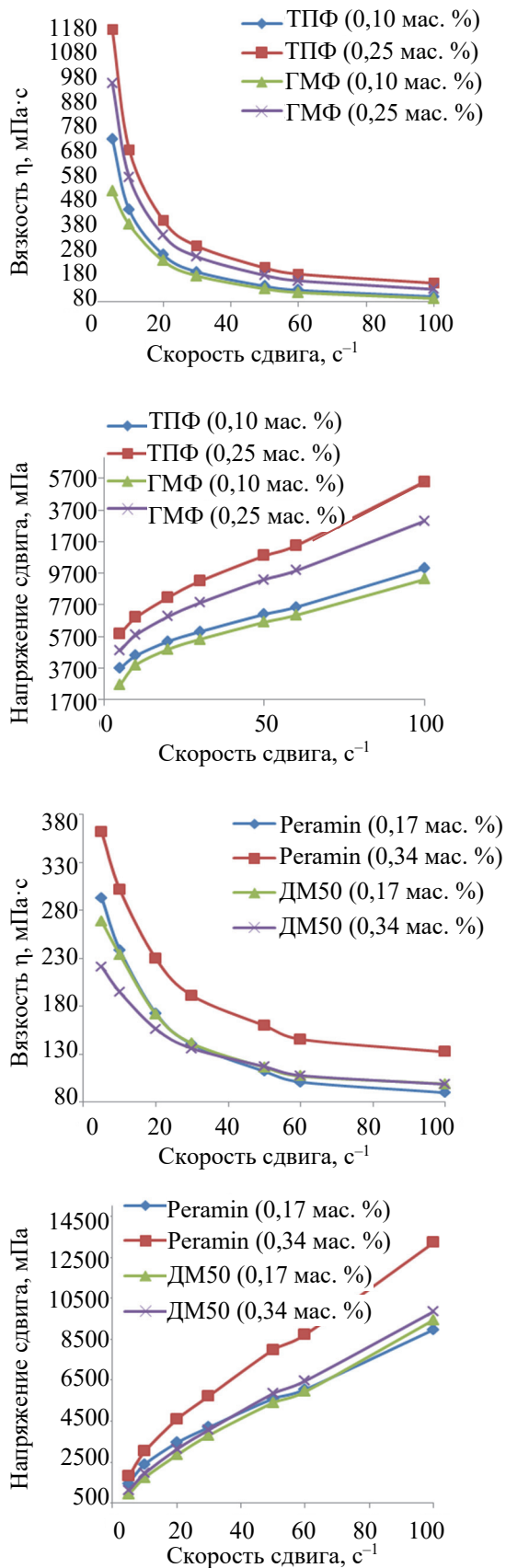


Рис. 2. Влияние исследуемых дефлокулянтов на реологическое поведение суспензий реактивного глинозема

На наш взгляд, эффективность дефлокулирующего действия различного типа диспергирующих агентов лучше всего оценивать по величине значения предела текучести τ_0 как параметра, характеризующего степень флокуляции глиноземистых суспензий в состоянии покоя. Для изучаемых суспензий величина τ_0 наиболее корректно рассчитывается с применением модели Кэссона [18, 19]. Уравнение модели Кэссона имеет вид

$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + (\eta_p \gamma)^{1/2},$$

где τ – напряжение сдвига; γ – скорость сдвига; τ_0 – предел текучести; η_p – пластическая вязкость в диапазоне высоких скоростей сдвига.

Экспериментальные кривые зависимостей $\tau = f(\gamma)$, представленные на рис. 2, были обработаны согласно модели Кэссона, достоверность аппроксимации $R^2 > 0,99$ (рис. 3).

Как следует из рис. 3, максимальные значения τ_0 отмечаются у суспензий реактивного глинозема, диспергированных при помощи полифосфатных добавок (2045–4000 мПа). При увеличении количества полифосфатов с 0,10 мас. % до 0,25 мас. % τ_0 возрастает примерно в 1,6 раза. Наименьший предел текучести из выбранных двух добавок полифосфатов наблюдается у ГМФ с концентрацией 0,1 мас. %.

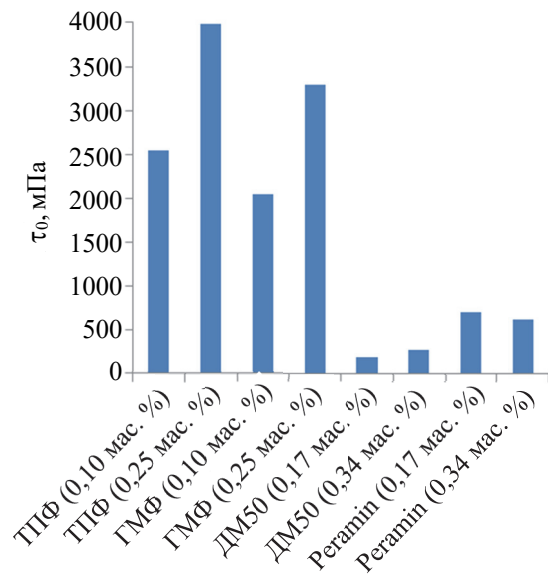


Рис. 3. Влияние содержания дефлокулянтов на τ_0 суспензий реактивного глинозема (содержание твердого вещества 80 мас. %)

Оценка реологических свойств суспензий РГ, дефлокулированных добавками поликарбонатных эфиров, показала высокую эффективность этого типа диспергирующих агентов. В случае добавок ПКЭ величина τ_0 в этих же суспензиях составляет 200–700 мПа (ДМ50 и Peramin

соответственно), что гораздо ниже, чем при использовании полифосфатов. При увеличении концентрации ДМ50 и $\text{Pegamin } \tau_0$ изменяется незначительно.

Таким образом, дисперсанты на основе поликарбоксилатных эфиров более эффективно понижают степень флокуляции суспензий РГ по сравнению с полифосфатами.

С учетом наилучшего дефлокулирующего действия добавки ДМ50 в количестве 0,17 мас. % на завершающем этапе было исследовано реологическое поведение суспензий реактивного глинозема с различным содержанием твердой фазы. Результаты представлены на рис. 4 и 5.

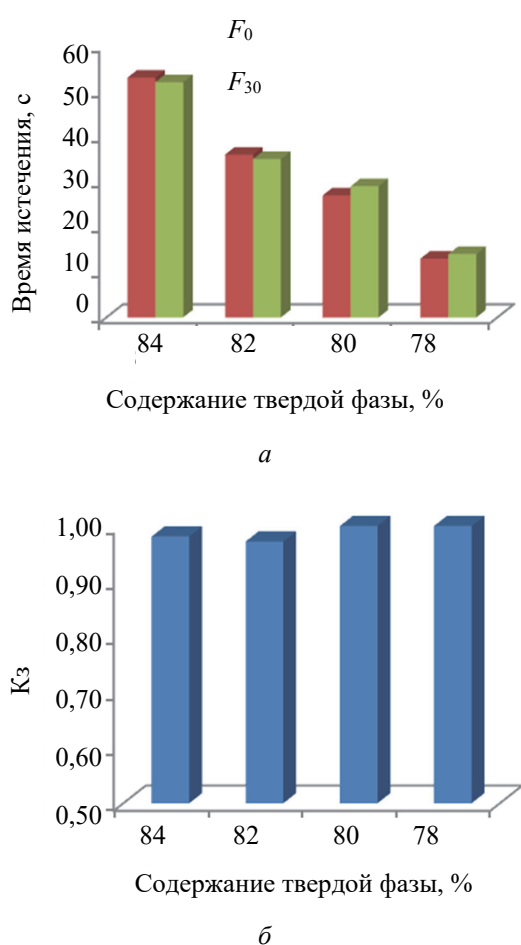


Рис. 4. Влияние содержания твердой фазы на текучесть водных суспензий РГ с добавкой ДМ50 0,17 мас. %:

a – текучесть; b – коэффициент загустеваемости

Количество воды в значительной мере оказывает воздействие на текучесть суспензий реактивного глинозема с добавкой ДМ 0,17 мас. % (рис. 4). Уменьшение содержания твердого вещества от 84 до 78 мас. % повышает текучесть примерно в 4 раза. Следует отметить, что индекс

загустеваемости варьируется в достаточно узком интервале близких к единице значений: 1,08–0,98 для всех исследуемых образцов.

Также изучалось реологическое поведение реактивного глинозема в интервале содержания твердого вещества 84–78 мас. % (рис. 5)

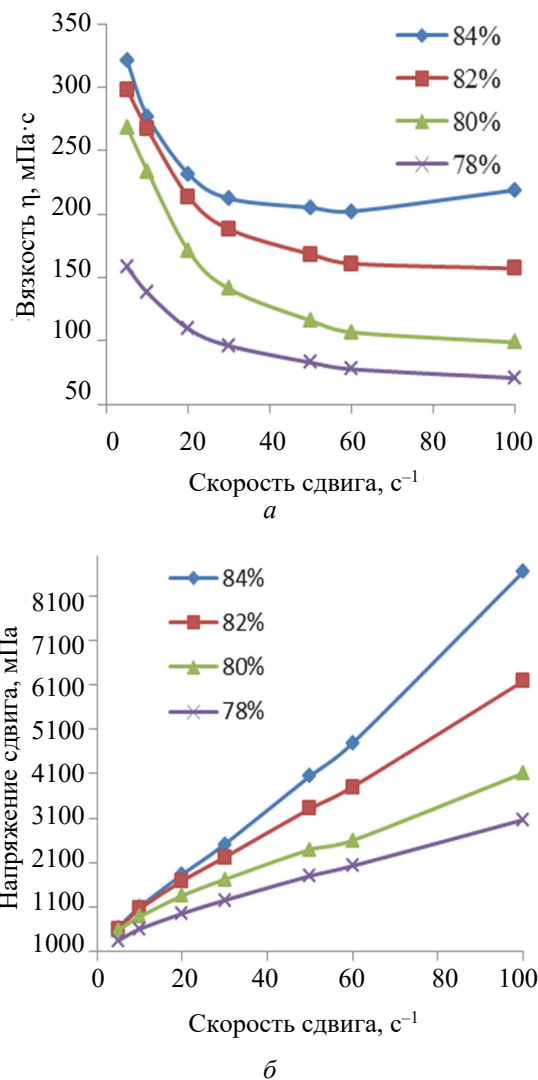


Рис. 5. Влияние содержания твердой фазы на реологическое поведение суспензий реактивного глинозема с добавкой ДМ50 0,17 мас. %

Исследуемые суспензии являются неньютоновскими жидкостями, в которых частицы твердой фазы, взаимодействуя между собой, образуют слабую твердую структуру. Разрушение этой структуры требует определенного количества напряжения и если это напряжение убрать, то частицы снова объединятся. С увеличением количества молекул воды в системе расстояние между частицами твердой фазы увеличивается, взаимодействие между ними становится меньше, и как следствие – система становится менее вязкой.

Для всех исследуемых образцов максимальные значения η фиксируются при значении скорости сдвига 5 с^{-1} и равны 321, 298, 268, 158 мПа·с для суспензий с содержанием твердой фазы 84, 82, 80 и 78 мас. % соответственно. Наблюдается уменьшение вязкости с увеличением влажности образцов. При скорости сдвига 20 с^{-1} и выше значения кажущейся вязкости всех исследованных суспензий существенно уменьшаются. При скорости сдвига 100 с^{-1} значения η дефлокулированных суспензий различной влажности находятся в диапазоне 70–218 мПа·с. Наблюдается прямолинейная зависимость $\tau = f(\dot{\gamma})$ для всех исследуемых образцов.

Заключение. Применение реологических методов позволило оценить влияние типа и концентрации коммерчески доступных полифосфатных и поликарбоксилатных добавок на эффективность дефлокуляции водных суспензий реактивного глинозема.

Все дефлокулированные суспензии в диапазоне скоростей сдвига менее 20 с^{-1} могут быть охарактеризованы как неньютоновские структурирован-

ные жидкости, имеющие определенный предел текучести τ_0 . При увеличении скорости сдвига выше 20 с^{-1} значения кажущейся вязкости всех исследованных суспензий существенно уменьшаются, а зависимости $\tau = f(\dot{\gamma})$ становятся прямолинейными. Измеренные кривые течения $\tau = f(\dot{\gamma})$ удовлетворительно аппроксимировались моделью Кэссона. Рассчитанные значения предела текучести τ_0 позволили дать сравнительную оценку степени флокуляции суспензий с добавками различных дисперсантов.

Количество затворяемой воды в значительной мере оказывает воздействие на текучесть суспензий реактивного глинозема. Для образца, дефлокулированного добавкой ДМ50 0,17 мас. %, уменьшение содержания твердой фазы от 84 до 78% повышает текучесть примерно в 4 раза.

Работа выполнена в НИУ БелГУ при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения от 14.12.2020 г. № 075-11-2020-038 согласно Постановлению Правительства Российской Федерации от 09.04.2010 г. № 218.

Список литературы

1. Penn S., Alford N. Ceramic dielectrics for microwave applications // Handbook of low and high dielectric constant materials and their applications. San Diego: Academic Press. 1999. Vol. 2. P. 493–532. DOI: 10.1016/B978-012513905-2/50024-8.
2. Абызов А. М. Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Часть 1. Свойства Al_2O_3 и промышленное производство дисперсного Al_2O_3 // Новые огнеупоры. 2019. № 1. С. 16–23.
3. Технология получения корундовой бронекерамики, модифицированной сложными добавками / П. М. Плетнев [и др.] // Известия Томского политехнического университета. 2015. Т. 326, № 3. С. 40–49.
4. Влияние содержания добавки в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--MnO}$ и температуры обжига на спекание композиционной керамики на основе электроплавленного корунда / А. Ч. Мое [и др.] // Новые огнеупоры. 2018. № 7. С. 20–23.
5. Effect of reactive alumina on the physico-mechanical properties of refractory castable / S. Ghose [et al.] // Transactions of the Indian Ceramic Society. 2013. Vol. 72, no. 2. P. 113–118. DOI: 10.1080/0371750X.2013.794024.
6. Hsu Y. F., Wang S. F., Cheng T. W. Effects of additives on the densification and microstructural evolution of fine $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder // Materials Science and Engineering. 2003. Vol. 362. P. 300–308. DOI: 10.1016/S0921-5093(03)00614-2.
7. Влияние вида глинозема на свойства шликеров и образцов особо плотной корундовой керамики / В. В. Мартыненко [и др.] // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІ вогнетривів ім А. С. Бережного». 2015. № 115. С. 46–55.
8. Кайнарский И. С., Дегтярева Э. В., Орлова И. Г. Корундовые огнеупоры и керамика. М.: Металлургия, 1981. 267 с.
9. Ultrafine wet grinding of corundum in the presence of triethanolamine / P. Bulejko [et al.] // Powder Technology. 2022. Vol. 395. P. 556–561. DOI: 10.1016/j.powtec.2021.09.079.
10. Балкевич В. Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.
11. Ramesh S., Siah L. F., Nor Azmah A. K. Sintering behaviour of slip-cast $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y-TZP}$ composites // Journal of Materials Science. 2000. Vol. 35. P. 5509–5515. DOI: 10.1023/A:1004837516291.
12. Die rheologischen Eigenschaften von wässrigen aluminiumoxid-suspensionen. Rheological properties of aqueous alumina suspensions / M. Majic Renjo // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. 2012. Vol. 43, no. 11. P. 979–983. DOI: 10.1002/mawe.201200844.
13. Tallon C., Limacher M., Franks G. V. Effect of particle size on the shaping of ceramics by slip casting // Journal of the European Ceramic Society. 2010. Vol. 30. P. 2819–2826. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.03.019.

14. Binner J. G. P., McDermott A. M. Rheological characterisation of ammonium polyacrylate dispersed, concentrated alumina suspensions // *Ceramics International*. 2006. Vol. 32. P. 803–810. DOI: 10.1016/j.ceramint.2005.06.004.
15. Karimian H., Babaluo A. A. Effect of polymeric binder and dispersant on the stability of colloidal alumina suspensions // *Iranian Polymer Journal*. 2006. Vol. 15. P. 879–889.
16. Rheophysical study of dispersed alumina suspensions / F. Boutenel [et al.] // *Powder Technology*. 2021. Vol. 393. P. 630–638. DOI: 10.1016/j.powtec.2021.08.016.
17. Stabilization of highly concentrated alumina suspensions by different dispersants / I. Sever [et al.] // *Transactions of Famena*. 2018. Vol. 42, no. 3. P. 61–70. DOI: 10.21278/TOF.42304.
18. Effects of sintering additives on dispersion properties of Al_2O_3 slurry containing polyacrylic acid dispersant / H. Ohtsuka [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. 2011. Vol. 31. P. 517–522. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.11.001.
19. Исследование реологических свойств глиноземистых шликеров, содержащих новые диспергирующую и упрочняющую добавки / В. В. Мартыненко [и др.] // *Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІ вогнетривів імя А. С. Бережного»*. 2016. № 116. С. 98–109.
20. Spataru M., Muntean M., Dumitrescu O. Stabilization of aqueous suspensions prepared from alumina and zircon powders. Volume: global roadmap for ceramics, ICC2 Proceedings. 2nd International congress on ceramics. Verona, Italy, 2008.
21. The role of organic dispersants in aqueous alumina suspensions / P. Tomasika [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. 2003. Vol. 23. P. 913–919. DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00204-2.
22. Chou K., Lee L. Effect of dispersants on the rheological properties and slip casting of concentrated alumina slurry // *Journal of the American Ceramic Society*. 1989. Vol. 72, no. 9. P. 1622–1627. DOI: 10.1111/J.1151-2916.1989.TB06293.X.
23. Seyerl J. V. Use of polycarboxylate ethers to improve workability of castables // *Materials Science*. 2007. Vol. 9. P. 46–49.
24. Study on dispersion, adsorption and flow retaining behaviors of cement mortars with Tpeg-type polyether kind polycarboxylate superplasticizers / Y. Li [et al.] // *Construction and Building Materials*. 2014. Vol. 64. P. 324–332. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.050.
25. Исследование влияния технологических параметров на гранулометрические характеристики субмикронного оксида алюминия в α -форме / М. А. Трубицын [и др.] // *Вестник БГТУ имени В. Г. Шухова*. 2021. Т. 6, № 12. С. 84–97. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-6-12-84-97.
26. Piani I., Papo A. Sodium tripolyphosphate and polyphosphate as dispersing agents for alumina suspensions: rheological characterization // *Journal of Engineering*. 2013. Vol. 2013. P. 1–4. DOI: 10.1155/2013/930832.

References

1. Penn S., Alford N. Ceramic dielectrics for microwave applications. *Handbook of low and high dielectric constant materials and their applications*. San Diego: Academic Press, 1999, vol. 2, pp. 493–532. DOI: 10.1016/B978-012513905-2/50024-8.
2. Abyzov A. M. Aluminum oxide and aluminum oxide ceramics (Review). Part 1. Properties of Al_2O_3 and industrial production of dispersed Al_2O_3 . *Novyye ognepory* [New refractories], 2019, no. 1, pp. 16–23 (In Russian).
3. Pletnev P. M., Nepochatov Y. K., Malikova E. V., Bogayev A. A. Technology for obtaining corundum armor ceramics modified with complex additives. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [Proceedings of Tomsk Polytechnic University], 2015, vol. 326, no. 3, pp. 40–49 (In Russian).
4. Aung Chzho Moye, Lukin E. S., Popova N. A., Provotorov D. A. The effect of the additive content in the Al_2O_3 – MgO – MnO system and the firing temperature on the sintering of composite ceramics based on electrofused corundum. *Novyye ognepory* [New refractories], 2018, no. 7, pp. 20–23 (In Russian).
5. Ghose S., Saigal C., Maldhure A., Das S. K. Effect of reactive alumina on the physico-mechanical properties of refractory castable. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 2013, vol. 72, no. 2, pp. 113–118. DOI: 10.1080/0371750X.2013.794024.
6. Hsu Y. F., Wang S. F., Cheng T. W. Effects of additives on the densification and microstructural evolution of fine θ - Al_2O_3 powder. *Materials Science and Engineering*, 2003, vol. 362, pp. 300–308. DOI: 10.1016/S0921-5093(03)00614-2.
7. Martynenko V. V., Primachenko V. V., Krivoruchko P. P., Mishneva YU. E., Kushchenko K. I., Krakhmal' Y. A., Sinyukova E. I., Karyakina E. L. Influence of the type of alumina on the properties of slips and samples of particularly dense corundum ceramics. *Sbornik nauchnykh trudov PAO "UkrNII ogneporov"*

imeni A. S. Berezhnogo” [Collection of scientific papers of PJSC “UkrNII refractories named after A. S. Berezhny”], 2015, no. 115, pp. 46–55 (In Russian).

8. Kaynarskiy I. S., Degtyareva E. V., Orlova I. G. *Korundovyye ogneupory i keramika* [Corundum refractories and ceramics]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1981. 267 p. (In Russian).

9. Bulejko P., Sulekova N., Vlasak J., Tuunila R., Kinnarinen T., Sverak T. Ultrafine wet grinding of corundum in the presence of triethanolamine. *Powder Technology*, 2022, vol. 395, pp. 556–561. DOI: 10.1016/j.powtec.2021.09.079.

10. Balkevich V. L. *Tekhnicheskaya keramika* [Technical ceramics]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1984. 256 p. (In Russian).

11. Ramesh S., Siah L. F., Nor Azmah A. K. Sintering behaviour of slip-cast Al₂O₃-Y-TZP composites. *Journal of Materials Science*, 2000, vol. 35, pp. 5509–5515. DOI: 10.1023/A:1004837516291.

12. Majic Renjo M., Lalic M., Curkovic L., Matijasic G. Die rheologischen Eigenschaften von wässrigen aluminiumoxid-suspensionen. Rheological properties of aqueous alumina suspensions. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2012, vol. 43, no. 11, pp. 979–983. DOI: 10.1002/mawe.201200844.

13. Tallon C., Limacher M., Franks G.V. Effect of particle size on the shaping of ceramics by slip casting. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, vol. 30, pp. 2819–2826. DOI: 10.1016/j.jeurceram-soc.2010.03.019.

14. Binner J. G. P., McDermott A. M. Rheological characterisation of ammonium polyacrylate dispersed, concentrated alumina suspensions. *Ceramics International*, 2006, vol. 32, pp. 803–810. DOI: 10.1016/j.ceramint.2005.06.004.

15. Karimian H., Babaluo A. A. Effect of polymeric binder and dispersant on the stability of colloidal alumina suspensions. *Iranian Polymer Journal*, 2006, vol. 15, pp. 879–889.

16. Boutenel F., Dusserre G., Aimableb A., Chartier T., Cutard T. Rheophysical study of dispersed alumina suspensions. *Powder Technology*, 2021, vol. 393, pp. 630–638. DOI: 10.1016/j.powtec.2021.08.016.

17. Sever I., Zmak I., Curkovic L., Svageljstr Z. Stabilization of highly concentrated alumina suspensions by different dispersants. *Transactions of Famena*, 2018, vol. 42 no. 3, pp. 61–70. DOI: 10.21278/TOF.42304.

18. Ohtsuka H., Mizutani H., Satoshi I., Asai K., Kiguchi T., Satone H., Mori T., Tsubaki J. Effects of sintering additives on dispersion properties of Al₂O₃ slurry containing polyacrylic acid dispersant. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, vol. 31, pp. 517–522. DOI: 10.1016/j.jeurceram-soc.2010.11.001.

19. Martynenko V. V., Primachenko V. V., Mishneva Y. E., Kushchenko K. I., Krakhmal’ Y. A., Karyakina E. L. Study of rheological properties of alumina slips containing new dispersing and strengthening additives. *Sbornik nauchnykh trudov PAO “UkrNII ogneuporov imeni A. S. Berezhnogo”* [Collection of scientific papers of PJSC “UkrNII refractories named after A. S. Berezhny”], 2016, no. 116, pp. 98–109 (In Russian).

20. Spataru M., Muntean M., Dumitrescu O. Stabilization of aqueous suspensions prepared from alumina and zircon powders. Volume: global roadmap for ceramics, ICC2 Proceedings. *2nd International congress on ceramics*. Verona, Italy, 2008.

21. Tomasika P., Schillingb C. H., Jankowiack R., Kim J. The role of organic dispersants in aqueous alumina suspensions. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, vol. 23, pp. 913–919. DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00204-2.

22. Chou K., Lee L. Effect of dispersants on the rheological properties and slip casting of concentrated alumina slurry. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, vol. 72, no. 9, pp. 1622–1627. DOI: 10.1111/J.1151-2916.1989.TB06293.X

23. Seyerl J. V. Use of polycarboxylate ethers to improve workability of castables. *Materials Science*, 2007, vol. 9, pp. 46–49.

24. Li Y., Yang C., Zhang Y., Zheng J., Guo H., Lu M. Study on dispersion, adsorption and flow retaining behaviors of cement mortars with Tpeg-type polyether kind polycarboxylate superplasticizers. *Construction and Building Materials*, 2014, vol. 64, pp. 324–332. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.050.

25. Trubitsyn M. A., Volovicheva N. A., Furda L. V., Skrypnikov N. S. Study of the effect of technological parameters on the granulometric characteristics of submicron aluminum oxide in α -form. *Vestnik BGTU imeni V. G. Shukhova* [Bulletin of BSTU named after V. G. Shukhov], 2021, vol. 6, no. 12, pp. 84–97. DOI: 0.34031/2071-7318-2021-6-12-84-97 (In Russian).

26. Piani I., Papo A. Sodium tripolyphosphate and polyphosphate as dispersing agents for alumina suspensions: rheological characterization. *Journal of Engineering*, 2013, vol. 2013, pp. 1–4. DOI: 10.1155/2013/930832.

Информация об авторах

Трубицын Михаил Александрович – кандидат технических наук, профессор кафедры общей химии Института фармации, химии и биологии. Белгородский государственный национальный исследовательский университет (308015, г. Белгород, ул. Победы, 85, Российская Федерация). E-mail: troubitsin@bsu.edu.ru.

Фурда Любовь Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии Института фармации, химии и биологии. Белгородский государственный национальный исследовательский университет (308015, г. Белгород, ул. Победы, 85, Российская Федерация). E-mail: furda@bsu.edu.ru.

Воловичева Наталья Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры общей химии Института фармации, химии и биологии. Белгородский государственный национальный исследовательский университет (308015, г. Белгород, ул. Победы, 85, Российская Федерация). E-mail: volovicheva@bsu.edu.ru.

Лисняк Виктория Владимировна – аспирант, техник кафедры общей химии Института фармации, химии и биологии. Белгородский государственный национальный исследовательский университет (308015, г. Белгород, ул. Победы, 85, Российская Федерация). E-mail: lisnyak@bsu.edu.ru.

Information about the authors

Trubitsyn Mikhail Aleksandrovich – PhD (Engineering), Professor, the Department of General Chemistry, Institute of Pharmacy, Chemistry and Biology. Belgorod National Research University (85, Pobedy str., 308015, Belgorod, Russian Federation). E-mail: troubitsin@bsu.edu.ru

Furda Lyubov' Vladimirovna – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of General Chemistry, Institute of Pharmacy, Chemistry and Biology. Belgorod National Research University (85, Pobedy str., 308015, Belgorod, Russian Federation). E-mail: furda@bsu.edu.ru

Volovicheva Natal'ya Aleksandrovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of General Chemistry, Institute of Pharmacy, Chemistry and Biology. Belgorod National Research University (85, Pobedy str., 308015, Belgorod, Russian Federation). E-mail: volovicheva@bsu.edu.ru

Lisnyak Viktoriya Vladimirovna – PhD student, technician, the Department of General Chemistry, Institute of Pharmacy, Chemistry and Biology. Belgorod National Research University (85, Pobedy str., 308015, Belgorod, Russian Federation). E-mail: lisnyak@bsu.edu.ru

Поступила 14.06.2022

УДК 666.295.4:666.75

С. М. Азаров¹, А. А. Дробыш¹, Т. Е. Евтухова¹, Д. Н. Балыдко², Т. В. Гамзелева³¹Белорусский национальный технический университет²Министерство труда и социальной защиты Республики Беларусь³Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии**ФОРМИРОВАНИЕ РЕГУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОР
В МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ ИЗ АЛЮМООКСИДНЫХ
МИКРОСФЕР И МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ
КОМПОЗИЦИЙ**

Алюмооксидные микросферы (диаметр < 40 мкм), характеризующиеся практически идеальной шарообразной формой, могут формировать на крупнопористых алюмосиликатных подложках селективные слои с регулярной структурой. Теоретически показано, что в этом случае пористость может достигать 47,6%. При этом форма поровых каналов, представляющая собой полости между сферическими частицами с коэффициентом извилистости до 1,0, создает условия для обратной промывки с постоянным периодом фильтроциклов между регенерациями.

В то же время алюмооксидные микросферы с нанодисперсной структурой поверхности, в отличие от алюмосиликатных микросфер, являются новым материалом и процесс спекания таких частиц мало изучен. В настоящей работе исследовали возможность использования спекания алюмооксидных микросфер с целью формирования микрофильтрационного слоя регулярной структуры. Для этого к микросферическому порошку добавляли предварительно обработанную в атриторе шихту $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MnO}_2$ в количестве 10 мас. % с последующим тщательным перемешиванием компонентов.

Установлено, что спекание микросфер с добавками механоактивированной шихты $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MnO}_2$ при температурах 930–970°C приводит к образованию регулярной структуры пор, сформированных в присутствии жидкой фазы. При этом величина объемной усадки не превышает 12%. Это говорит об ограниченном смачивании алюмооксидных микросфер жидкой фазой при спекании в исследуемом диапазоне температур. Следовательно, при спекании шихты на основе алюмооксидных микросфер обеспечивается тип жидкофазного спекания. По данным РФА, полученный материал содержит в качестве основной фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд), а также силлиманит орторомбической модификации (25–27%), гексагональный кварц (24–26%), тетрагональный пиролюзит (8–10%).

Ключевые слова: алюмооксидные микросферы, марганецсодержащие алюмосиликатные композиции, свойства материала, структура, фазовый состав.

Для цитирования: Азаров С. М., Дробыш А. А., Евтухова Т. Е., Балыдко Д. Н., Гамзелева Т. В. Формирование регулярной структуры пор в микрофильтрационных материалах из алюмооксидных микросфер и марганецсодержащих алюмосиликатных композиций. // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 175–181.

S. M. Azarau¹, A. A. Drobys¹, T. E. Evtukhova¹, D. N. Balydko², T. V. Gamzeleva³¹Belarusian National Technical University²Ministry of Labor and Social Protection of the Republic of Belarus³State Research and Production Association of Powder Metallurgy**FORMATION OF A REGULAR PORE STRUCTURE IN MICROFILTRATION
MATERIALS FROM ALUMINA MICROSPHERES
AND MANGANESECONTAINING ALUMINOSILICATE COMPOSITIONS**

Aluminum oxide microspheres (diameter < 40 microns), characterized by an almost ideal spherical shape, can form selective layers with a regular structure on large-porous aluminosilicate substrates. Theoretically, it is shown that in this case the porosity can reach 47.6%. At the same time, the shape of the pore channels, which is a cavity between spherical particles with a tortuosity coefficient of up to 1.0, creates conditions for backwashing with a constant period of filter cycles between regenerations.

At the same time, aluminum oxide microspheres with a nanodisperse surface structure, unlike aluminosilicate microspheres, are a new material and the sintering process of such particles has been little studied. In this paper, we investigated the possibility of using sintering of aluminum oxide microspheres in order to form a microfiltration layer of a regular structure. To do this, a charge of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MnO}_2$

pretreated in an attritor was added to the microspherical powder in an amount of 10 wt. % followed by thorough mixing of the components.

It is established that sintering of microspheres with additives of mechanoactivated charge $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MnO}_2$ at temperatures of 930–970°C leads to the formation of a regular pore structure formed in the presence of the liquid phase. At the same time, the volume shrinkage does not exceed 12%. This indicates a limited wetting of aluminum oxide microspheres with the liquid phase during sintering in the temperature range under study. Consequently, when sintering a charge based on aluminum oxide microspheres, a type of liquid-phase sintering is provided. According to the RFA data, the obtained material contains $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corund) as the main phase, as well as orthorhombic modified sillimanite (25–27%), hexagonal quartz (24–26%), tetragonal pyrolusite (8–10%).

Key words: alumina microspheres, manganese-containing aluminosilicate compounds, material properties, structure, phase composition.

For citation: Azarau S. M., Drobysh A. A., Eutukhova T. E., Balydko D. N., Gamzeleva T. V. Formation of a regular pore structure in microfiltration materials from alumina microspheres and manganese-containing aluminosilicate compositions. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geocology*, 2022, no. 2 (259), pp. 175–181 (In Russian).

Введение. Микрофильтрационные керамические изделия характеризуются многослойной структурой, состоящей из крупнопористой подложки и селективных слоев. Для повышения проницаемости и ресурса работы изделий перспективно формирование в селективных слоях регулярной структуры пор.

Пример построения регулярной пористой структуры в двумерной области из частиц равного диаметра для различных значений угла упаковки показан на рис. 1 [1].

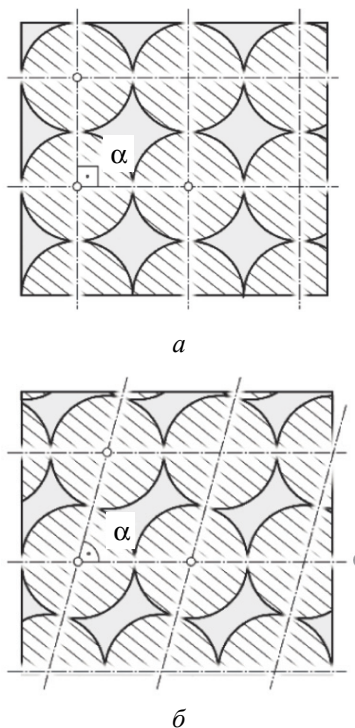


Рис. 1. Модели регулярной пористой структуры из сферических частиц:
а – упаковка при $\alpha = 90^\circ$; б – упаковка при $\alpha = 75^\circ$

Для регулярной пористой структуры со сферическими частицами угол упаковки α определяется как наименьший из углов между двумя прямыми: первая прямая проходит через центры соседних частиц по одному слою, а вторая – через центры соседних частиц на разных слоях. Структурные свойства такой среды определяются способом упаковки частиц и в меньшей степени их диаметром. В частности, теоретическое значение объемной пористости Π для случая, когда характерные линейные размеры выделенного объема много больше диаметров частиц, определяется по известной формуле [1]:

$$\Pi = 1 - \frac{\pi}{6(1 - \cos \alpha)\sqrt{1 + 2 \cos \alpha}}. \quad (1)$$

Как следует из указанной формулы, величина пористости для рассмотренной упаковки не зависит от диаметра частицы и изменяется с ростом α в пределах от $\Pi(60^\circ) = 0,259$ до $\Pi(90^\circ) = 0,476$. Поэтому регулярность пористой структуры оценивается по углу упаковки алюмооксидных микросфер на поверхности селективного слоя. Если углы упаковки алюмооксидных микросфер располагаются в диапазоне 60–90°, то структуру в первом приближении можно считать регулярной. При этом форма поровых каналов, представляющая собой полости между сферическими частицами с коэффициентом извилистости до 1,0, создает условия постоянства длительности периодов фильтрации между регенерациями. Так как алюмооксидные микросферы (диаметр < 40 мкм) характеризуются практически идеальной шарообразной формой, то формирование селективных слоев из таких частиц представляется перспективным.

В то же время алюмооксидные микросферы, способ приготовления которых осуществляется путем гидратации, сушки и прокаливания

продукта термохимической активации тригидрата оксида алюминия, формируются в виде полых сфер толщиной стенки до 5 мкм и нанодисперсной структурой поверхности с размером зерен около 100 нм. Очевидно, что при термообработке алюмооксидных микросфер происходит рекристаллизационное слияние границ между зернами. Причем рекристаллизация из-за нанометрического размера зерен будет доминировать над процессами диффузии при формировании межчастичных контактов [2]. Отмеченные особенности не позволяют организовать регулярную структуру пор и контактные перешейки между алюмооксидными микросферами путем твердофазного спекания, т. е. до момента плавления микросфер контактообразования между ними не происходит [3]. Формирование пористого тела при спекании алюмооксидных микросфер без применения специальных методов не представляется возможным.

Проблему формирования регулярной пористой структуры из алюмооксидных микросфер можно решить организацией жидкофазного спекания. Кинетика процессов, которые будут происходить при спекании микросфер с наличием жидкой фазы, существенно зависит от начальной пористости, количества жидкой фазы, размеров частиц порошка, степени смачивания твердой фазы жидкостью, температуры спекания. Однако можно выделить и несколько общих моментов. В источнике [4] установлено, что в случае ограниченного смачивания жидкостью областей твердой фазы процесс усадки при жидкофазном спекании будет определяться только перегруппировкой микросфер. Это позволяет в условиях частичного смачивания путем подбора объема жидкой фазы избежать основного недостатка при жидкофазном спекании – большого уплотнения.

Для инициирования жидкофазного спекания использовали технологический прием совместного нанесения на предварительно спеченную крупнопористую алюмосиликатную подложку суспензии из алюмооксидных микросфер и мелкодисперсных, совместно механоактивированных порошков алюмосиликатов и оксида марганца. После нанесения селективного слоя экспериментальные образцы проходили термообработку на воздухе.

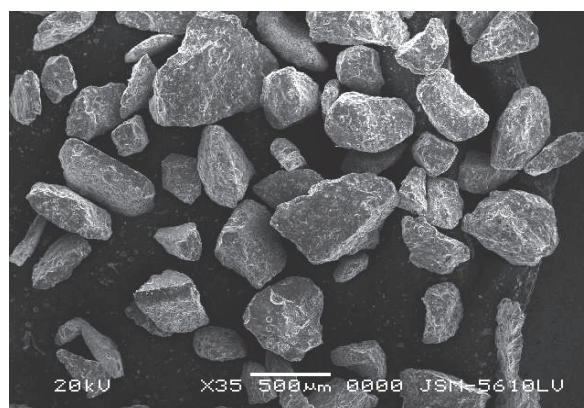
Как известно, использование оксидов марганца в качестве добавок при получении керамических материалов на основе $Al_2O_3 - SiO_2$ (алюмосиликатов) понижает температуру спекания за счет образования низкотемпературного эвтектического расплава [5]. Измельчение керамических порошков в атриторе сопровождается рядом процессов (деформация и разрушение частиц с образованием структурных микродефектов как в объеме, так и на поверхности

частиц), которые при последующей термообработке активируют взаимодействие компонентов при структурообразовании материала.

Цель исследования – изучение процесса формирования регулярной структуры пор в микрофильтрационных материалах из алюмооксидных микросфер и марганецсодержащих алюмосиликатных композиций

Основная часть. В качестве исходных компонентов использовали продукты размола фарфорового боя ЗАО «Добрушский фарфоровый завод» (алюмосиликат) и пиролюзит (MnO_2). Вид материалов представлен на рис. 2.

Подготовку шихты проводили в атриторе типа ЛДУ-3 МПР с оксидно-циркониевыми размольными шарами. Конструкция атритора представляет собой вертикальный неподвижный барабан с загруженными в него размольными шарами. Для приготовления суспензии использовали полые алюмооксидные микросферы марки НСМ-S размером менее 100 мкм. Состав микросфер согласно информации производителя – θ - и α - Al_2O_3 .



а

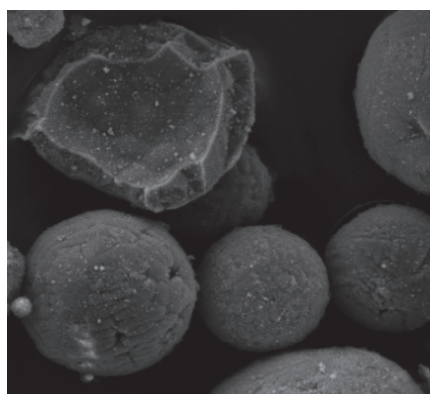


б

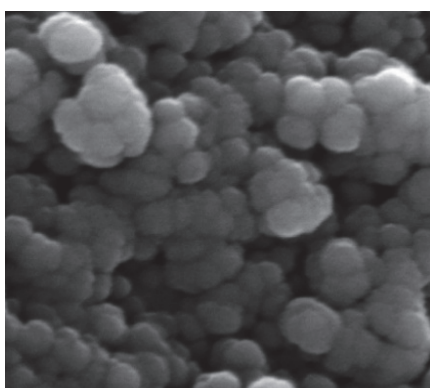
Рис. 2. Материалы для механоактивации:
а – алюмосиликат; б – пиролюзит

Для измерения величин объемной усадки, прочности на сжатие и пористости использовали экспериментальные образцы в виде цилиндров

диаметром 16 и высотой 16 мм, которые изготавливали прессованием давлением 40 МПа с последующим спеканием при 900, 950 и 1000°C. Характеристики микрофильтрационных материалов (табл. 1) определяли на трубках диаметром 12, длиной 100, толщиной стенки 2 мм. Длительность межрегенерационных циклов исследовали на трубках диаметром 65 и длиной 70 мм. Двухслойную структуру трубок формировали нанесением на предварительно спеченную крупнопористую алюмосиликатную подложку мембранных слоев из алюмооксидных микросфер с добавками размолотой в атриторе смеси алюмосиликатных порошков и пиролюзита. Спекание экспериментальных образцов проводили в лабораторной печи на воздухе при температурах 1100, 1125 и 1150°. Нанесение селективных слоев производили инфильтрацией по методике, изложенной в [6].



а



б

Рис. 3. Алюмооксидные микросферы (а) и нанодисперсная структура их поверхности (б)

Характеристики образцов (пористость, коэффициент проницаемости и др.), рентгенофазовый анализ и морфологию поверхности исследовали по стандартным методикам, принятым в технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, а также материаловедении.

Значения объемной усадки при спекании, прочности при сжатии, пористости образцов исследуемых материалов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики трубок

Крупнопористая подложка			
Температура спекания, °С	1100	1125	1150
Прочность при сжатии, МПа	27,5	32,6	39,9
Пористость, %	35,3	30,4	29,2
Размер пор, мкм	110	90	75
Объемная усадка, %	11,9	12,1	15,3
Селективный слой			
Температура спекания, °С	930	950	970
Прочность при сжатии, МПа	18,1	19,4	22,1
Пористость, %	45,3	42,8	39,1
Размер пор, мкм	19	17	16
Объемная усадка, %	10,2	14,6	16,1

Изображение поверхности селективного слоя на основе оксидных микросфер представлено на рис. 4.

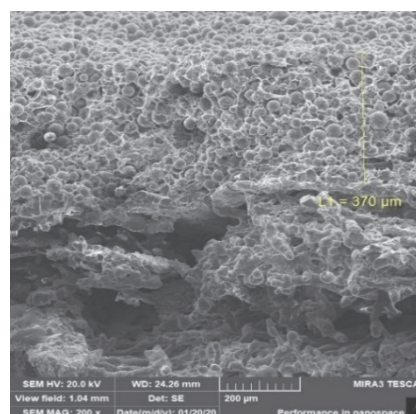


Рис. 4. Структура селективного слоя на крупнопористой подложке (излом)

По данным рентгенофазового анализа (табл. 2) в результате спекания алюмооксидных микросфер с добавками марганецсодержащего комплекса наряду с α - Al_2O_3 (корунд) образуется силлиманит орторомбической модификации в количестве 27%, гексагональный кварц – 26%, тетрагональный пиролюзит – 10% и гексагональный SiC (муассанит) – 6%.

Присутствие некоторого количества карбида кремния в спеченном материале из исходного алюмосиликатного порошка можно объяснить использованием органического пластификатора (5% поливинилового спирта) в процессе нанесения суспензии.

Таблица 2

Рентгенофазовый анализ селективного слоя

Фазовый состав, %				
Корунд Al_2O_3 ромбоэдрический	Силлиманит Al_2SiO_5 орторомбический	Кварц SiO_2 гексагональный	Пирролюзит MnO_2 тетрагональный	Муассанит SiC гексагональный
31	27	26	10	6

Нанесение суспензии из микросфер с добавкой механоактивированного алюмосиликатного порошка, легированного пирролюзитом на предварительно спеченную при температуре 1200–1250°C крупнопористую подложку, приводит к формированию спеканием при 950°C двухслойного материала (рис. 4) с селективным слоем регулярной структуры (рис. 5).

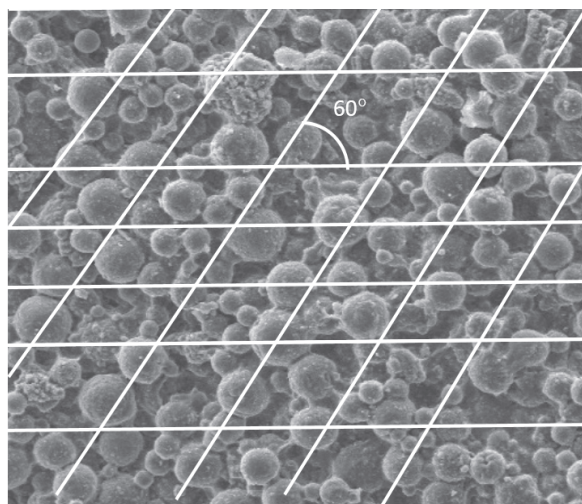


Рис. 5. Поверхность регулярной структуры с углом упаковки 60°

Ограниченное смачивание подтверждается видом контакта, представленного на рис. 6. При спекании алюмооксидных микросфер, легированных марганецсодержащим комплексом, обеспечивается тип жидкофазного спекания, при котором над процессами диффузии преобладает движение жидкой фазы по поверхности частиц в область контакта без изменения конфигурации и объемного содержания областей твердой фазы. Малая объемная усадка при спекании (табл. 3) объясняется ограниченным смачиванием жидкой фазой твердофазных областей.

Сравнительные характеристики исследуемых образцов в виде трубок (диаметр 16, длина 40–70 и толщина стенки 4 мм) представлены в табл. 4. Из приведенных данных следует, что образец с регулярной структурой селективного слоя имеет средний размер пор 16–19 мкм, производительность по воде до 0,15 м³/м²с и степень задерживания частиц 5 мкм и выше до

100%. Крупнопористая подложка характеризуется средним размером пор 40–60 мкм, производительностью по воде 0,85 м³/м²с и степенью задерживания частиц 72%.

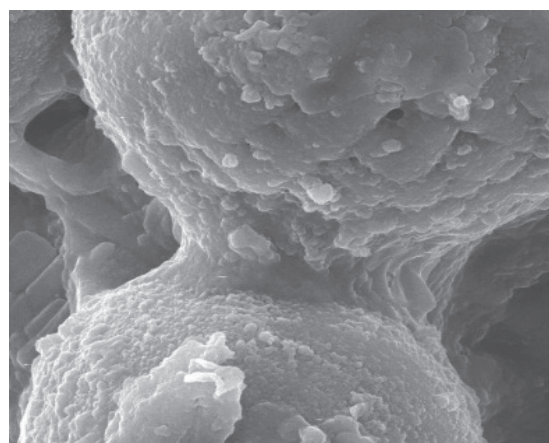


Рис. 6. Межчастичный контакт, сформированный жидкофазным спеканием

Таблица 3

Усадка образцов при спекании смеси микросфер с добавкой $Al_2O_3 - SiO_2 - MnO_2$

Содержание в шихте $Al_2O_3 - SiO_2 - MnO_2$, %	4	10	16	22
Объемная усадка, %	5	6	8	12

Для оценки влияния режимов фильтрации на межрегенерационный период использовали экспериментальные образцы диаметром 65 мм и длиной 400 мм. Образцы с селективными слоями регулярной структуры сравнивали с аналогичными по габаритам из алюмосиликатных порошков с размером частиц 100–160 мкм.

Фильтрация производилась способом «наружу – внутрь» трубчатого образца, его регенерация – обратным током «изнутри – наружу». Очистку воды от железа с исходной концентрацией 2,5 мг/дм³ производили при рабочих давлениях 0,1–0,6 МПа. При таких высоких концентрациях Fe и рабочем давлении 0,1–0,3 МПа производительность снижается за счет кальматации пор селективного слоя с 1–3 м³/ч до 0,1–0,2 м³/ч. Регенерацию обратным током осуществляли с момента потери производительности до 0,1 м³/ч.

Таблица 4
**Фильтрующие характеристики трубок
 для очистки воды**

Характеристика	Селективный слой	
	микро-сферы	алюмо-силикат
Максимальный размер пор, мкм	25–29	25–30
Средний размер пор, мкм	16–19	35–20
Производительность по воде Q , м ³ /м ² с	0,15	0,16
Задерживание частиц > 5 мкм, %	100	72

В результате экспериментов установлено, что период между регенерациями трубок с селективным слоем из алюмосиликатного порошка монотонно уменьшался от 1,5 ч до 15 мин за 25 циклов. Период регенерации трубок с селективным слоем регулярной структуры за 45 циклов уменьшился с 1,5 до 1,2 ч.

Проведенные исследования показали, что за счет повышения регулярности структуры селективного слоя период между регенерациями ста-

новится практически постоянным. При этом материалы с селективным слоем, характеризующимся регулярной структурой пор из алюмооксидных микросфер и марганецсодержащих алюмосиликатных композиций с размером пор до 19 мкм, обеспечивают 100%-ное задержание частиц более 5 мкм при очистке воды.

Закключение. Исследованы условия формирования двухслойного микрофильтрационного пористого материала с селективным слоем на основе алюмооксидных микросфер. Установлено, что причиной консолидации микросфер является жидкофазный механизм спекания, позволяющий получать селективные слои регулярной структуры. Повышение регулярности пор мембранного слоя способствует постоянству периода фильтрации между регенерациями.

В результате спекания алюмооксидных микросфер с добавками марганецсодержащего комплекса наряду с α - Al_2O_3 (корунд) образуется силлиманит орторомбической модификации в количестве 27%, гексагональный кварц – 26%, тетрагональный пиролюзит – 10% и гексагональный SiC (муассанит) – 6%.

Список литературы

1. Москалев П. В., Шитов В. В. Математическое моделирование пористых структур. М.: Физматлит, 2007. 115 с.
2. Погибко В. М. Моделирование кинетики спекания нанодисперсных порошков // Наукові праці ДонНТУ. Сер. Хімія і хімічна технологія. 2014. Вип. 1 (22). С. 35–47. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21575858> (дата обращения: 05.11.2021).
3. Композиционные материалы с использованием полых микросфер / Е. Ю. Аристова [и др.]. // Авиационные материалы и технологии. 2018. Т. 50, № 1. С. 52–57. Режим доступа: https://journal.viam.ru/en/system/files/uploads/pdf/2018/2018_1_8_0.pdf (дата обращения: 01.12.2021).
4. Пористая алюмосиликатная керамика / С. М. Азаров [и др.]. Минск: Ковчег, 2009. 258 с.
5. Влияние оксида марганца на спекание и свойства эвтектической керамики системы $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / С. М. Баринов [и др.] // Доклады Академии наук Российской Федерации. Химическая технология. 2019. Т. 486, № 6. С. 675–679.
6. Исследование керамических пористых материалов с селективными слоями из алюмооксидных микросфер / С. М. Азаров [и др.]. // Вестник ПГУ. 2020. Сер. Ф. С. 37–41.

References

1. Moskalev P. V., Shitov V. V. *Matematicheskoye modelirovaniye poristykh struktur* [Mathematical modeling of porous structures]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2007. 115 p. (in Russian).
2. Pogibko V. M. Modeling of sintering kinetics of nanodisperse ros kov. *Naukovi pratsi DonNTU* [Scientific works of DonNTU], series Chemistry and Chemical Technology, 2014, issue 1 (22), pp. 35–47. Available at <https://elibrary.ru/item.asp?id=21575858> (accessed 05.11.202) (In Russian).
3. Aristova E. Yu., Denisova V. A., Drozhzhin V. S., Kuvaev M. D., Kulikov S. A., Maksimova N. V., Pikulin I. V., Potemkin G. A., Redyushev S. A., Samsonov G. Yu., Skorochkin Yu. V. Composite materials using hollow microspheres. *Aviatsionnyye materialy i tekhnologii* [Aviation Materials and Technologies], 2018, vol. 50, no. 1, pp. 52–57. Available at: https://journal.viamen/system/files/uploads/pdf/2018/2018_1_8_0.pdf (accessed 01.12.2021) (In Russian).
4. Azarau S. M., Petyushik E. E., Azarava T. A., Ratko A. I., Reut O. P., Makarchuk D. V. *Poristaya allyumosilikatnaya keramika* [Porous aluminosilicate ceramics]. Minsk, Kovcheg Publ., 2009. 258 p. (In Russian).
5. Barinov S. M., Smirnov V. V., Smirnov, S. V., Obolkina T. O., Antonova O. S., Goldberg M. A. Influence of manganese oxide on sintering and properties of eutectic ceramics of the $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

system. *Doklady Akademii nauk Rossiyskoy Federatsii. Khimicheskaya tekhnologiya* [Reports of the Academy of Sciences of the Russian Federation, Chemical Technology], 2019, vol. 486, no. 6, pp. 675–679 (In Russian).

6. Azarau S. M., Petyushik E. E., Azarava T. A., Drobysch A. A., Evtukhova T. E., Balydko D. N., Leonik D. L. Investigation of ceramic porous materials with selective layers of aluminum oxide microspheres. *Vestnik PGU* [Bulletin of PSU], 2020, series F, pp. 37–41 (In Russian).

Информация об авторах

Азаров Сергей Михайлович – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Технология и методика преподавания». Белорусский национальный технический университет (220013, г. Минск, пр-т Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: azarov@bntu.by

Дробыш Алексей Анатольевич – кандидат технических наук, доцент, декан инженерно-педагогического факультета. Белорусский национальный технический университет (220013, г. Минск, пр-т Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: ipf-ipo@bntu.by

Евтухова Татьяна Евгеньевна – кандидат технических наук, заведующая кафедрой «Технология и методика преподавания». Белорусский национальный технический университет (220013, г. Минск, пр-т Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: t_pet@bk.ru

Балыдко Денис Николаевич – руководитель проекта Центра информационных технологий. Министерство труда и социальной защиты Республики Беларусь (220006, г. Минск, пр-т Победителей, 23/3, Республика Беларусь) E-mail: balydka.des@gmail.com

Гамзелева Татьяна Вадимовна – научный сотрудник. Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии (220005, г. Минск, ул. Платонова, 41, Республика Беларусь). E-mail: iscentr@tut.by

Information about the authors

Azarau Sergey Mikhaylovich – DSc (Engineering), Associate Professor, Professor, the Department of “Technology and Teaching Methods”. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: azarov@bntu.by

Drobysch Alksey Anatol'yevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Dean of the Faculty of Engineering and Pedagogy. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ipf-ipo@bntu.by

Evtukhova Tat'yana Evgen'yevna – PhD (Engineering), Head of the Department of “Technology and Teaching Methods”. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: t_pet@bk.ru

Balydko Denis Nikolayevich – Project Manager of the Information Technology Center. Ministry of Labor and Social Protection of the Republic of Belarus (23/3, Pobediteley Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: balydka.des@gmail.com

Gamzeleva Tat'yana Vadimovna – Researcher. State Scientific and Production Association of Powder Metallurgy (41, Platonova str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: iscentr@tut.by

Поступила 04.03.2022

БИОТЕХНОЛОГИИ

BIOTECHNOLOGIES

УДК 547.913+665.53

И. С. Черней¹, Anastasiia Bekhter², В. Т. Чешевик¹, Krzysztof Śmigielski²

¹Полесский государственный университет

²Лодзинский технический университет (Республика Польша)

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ОЗОНИРОВАНИЯ НА КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ *ARTEMISIA ABSINTHIUM* И *HUMULUS LUPULUS*

Эфирные масла представляют собой сложную комбинацию различных летучих веществ, состав которых зависит от вида и места произрастания растения. Большая часть компонентов эфирных масел используется в фармацевтике и здравоохранении, парфюмерной и косметической, пищевой и ликероводочной промышленности.

В работе приводятся данные о влиянии на компонентный состав эфирных масел *Artemisia absinthium* и *Humulus lupulus* процесса озонирования растительного сырья. Эфирное масло получали методом гидродистилляции с использованием модифицированного аппарата Деринга. Компонентный состав масла определяли методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Trace GCUltra, сопряженном с DSQ II Mass Spectrometer с детектором ионизации MS-FID splitter. Растительное сырье помещали с дистиллированной водой в специальный реактор, через который пропускали озон. Процесс озонирования продолжался до тех пор, пока в реакторе концентрация озона не достигала 3 г/м³ для *Humulus lupulus* и 2 г/м³ для *Artemisia absinthium*. В результате озонирования растительного сырья наблюдали статистически достоверное уменьшение выхода эфирного масла на 42% для полыни горькой и на 31% – для хмеля обыкновенного, изменение качественного и количественного составов. После озонирования эфирное масло полыни горькой содержало 57% и хмеля обыкновенного – 71% новых компонентов, соответственно. Гумулен являлся преобладающим компонентом в эфирном масле хмеля, но в случае озонирования его количество снижалось на 70%. Преобладающим компонентом эфирного масла полыни горькой был мирцен (20%), содержание которого после озонирования снижалось в 5 раз.

Ключевые слова: эфирное масло, газовая хромато-масс-спектрометрия, озонирование, *Artemisia absinthium*, *Humulus lupulus*.

Для цитирования: Черней И. С., Anastasiia Bekhter., Чешевик В. Т., Krzysztof Smigielski. Влияние процесса озонирования на компонентный состав эфирных масел *Artemisia absinthium* и *Humulus lupulus*. Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 182–190.

I. S. Cherney¹, Anastasiia Bekhter², V. T. Cheshchevik¹, Krzysztof Smigielski²

¹Polesky State University

²Lodz Technical University (Republic of Poland)

INFLUENCE OF THE OZONATION PROCESS ON THE COMPOSITION OF ESSENTIAL OILS OF *ARTEMISIA ABSINTHIUM* AND *HUMULUS LUPULUS*

Essential oils are a complex combination of various volatile substances, the composition of which depends on the type and location of the plant. Most of the components of essential oils are used in pharmacy and healthcare, perfumery and cosmetics, food and alcoholic beverage industries. The article presents data on the effect of the ozonization process of plant raw materials on the component composition of essential oils of *Artemisia absinthium* and *Humulus lupulus*. The essential oil was obtained by hydrodistillation using on a modified Dering apparatus. The component composition of the oil was determined by chromatato-mass spectrometry on a Trace GCUltra gas chromatograph coupled to a DSQ II Mass Spectrometer with an MS-FID splitter ionization detector. Plant material was placed with distilled water into a special reactor through

which ozone was passed. The ozonation process continued until the ozone concentration in the reactor reached 3 g/m³ for *Humulus lupulus* and 2 g/m³ for *Artemisia absinthium*. As a result of ozonation of plant raw materials, a statistically significant decrease in the yield of essential oil by 42% for wormwood and 31% for hop was observed, as well as a change in the qualitative and quantitative composition. After ozonation, the essential oil of wormwood contained 57% and hop – 71% of new components, respectively. Humulene was the predominant component in the essential oil of hop, but in the case of ozonation, its amount decreased by 70%. The predominant component of the essential oil of wormwood is myrcene (20%), the content of which after ozonation decreased by 5 times.

Key words: essential oil, gas chromatography-mass spectrometry, ozonation, *Artemisia absinthium*, *Humulus lupulus*.

For citation: Cherney I. S., Anastasiia Bekhter., Cheshchevik V. T., Krzysztof Smigielski. Influence of the ozonation process on the composition of essential oils of *Artemisia absinthium* and *Humulus lupulus*. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 182–190 (In Russian).

Введение. Большинство эфиромасличных растительных культур относятся к лекарственным растениям, которые находят применение как в народной, так и в официальной медицине, ароматерапии и ветеринарии [1]. Эфирные масла представляют собой смесь летучих ароматических веществ, образующихся в растениях и относятся главным образом к кислородсодержащим моно-, ди- и сесквитерпеноидам, реже – к алифатическим или ароматическим (фенольным) соединениям. Содержание эфирного масла в растениях колеблется от 0,001 до 20% (в расчете на сухое вещество) [2].

На накопление эфирных масел и их качественный состав влияют фаза вегетации, природные условия (количество солнечных дней, баланс температур, географическая широта, высота над уровнем моря, влажность, почвенно-трофические особенности региона). В частности, количество эфирного масла полыни горькой и полыни обыкновенной определяется периодом вегетации: в момент цветения выход эфирного масла увеличивается от 50 до 70% [2, 3]. Также известно, что образованию эфирных масел способствуют повышение температуры и кислородное голодание [1].

Эфирные масла широко применяются в косметической промышленности, так как обладают богатым запахом, что делает их востребованными в парфюмерии [4]. Активное использование выбранных эфирных масел наблюдается в фармацевтической и пищевой промышленности, что связано с многообразным компонентным составом [5].

Хмель обыкновенный (*Humulus lupulus*) и полынь горькая (*Artemisia absinthium*) в своем составе содержат различные биологически активные вещества, включая и эфирные масла. Содержание эфирного масла в хмеле обыкновенном колеблется в пределах 0,5–3,0%, в полыни горькой – 0,2–0,5% [6].

Большая часть эфирного масла *Humulus lupulus* состоит из углеводов и терпеноидов,

отношение 70 : 30 соответственно [7], иногда выделяют третью фракцию – серосодержащую [8]. Самыми распространенными компонентами в эфирном масле хмеля считаются монотерпеновые углеводороды с мирценом в качестве основного вещества и сесквитерпеновые углеводороды, такие как α -гумулен, β -кариофиллен, (E)- β -фарнезен [7]. Эфирное масло хмеля содержит различные группы полифенольных соединений с пренилфлавоноидами, которые являются наиболее ценными соединениями, так как обладают антиоксидантной, противовоспалительной и антипролиферативной активностью [9]. В табл. 1 представлены качественный и количественный составы эфирного масла хмеля обыкновенного, культивируемого на территории различных стран, являющихся лидерами по его производству в Европе [10–12].

Таблица 1

Качественный и количественный состав эфирного масла *Humulus lupulus*

Компоненты	Германия	Польша	Чехия
α -Пинен	0,1	0,3	–
β -Пинен	1,2	0,4	0,31
Сабинен	0,5	1,4	–
Мирцен	45,3	25,4	21,1
α -Терпинен	0,2	0,5	–
Лимонен	0,3	0,5	0,4
p-Цимен	0,6	1,0	–
Линалоол	0,2	1,1	0,66
Гераниол	1,7	1,5	0,51
α -Копаен	0,2	1,5	0,43
β -Кубебен	0,3	0,3	0,57
Кариофиллен	9,8	9,8	12,73
α -Гумулен	31,2	36,7	33,24
β -Селинен	0,6	1,2	3,42
α -Селинен	0,2	1,0	3,71
α -Кадинен	0,3	0,6	–
γ -Кадинен	0,4	5,5	1,48
δ -Кадинен	1,7	4,1	2,43
Кадинен	–	3,0	1,21
Кариофиллен оксид	0,2	0,3	–
β -Фарнезен	–	–	3,93

Как видно из таблицы, основными компонентами эфирного масла хмеля обыкновенного являются мирцен (21,1–49%), гумулен (12,21–36,7%) и кариофиллен (7,2–12,7%). В зависимости от состава эфирного масла представители вида *Artemisia* делятся на несколько хемотипов [13]. Разные хемотипы позволяют получить эфирное масло, отличающееся по составу. Так, основным компонентом эфирного масла из полыни горькой может быть одно из веществ: (Z)- β -эпоксицимен, (Z)-хризантенил ацетат, сабинил ацетат и β -туйон [14]. Хемотип туйона (*цис*- и *транс*-), а также сабинил ацетата преобладают в эфирных маслах, полученных из растений, произрастающих в странах Южной и Восточной Европы (Эстония, Франция, Бельгия, Греция, Италия, Сербия, Польша, Россия, Украина и др.), а также в США и Иране [15–17]. Эфирное масло полыни, выделенное из растений, собранных во Франции, отличается содержанием *цис*-хризантенола (69,0%) и *цис*-эпоксицимена (до 49,7%), с *цис*-хризантенил ацетатом (до 36,7%) соответственно [17–19].

Высокое содержание сабинена и мирцена зафиксировано в эфирном масле, полученном из растений, собранных в Эстонии, Венгрии, Шотландии и Молдове. Компонентный состав эфирного масла полыни горькой, произрастающей в различных регионах, представлен в табл. 2.

Данные демонстрируют, что процентное содержание основных компонентов в значительной степени определяется территорией произрастания. Особенностью эфирного масла является высокое содержание терпеновых углеводородов. Для изменения компонентного состава эфирных масел зачастую используют метод подбора оптимальных условий или селекцию отдельных видов

растений для получения максимального выхода необходимого компонента в эфирном масле [20]. Известно, что на процентный выход, как и на компонентный состав, влияют не только условия произрастания, но и то, какое растительное сырье использовалось: сырое или сухое [21]. Подбор условий культивирования и селекция сортов эфиромасличных растений – времязатратный и трудоемкий процесс. Поэтому актуальным является разработка химических и физических методов изменения состава эфирных масел, получаемых из растительного сырья. Химические или физические методы позволяют обогащать и изменять состав эфирных масел, получаемых из местного растительного сырья. Одним из таких методов химической модификации является озонирование, которое используется для сохранения микробиологической чистоты различных пряностей и трав. Установлено, что озонирование сырья из ягод можжевельника обыкновенного, которые обладают важными фармакологическими свойствами благодаря наличию биологически активных веществ (эфирных масел и полифенолов), приводит к существенным различиям в количестве некоторых компонентов. Так, количество α -пинена почти на 50% ниже по сравнению с контрольным образцом [22].

Применение озонирования обусловлено тем, что распад озона вызывает образование свободных радикалов (гидропероксила (HO_2), гидроксидов (OH) и супероксида (O_2^-)), обладающих более сильной окислительной способностью, чем озон, что, в свою очередь, приводит к химическому изменению в составе эфирных масел растительного сырья вследствие наличия значительного количества ненасыщенных связей [23].

Таблица 2

Качественный и количественный состав эфирного масла *Artemisia absinthium*

Компонентный состав	Сербия	Литва	Греция	Канада	Куба	Сибирь	Иран
1,8-Цинеол	8,15	3,60	8,90	1,0	2,65	7,97	3,25
Борнеол	–	–	–	–	2,40	0,45	13,0
Карвакрол	–	–	0,10	–	1,75	–	–
Хамазулен	0,50	0,80	2,90	0,30	0,13	6,35	1,10
Хризантенил ацетат	4,40	–	–	–	–	–	–
Камфора	–	–	0,10	0,10	–	0,17	5,10
Линалоол	2,05	2,40	2,60	4,60	1,00	2,50	–
Мирцен	1,15	4,65	0,10	10,80	0,54	11,90	–
p-Цимен	3,60	0,80	0,10	1,20	2,08	–	8,30
Сабинен	2,90	3,96	0,10	1,60	2,31	2,81	0,90
Сабинил ацетат	7,75	32,01	–	26,40	18,40	–	–
Терпинен-4-ол	1,15	1,01	0,10	1,70	4,10	0,59	1,35
α -Туйон	1,80	11,80	–	0,10	0,58	4,30	1,65
β -Туйон	31,7	15,50	–	10,10	0,29	4,50	17,5
β -Пинен	1,70	5,30	2,10	0,10	0,62	0,17	3,60

Принимая во внимание все выше изложенное, была поставлена цель работы – исследовать изменения компонентного состава эфирных масел полыни горькой и хмеля обыкновенного при применении процесса озонирования как перспективного метода химической модификации состава эфирных масел. Использование растительного сырья полыни горькой и хмеля обыкновенного обусловлено их широкими перспективами в пищевой и фармацевтической промышленности.

Основная часть. Эфирное масло из исходного и модифицированного методом озонирования растительного сырья получали с помощью гидроdistилляции с использованием модифицированного аппарата Деринга [24]. В качестве исследуемого сырья брали траву полыни горькой (*Artemisia absinthium*) (Zakład Zielarski Kawon-Hurt Nowak Sp. J., Польша, 03.2020) и шишки хмеля обыкновенного (*Humulus lupulus*) (Zakład Konfekcjonowania Ziół FLOS Elżbieta i Jan Głab, Польша, 01.2021).

Качественный и количественный составы эфирных масел определяли с помощью газового хроматографа Trace GC Ultra, сопряженного с DSQ II Mass Spectrometer с детектором ионизации MS-FID splitter (Thermo Fisher Scientific, США). Неполлярная капиллярная колонка (60 м × 0,25 мм × 0,25 мкм), активная фаза Rtx-1 1 ms Restek. Анализ был выполнен при следующих температурных параметрах: начальная температура 50°C на протяжении 3 мин, далее температура повышалась на 4°C/мин до 310°C. Газ-носитель – гелий с постоянным давлением 300 кПа. Объем пробы эфирного масла *Artemisia absinthium* – 0,5 мкл, эфирного масла *Humulus lupulus* – 0,3 мкл. Компонентный состав полученных эфирных масел определяли путем сравнения их масс-спектров со спектрами базы данных NIST MS Search 2.0 и по индексу удержания в колонке [26].

В реактор помещали 50 г сухого размолотого растительного сырья и 500 мл дистиллированной воды. Концентрация озона в реакторе составляла 99–101 г/м³. Процесс озонирования продолжался до тех пор, пока в реакторе концентрация озона не достигнет 3 г/м³ для *Humulus lupulus* и 2 – г/м³ для *Artemisia absinthium*. Для каждого образца озонирование проводилось в трехкратном повторении, после чего осуществлялось получение эфирного масла. Проверяли изменения компонентного состава, дополнительно определяя рН растворов сырья перед и после процесса внедрения озона.

Для озонирования использовали систему, представленную на рис. 1.

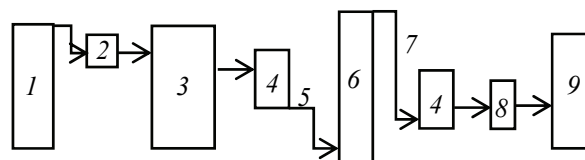


Рис. 1. Блок-схема процесса озонирования растительного сырья:

1 – баллон с газом; 2 – фильтр озона;
3 – генератор озона; 4 – анализатор входа и выхода озона; 5 – вход озона; 6 – реактор; 7 – выход озона;
8 – удаление избыточного газа;
9 – нейтрализатор озона

Статистический анализ проводили методами вариационной статистики при помощи дисперсионного анализа с последующим попарным сравнением экспериментальных групп данных. Во избежание погрешностей эксперименты выполнялись в трехкратном повторении. Различия между исследованными группами признавались статистически достоверными при $p < 0,05$. Результаты представлены как средние арифметические ± стандартная ошибка среднего (SEM). Статистическая обработка проведена с использованием программы статистического анализа GraphPad Prism7.

Результаты. При использовании метода гидроdistилляции для выделения эфирных масел наблюдали, что процесс озонирования приводил к статистически достоверному уменьшению выхода эфирного масла для полыни горькой на 42%, а для хмеля обыкновенного – 31%, что, вероятно, обусловлено нарушением структуры компонентов и связано с процентным выходом эфирного масла (табл. 3).

Таблица 3

Процентный выход эфирного масла *Artemisia absinthium* и *Humulus lupulus* в результате процесса озонирования растительного сырья

Процентный выход	Тип сырья	
	<i>Artemisia absinthium</i>	<i>Humulus lupulus</i>
Нативное сырье	0,323 ± 0,022	0,29 ± 0,025
Озонированное сырье	0,187 ± 0,035*	0,20 ± 0,020*

* $p < 0,005$ – статистически достоверно по отношению к группе с нативным сырьем.

Дополнительно в результате озонирования происходит модификация компонентов эфирного масла путем введения в их структуру гидроксильных групп, что вызывает понижение водородного показателя в сторону кислой среды (табл. 4).

Изменения качественного и количественного компонентных составов эфирных масел хмеля обыкновенного и полыни горькой подтверждаются результатами газовой хромато-масс-спектрометрии.

Таблица 4
Водородный показатель растворов *Artemisia absinthium* и *Humulus lupulus* в результате озонирования

рН раствора	Тип сырья	
	<i>Artemisia absinthium</i>	<i>Humulus lupulus</i>
Нативное сырье	7,10 ± 0,023	5,637 ± 0,027
Озонированное сырье	4,248 ± 0,024*	3,646 ± 0,017*

* $p < 0,005$ – статистически достоверно по отношению к группе с нативным сырьем.

В нативном сырье *Artemisia absinthium* было обнаружено 146 компонентов, из них идентифицировано 50 компонентов, массовая доля которых составляет 95%. Преобладающим компонентом является мирцен, его содержание достигало 20%. Также наблюдается высокое содержание сабинена и сабинил ацетата – в среднем до 10%. Содержание компонентов линалоол, β -туйон, β -кариофиллен, гермакрен D, хамазулен, геранил- α -терпинен и геранил- p -цимол в среднем не превышает 1,5%.

В модифицированном сырье полыни горькой было обнаружено – 243 компонента, из которых было идентифицировано 77 компонентов, их массовая доля составила 89%. На рис. 2 представлены основные компоненты эфирного масла полыни горькой, полученного до и после про-

цесса озонирования. Содержание остальных соединений сократилось в целом на 30%.

В нативном сырье хмеля обыкновенного было обнаружено – 132 компонента, из которых определен 31 компонент, массовая доля их составила 91%. Преобладающим компонентом в эфирном масле хмеля обыкновенного является гумулен, содержание которого составляет 26,7% (рис. 3). Также были определены компоненты, содержание которых не превышает 10%: к ним относились мирцен и кариофиллен. Содержание гумулен эпоксида II, кариофиллен оксида, β -кариофиллена, геранил изобутирата, γ -кадинена, 4-деценовой кислоты, α -мирцена, δ -кадинена не превышает 1,5% от общего количества компонентов.

После процесса озонирования в эфирном масле хмеля было обнаружено 168 компонентов, из которых определены 57 компонентов, массовая доля их составила 94%. После процесса озонирования в эфирном масле наблюдается снижение основного компонента – гумулена, а β -кариофиллен и α -мирцен вообще не были обнаружены. Наблюдается снижение содержания гумулена на 70%, а также гумулен эпоксида на 64%.

В то же время отмечена зависимость между отсутствием содержания β -кариофиллена в эфирном масле хмеля обыкновенного и повышением содержания кариофиллен оксида на 62%, что обусловлено структурным сходством данных соединений. В частности, молекулы β -кариофиллена и кариофиллен оксида отличаются только содержанием атома кислорода, появление которого связано с воздействием озона на растительное сырье.

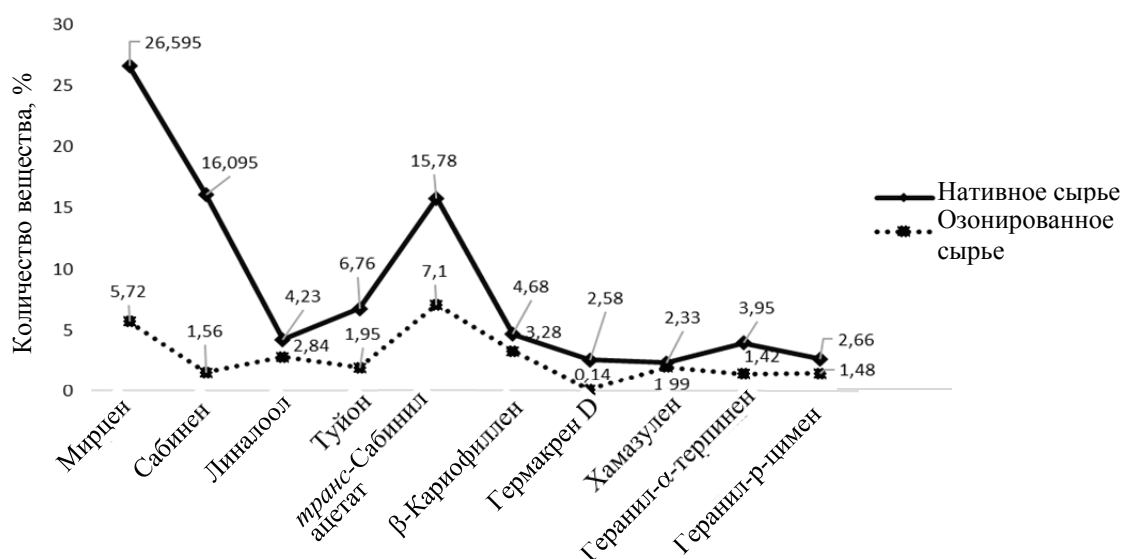


Рис. 2. Компонентный состав нативного и модифицированного методом озонирования эфирного масла *Artemisia absinthium*

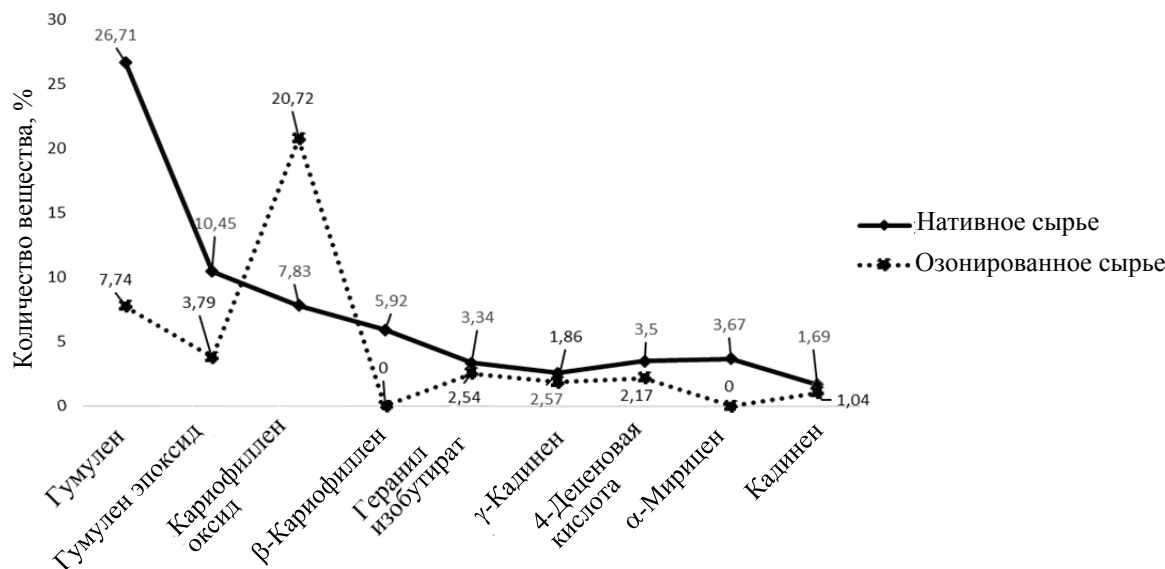


Рис. 3. Компонентный состав нативного и модифицированного методом озонирования эфирного масла *Humulus lupulus*

Таким образом, в результате озонирования растительного сырья в эфирном масле *Artemisia absinthium* увеличилось содержание новых компонентов на 57%, а в эфирном масле *Humulus lupulus* – на 71%. Следствием показанной значительной модификации состава эфирных масел в результате озонирования может являться изменение их биологической активности в результате появления новых компонентов или изменения соотношения компонентов, которые могут являться перспективными для последующего исследования.

Заключение. Преобладающим компонентом эфирного масла *Artemisia absinthium* выступает мирцен (до 20% от общего содержания). Отличительной особенностью также является высокое содержание сабинена и сабинил ацетата (в среднем до 10%). Преобладающим компонентом в эфирном масле *Humulus lupulus* считается гумулен (до 21% от общего содержания).

В результате озонирования происходит уменьшение выхода эфирного масла из растительного сырья полыни горькой на 42% и хмеля обыкновенного – на 31%, что обусловлено разрушением структуры компонентов. Кроме того, наблю-

дали значительное изменение количественного соотношения основных компонентов и появление новых соединений. В эфирном масле полыни горькой, выделенном из исходного растительного сырья, было обнаружено 146 компонентов, из которых идентифицировали 50 с суммарной массовой долей содержания 95%. После озонирования сырья в эфирном масле наблюдали увеличение количества компонентов в 1,6 раза. В эфирном масле хмеля обыкновенного, выделенном из исходного растительного сырья, было обнаружено 132 компонента, из которых идентифицировали 31 компонент с суммарной массовой долей содержания 91%. После озонирования сырья наблюдали увеличение количества компонентов в 1,3 раза.

Таким образом, химическая модификация путем озонирования исходного растительного сырья может являться перспективным методом изменения количественного и качественного составов эфирных масел, обогащения определенными специфическими компонентами, что может иметь определенное промышленное значение, а также позволяет модулировать биологическую активность эфирных масел.

Список литературы

1. Корсакова С. П. Реакция многолетних эфиромасличных культур на изменения климата в условиях Южного берега Крыма // Сборник научных трудов Государственного Никитского ботанического сада. Ялта, 2018. № 146. С. 61–71.
2. Карпук В. В. Фармакогнозия: Минск: БГУ, 2011. 340 с.
3. Семитко И. С. Сравнительная характеристика влияния вида и периода вегетации на объем выделяемого эфирного масла из *Artemisia Absinthium* и *Artemisia vulgaris* // Научный потенциал молодежи – будущему Беларуси: материалы XI Международной молодежной научно-практической конференции. В 2 ч. Пинск, 2017. Ч. 1. С. 342–343.
4. Grau Essential Oil of Hop Cones (*Humulus lupulus* L.) / A. Rubén [et al.] // Journal of Essential Oil Research, 1999. Vol. 11:1. P. 13–15 DOI: 10.1080/10412905.1999.9701056.

5. Chemical Composition and Antioxidant and Antimicrobial Activities of Wormwood (*Artemisia absinthium* L.) Essential Oils and Phenolics / K. Msaada [et al.] // Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry. 2015. Vol. 2015. P. 1–12 DOI: 10.1155/2015/804658.
6. Podeszwa T., Harasym J. New methods of hopping (dryhopping) and their impact on sensory properties of beer // Acta Innovations. 2016. No. 21. P. 81–88.
7. Composition and In Vitro Effect of Cultivars of *Humulus lupulus* L. Hops on Cholinesterase Activity and Microbial Growth / J. Kobus-Cisowska [et al.] // Nutrients. 2019. No. 11(6). P. 1377–1381 DOI: 10.3390/nu11061377.
8. Variability of Volatiles of Wild Hops (*Humulus lupulus* L.) Growing in Eastern Lithuania / D. Mockute [et al.] // Journal of Essential Oil Research. 2008. Vol. 20:2. P. 96–101 DOI: 10.1080/10412905.2008.9699963.
9. Aroma profile and bitter acid characterization of hop cones (*Humulus lupulus* L.) of five health and infected polish cultivars / L. Pistelli [et al.] // Industrial Crops and Products. 2018. Vol. 124. P. 653–662. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.08.009.
10. Jirovetz L. Antimicrobial testings, gas chromatographic analysis and olfactory evaluation of an essential oil of hop cones (*Humulus lupulus* L.) from Bavaria and some of its main compounds // Scientia Pharmaceutica. 2006. No. 74. P. 189–201. DOI: 10.3797/scipharm.2006.74.189.
11. Characterisation of four popular Polish hop cultivars / M. Leonardi [et al.] // International Journal of Food Science and Technology. 2013. No. 48. P. 1770–1774. DOI: 10.1111/IJFS.12150.
12. Diversity of wormwood (*Artemisia absinthium* L.) growing wild in Poland in respect of the content and composition of essential oil and phenolic compounds / A. Geszprych [et al.] // Acta horticulturae 2011. No. 925. P. 123–129. DOI: 10.17660/ActaHortic.2011.925.16.
13. Composition of the essential oil of *Artemisia absinthium* L. of different geographical origin / A. Orav [et al.] // Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. 2006. No. 55(3). P. 155–165.
14. Variability of essential oil composition of wormwood (*Artemisia absinthium* L.) affected by plant organ / J. A. Llorens-Molina [et al.] // Journal of Essential Oil Research. 2017. Vol. 29:1. P. 11–21. DOI: 10.1080/10412905.2016.1202152.
15. Khalilov L. M., Paramonov E. A., Identification and biological activity of volatile organic compounds emitted by plants and insects // U. M IV. Composition of vapor isolated from certain species of Artemisia plants. Chem. Nat. Compd. 2001. 37 (4). P. 339–342. DOI: 10.1007/BF02282508.
16. Новые данные по химическому составу эфирного масла *Artemisia absinthium* L. Сибирской флоры / М. А. Ханина [и др.] // Химия растительного сырья. 2000. № 3. С. 33–40.
17. Composition and antimicrobial activity of the essential oil of *Artemisia absinthium* from Croatia and France / F. Juteau [et al.] // Planta Medica. 2003. No. 69. P. 158–161. DOI: 10.1055/s-2003-37714.
18. Aroma profile and bitter acid characterization of hop cones (*Humulus lupulus* L.) of five healthy and infected Polish cultivars / L. Pistelli [et al.] // Industrial Crops and Products. 2018. Vol. 124. P. 653–662. DOI: 10.1016/J.INDCROP.2018.08.009.
19. Bakkali F., Averbeck S., Averbeck D. M. Idaomar Biological effects of essential oils – A review // J. Food Chem. 2008. Vol. 46. P. 446–475. DOI: 10.1016/j.fct.2007.09.106.
20. Мягких Е. Ф., Марченко М. П., Новиков И. А. Сравнительный анализ гибридов *Origanum vulgare* L. по комплексу признаков // Таврический вестник аграрной науки. 2018. Т. 2, № 14. С. 89–95. DOI: 10.25637/TVAN.2018.02.08.
21. Изменение состава эфирного масла при разных сроках хранения сырья / А. В. Ткачев [и др.] // Химия растительного сырья. 2002. № 1. С. 19–30.
22. The Impact of Ozone Treatment in Dynamic Bed Parameters on Changes in Biologically Active Substances of Juniper Berries / A. J. Brodowska [et al.] // PLoS ONE. 10 (12): e0144855. DOI: 10.1371/journal.pone.0144855.
23. Brodowska A. J., Nowak A., Śmigielski K. Ozone in the food industry: Principles of ozone treatment, mechanisms of action, and applications: An overview // Crit Rev Food Sci Nutr. 2018. 58 (13). P. 2176–2201.
24. Влияние эфирных масел *Artemisia absinthium* и *Humulus lupulus* на динамику митохондриального мембранного потенциала клеток *S. cerevisiae* / И. С. Семитко [и др.] // Сборник научных трудов. 2021. С. 465–473. DOI: 10.52101/9785870191003_2021_465.

References

1. Korsakova S. P. The response of perennial essential oil crops to climate change in the conditions of the southern coast of Crimea. *Sbornik nauchnykh trudov Gosudarstvennogo Nikitskogo botanicheskogo sada no. 146* [Collection of scientific works of the State Nikitsky Botanical Garden]. Yalta, 2018, no. 146, pp. 61–71 (In Russian).

2. Karpuk V. V. *Farmakognoziya* [Pharmacognosy]. Minsk, BGU Pubb., 2011. 340 p. (In Russian).
3. Semitko I. S. Comparative characteristics of the influence of the species and the growing season on the amount of essential oil extracted from *Artemisia Absinthium* and *Artemisia vulgaris*. *Nauchnyy potentsial molodezhi – budushchemu Belarusi: materialy XI Mezhdunarodnoy molodezhnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [The scientific potential of youth – the future of Belarus: materials of the XI International Youth Scientific and Practical Conference]. Pinsk, 2017, part 1, pp. 342–343 (In Russian).
4. Rubén A. M., José S. M., Daniel A. C., Ricardo J. A. Grau Essential Oil of Hop Cones (*Humulus lupulus* L.). *Journal of Essential Oil Research*, 1999, vol. 11:1, pp. 13–15. DOI: 10.1080/10412905.1999.9701056.
5. Msaada K., Salem N., Bachrouh O., Bousselmi S., Tammar S., Chemical Composition and Antioxidant and Antimicrobial Activities of Wormwood (*Artemisia absinthium* L.) Essential Oils and Phenolics. *Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry*, 2015, vol. 2015, pp. 1–12. DOI: 10.1155/2015/804658.
6. Podeszwa T., Harasym J. New methods of hopping (dryhopping) and their impact on sensory properties of beer. *Acta Innovations*, 2016, no. 21, pp. 81–88.
7. Kobus-Cisowska J., Szymanowska-Powalowska D., Szczepaniak O., Kmiecik D., Przeor M., Gramza-Michalowska A., Szulc P. Composition and In Vitro Effect of Cultivars of *Humulus lupulus* L. Hops on Cholinesterase Activity and Microbial Growth. *Nutrients*, 2019, no. 11(6), pp. 1377–1381. DOI: 10.3390/nu11061377.
8. Mockute D., Bernotiene G., Nivinskiene O., Butkiene R. Variability of Volatiles of Wild Hops (*Humulus lupulus* L.) Growing in Eastern Lithuania. *Journal of Essential Oil Research*, 2008, vol. 20:2, pp. 96–101. DOI: 10.1080/10412905.2008.9699963.
9. Pistelli L., Ferria B., Cionia P.L., Koziara M., Agacka M., Skomra U. Aroma profile and bitter acid characterization of hop cones (*Humulus lupulus* L.) of five health and infected polish cultivars. *Industrial Crops and Products*, 2018, vol. 124, pp. 653–662. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.08.009.
10. Jirovetz L. Antimicrobial testings, gas chromatographic analysis and olfactory evaluation of an essential oil of hop cones (*Humulus lupulus* L.) from Bavaria and some of its main compounds. *Scientia Pharmaceutica*, 2006, no. 74, pp. 189–201. DOI: 10.3797/scipharm.2006.74.189.
11. Michele L., Skomra U., Agacka M., Stochmal A., Ambryszewska K., Oleszek W., Flamini G., Pistelli L. Characterisation of four popular Polish hop cultivars. *International Journal of Food Science and Technology*, 2013, no. 48, pp. 1770–1774. DOI: 10.1111/IJFS.12150.
12. Geszprych A., Przybył J.L., Kuczerenko A., Węglarz Z. Diversity of wormwood (*Artemisia absinthium* L.) growing wild in Poland in respect of the content and composition of essential oil and phenolic compounds. *Acta horticulturae*, 2011, no. 925, pp. 123–129. DOI: 10.17660/ActaHortic.2011.925.16.
13. Orava A., Raalb A., Arakb E., Müüriseppa M., Kailasa T. Composition of the essential oil of *Artemisia absinthium* L. of different geographical origin. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem*, 2006, no. 55 (3), pp. 155–165.
14. Llorens-Molina J.A, Vacas S, Castell V., Németh-Zámboriné E. Variability of essential oil composition of wormwood (*Artemisia absinthium* L.) affected by plant organ. *Journal of Essential Oil Research*, 2017, vol. 29:1, pp. 11–21. DOI: 10.1080/10412905.2016.1202152.
15. Khalilov L. M. Paramonov E.; Khalilova A. Identification and biological activity of volatile organic compounds emitted by plants and insects. *U. M IV. Composition of vapor isolated from certain species of Artemisia plants. Chem. Nat. Compd*, 2001, vol. 37 (4), pp. 339–342. DOI: 10.1007/BF02282508.
16. Khanina M. A., Serykh E. A., Pokrovskii L. M., Tkachev A. V. New data on the chemical composition of the essential oil of *Artemisia absinthium* L. Siberian flora. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2000, no. 3, pp. 33–40 (In Russian).
17. Juteau F. Composition and antimicrobial activity of the essential oil of *Artemisia absinthium* from Croatia and France. *Planta Medica*, 2003, no. 69, pp. 158–161. DOI: 10.1055/s-2003-37714.
18. Pistelli L., Ferria B., Cioni P.L., Koziara M., Agacka M., Skomra U. Aroma profile and bitter acid characterization of hop cones (*Humulus lupulus* L.) of five healthy and infected Polish cultivars. *Industrial Crops and Products*, 2018, vol. 124, pp. 653–662 (19). DOI: 10.1016/J.INDCROP.2018.08.009.
19. Bakkali F., Averbeck S., Averbeck D., Idaomar M. Biological effects of essential oils – A review. *J. Food Chem*, 2008, vol. 46, pp. 446–475. DOI: 10.1016/j.fct.2007.09.106.
20. Myagkih E. F., Marchenko M. P., Novikov I. A. Comparative analysis of hybrids of *Origanum vulgare* l. according to a set of signs. *Tavrisheskiy vestnik agrarnoy nauki* [Tauride Bulletin of Agrarian Science], 2018, vol. 2, no. 14, pp. 89–95. DOI: 10.25637/TVAN.2018.02.08 (In Russian).
21. Tkachev A.V. Koroliuk E. A., IUsubov M. S., Gurev A. M. Changing the composition of the essential oil at different periods of storage of raw materials. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2002, no. 1, pp. 19–30 (In Russian).

22. Brodowska A.J., Śmigielski K., Nowak A., Czyżowska A., Otlewska A. The Impact of Ozone Treatment in Dynamic Bed Parameters on Changes in Biologically Active Substances of Juniper Berries. *PLoS ONE*. 10 (12): e0144855. DOI: 10.1371/journal.pone.0144855.

23. Brodowska A. J., Nowak A., Śmigielski K. Ozone in the food industry: Principles of ozone treatment, mechanisms of action, and applications: An overview. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2018, no. 58(13), pp. 2176–2201.

24. Semitko I. S. Cheshchevik V. T., Bekhter A. Śmigielski K. Effect of essential oils of *Artemisia absinthium* and *Humulus lupulus* on the dynamics of the mitochondrial membrane potential of *S. cerevisiae*. *Sbornik nauchnykh trudov* [Collection of scientific papers], 2021, pp. 465–473. DOI: 10.52101/9785870191003_2021_465 (In Russian).

Информация об авторах

Черней Ирина Сергеевна – магистр биологических наук, аспирант. Полесский государственный университет (225710, г. Пинск, ул. Днепровской флотилии, 23, Республика Беларусь). E-mail: semitcko.i@yandex.ru

Bekhter Anastasiia – магистр технических наук, аспирант. Лодзинский технический университет (90-924, г. Лодзь, ул. Жеромского, 116, Республика Польша). E-mail: megwilyas@yandex.ru

Чещевик Виталий Тадеушевич – кандидат биологических наук. Полесский государственный университет (225710, г. Пинск, ул. Днепровской флотилии, 23, Республика Беларусь). E-mail: cheshchevik.v@polessu.by

Śmigielski Krzysztof – профессор, доктор технических наук. Лодзинский технический университет (90-924, г. Лодзь, ул. Жеромского, 116, Республика Польша). E-mail: krzysztof.smigielski@p.lodz.pl

Information about the authors

Cherney Irina Sergeyevna – Master of Biological Sciences, PhD student. Polessky State University (23, Dneprovskoy flotilii str., 225710, Pinsk, Republic of Belarus). E-mail: semitcko.i@yandex.ru

Bekhter Anastasiia – Master of Engineering, PhD student. Lodz Technical University (116, Zeromskiego str., 90-924, Lodz, Republic of Poland). E-mail: megwilyas@yandex.ru

Cheshchevik Vitaliy Tadeushevich – PhD (Biological). Polessky State University (23, Dneprovskoy flotilii str., 225710, Pinsk, Republic of Belarus). E-mail: cheshchevik.v@polessu.by

Śmigielski Krzysztof – Professor, DSc (Engineering). Lodz Technical University (116, Zeromskiego str., 90-924, Lodz, Republic of Poland). E-mail: krzysztof.smigielski@p.lodz.pl

Поступила 22.03.2022

УДК 543.544

А. Г. Санько, О. В. Стасевич

Белорусский государственный технологический университет

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОТОЖИРОВЫХ СЛЕДОВ ЧЕЛОВЕКА

В данной работе осуществлен анализ потожировых следов рук человека (женщины) хроматографическими методами для контроля изменения его состава с течением времени. Были подобраны оптимальные условия для проведения тонкослойной хроматографии (ТСХ). В результате наиболее оптимальной подвижной фазой являлась смесь петролейный эфир – диэтиловый эфир – уксусная кислота (90 : 10 : 1), при ее применении на ТСХ-пластинах идентифицировались 4 пятна с $R_f = 0,89$ – эфиры холестерина, $R_f = 0,76$ – триацилглицериды, $R_f = 0,30$ – жирные кислоты, $R_f = 0,13$ – холестерин. В течение 4 мес. этот состав оставался неизменным. Также потожировые следы были проанализированы по жирно-кислотному составу методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ), который показал наличие в его составе гомологических рядов насыщенных и ненасыщенных (с разной степенью ненасыщенности) жирных кислот с числом атомов углерода в цепи от 4 до 18. Кроме того, в незначительном количестве зарегистрированы алканы и ароматические углеводы, что согласуется с литературными данными. Наибольшее количество приходилось на жирные кислоты с содержанием C18 атомов углерода. Больше всего обнаруживалось линолевой (9,73%) и линоленовой (3,39%) кислот. Также было установлено соотношение содержаний олеиновой и стеариновой кислот, равное 0,26, что подтверждает принадлежность потожировых следов женщине.

Ключевые слова: потожировые следы, тонкослойная хроматография, газожидкостная хроматография, подвижная фаза, идентификация, жирно-кислотный состав, олеиновая кислота, стеариновая кислота.

Для цитирования: Санько А. Г., Стасевич О. В. Хроматографический анализ потожировых следов человека // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 191–194.

A. G. San'ko, O. V. Stasevich

Belarusian State Technological University

CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF HUMAN SWEAT-FAT TRACES

In this work, the analysis of sweat-fat traces of human (female) hands by chromatographic methods was carried out to control changes in its composition over time. The optimal conditions for thin layer chromatography (TLC) were selected, as a result, the most optimal mobile phase was a mixture of petroleum ether – diethyl ether – acetic acid (90 : 10 : 1), when using it on TLC plates, 4 spots with $R_f = 0.89$ – cholesterol esters, $R_f = 0.76$ – triacylglycerides, $R_f = 0.30$ – fatty acids, $R_f = 0.13$ – cholesterol were identified. Within 4 months this composition remained unchanged. Also sweat-fat traces were analyzed by fatty acid composition by gas-liquid chromatography (GLC), which showed the presence in its composition of homologous series of saturated and unsaturated (with varying degrees of unsaturation) fatty acids with the number of carbon atoms in the chain from 4 to 18. In addition, alkanes and aromatic carbohydrates were registered in insignificant amounts, which is in accordance with the literature data. The largest amount was accounted for by fatty acids containing C18 carbon atoms. Most of all, linoleic (9.73%) and linolenic (3.39%) acids were found. It was also established the ratio of the contents of oleic and stearic acids, equal to 0.26, which confirms that the sweat-fat traces belong to a woman.

Key words: sweat-fat traces, thin-layer chromatography, gas-liquid chromatography, mobile phase, identification, fatty acid composition, oleic acid, stearic acid.

For citation: San'ko A. G., Stasevich O. V. Chromatographic analysis of human sweat-fat traces. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 191–194 (In Russian).

Введение. Исследование биологических следов имеет важное идентификационное и диагностическое значение в криминалистической деятельности. По своей природе эти следы содержат информацию, используемую для идентификации

личности, установления причастности лица к совершенному деянию, определения механизма преступления и других сведений, позволяющих выяснить обстоятельства, подлежащие доказыванию.

Одним из наиболее распространенных объектов экспертного исследования являются потожировые следы (ПЖС) человека, чаще следы рук. В состав потожировых выделений человека входят липиды, белковые компоненты, простые органические и неорганические вещества, так как они образуются секретными потовыми и сальными железами.

Вывод: следы на том или ином предмете, оставленные определенным лицом, имеют важное, а часто решающее значение для изобличения преступника, так как устанавливаются факт пребывания конкретного лица на месте преступления, его непосредственный контакт с конкретным предметом [1].

Методы обнаружения и выявления следов рук подразделяются на визуально-оптические, физические, химические, физико-химические и биологические [2].

Наиболее распространенными являются физический (с помощью магнитного дактилоскопического черного порошка), химический (с помощью нингидрина), физико-химический (с помощью цианокрилата). При этом дактилоскопический метод наиболее экспрессный и простой в применении, однако он эффективен только для обнаружения недавно образованных следов (которым не более 30 дней). Цианокрилатный метод можно применять для выявления следов рук, давность образования которых не ограничена, но он более сложен и длителен [2].

После использования дактилоскопического метода на одном и том же образце применение цианокрилатного невозможно. Поэтому актуальным вопросом является оценка давности исследуемых следов для подбора соответствующего метода их обнаружения. Оценка давности ПЖС рук можно осуществить по его составу, так как известно, что с течением времени он изменяется. Наиболее эффективными методами в определении состава являются хроматографические, так как основной компонент ПЖС – липиды.

Основная часть. Цель данной работы – оценка изменения липидного состава ПЖС человека с помощью методов тонкослойной и газожидкостной хроматографии в течение 4 мес.

Объектами исследования являлись ПЖС рук женщины, оставленные на предварительно очищенных гексаном предметных стеклах.

Для оценки липидного состава применяли метод тонкослойной хроматографии – он наиболее простой и недорогой, а также может быть использован в рутинных криминалистических исследованиях. Для осуществления ТСХ анализа сначала были подобраны оптимальные условия разделения (состав подвижной фазы).

В качестве неподвижной фазы служили силикагелевые пластины Kieselgel 60 F254 (США), а в качестве подвижной – неполярные растворители

(петролейный и диэтиловый эфиры, гексан) с небольшими добавками более полярных растворителей, таких как ацетон, метанол, уксусная кислота и вода.

Выделение липидов ПЖС осуществляли путем экстракции хлороформом в течение 10 мин с поверхности предметного стекла. Исследуемые образцы упаривали на роторном испарителе под вакуумом и растворяли в 0,5 мл хлороформа. Далее полученный экстракт наносили тонким капилляром на ТСХ пластины.

Детектирование веществ на пластинах проводили путем обработки парами йода. Идентификацию производили путем расчета показателя R_f веществ в соответствующей элюирующей системе.

В табл. 1 приведены соотношения для каждой из 5 используемых систем растворителей.

Таблица 1

Состав подвижной фазы для ТСХ-анализа

Номер системы	Состав подвижной фазы	Соотношение растворителей, %, об.
1	Петролейный эфир – диэтиловый эфир – уксусная кислота	70 : 30 : 2
2	Хлороформ – метанол – уксусная кислота – вода	25 : 10 : 3 : 2
3	Гексан – диэтиловый эфир – уксусная кислота	165 : 15 : 1
4	Петролейный эфир – диэтиловый эфир – уксусная кислота	90 : 10 : 1
5	Хлороформ – метанол – вода	25 : 10 : 1

При использовании таких систем, как хлороформ – метанол – уксусная кислота – вода и хлороформ – метанол – вода, происходило наименее эффективное разделение липидов, на хроматограммах регистрировались только 3 пятна, а также наблюдался заброс веществ к линии фронта. Более полное и эффективное разделение нейтральных липидов было достигнуто при применении системы растворителей петролейный эфир – диэтиловый эфир – уксусная кислота (90 : 10 : 1). На хроматограмме регистрировались 4 пятна.

В подобранной системе растворителей липиды в соответствии с литературными данными могут быть разделены в следующей последовательности: фосфолипиды и моноглицериды, диглицериды, холестерин, жирные кислоты, триацилглицериды, эфиры холестерина. Исходя из приведенной выше последовательности разделения возможно предположить идентификацию веществ следующим образом: $R_f = 0,89$ – эфиры холестерина, $R_f = 0,76$ – триацилглицериды, $R_f = 0,30$ – жирные кислоты, $R_f = 0,13$ – холестерин.

Таким образом, один раз в месяц в течение 4 мес. в системе растворителей 4 был произведен ТСХ анализ идентичных образцов ПЖС женщины, который показал, что на ТСХ-пластинах все также регистрировались 4 пятна с показателями R_f , указанными выше. Это говорит о том, что липидный состав в течение 4 мес. не изменился, также для контроля дальнейшего изменения липидного состава образец был подвергнут анализу газожидкостной хроматографии. Полученный липидный экстракт ПЖС с предметного стекла давностью 4 мес. упаривали на роторном испарителе, помещали в стеклянные ампулы, приливали 1 см^3 раствора 2%-ной серной кислоты в метаноле с внутренним стандартом – маргариновой кислотой (C17:0; $1,35\text{ мг/см}^3$). Ампулы запаивали на газовой горелке, гидролиз триацилглицеридов с одновременным метилированием образующихся жирных кислот проводили при температуре $(80 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Затем ампулы охлаждали до комнатной температуры, вскрывали и экстрагировали метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) гексаном. Отстоявшуюся верхнюю гексановую фракцию разделяли методом газовой хроматографии на хроматографе Agilent 7820A, оснащенный пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой ZB-Wax $0,25\text{ мм} \times 30\text{ м} \times 0,25\text{ мкм}$ (полиэтилен гликоль). Анализ проводили при скорости потока гелия $35,933\text{ см}^3/\text{с}$; инжектора – 250°C , детектора – 275°C , температурный режим термостата колонки – начальная температура 150°C , нагрев до 250°C со скоростью $2,9^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдерживается в течение 3 мин. Объем анализируемой пробы – 1 мкл.

Идентификацию метиловых эфиров жирных кислот производили по времени удерживания при разделении стандартных смесей (Supelco

Park, USA) этих веществ и оценивали в процентах от весового суммарного содержания по отношению к внутреннему стандарту (рисунок).

Качественная картина хроматографического разделения характеризуется наличием гомологических рядов метиловых эфиров насыщенных и ненасыщенных (с разной степенью ненасыщенности) жирных кислот с числом атомов углерода в цепи от 4 до 18. Кроме того, в незначительном количестве зарегистрированы алканы и ароматические углеводы, что согласуется с литературными данными [3–5].

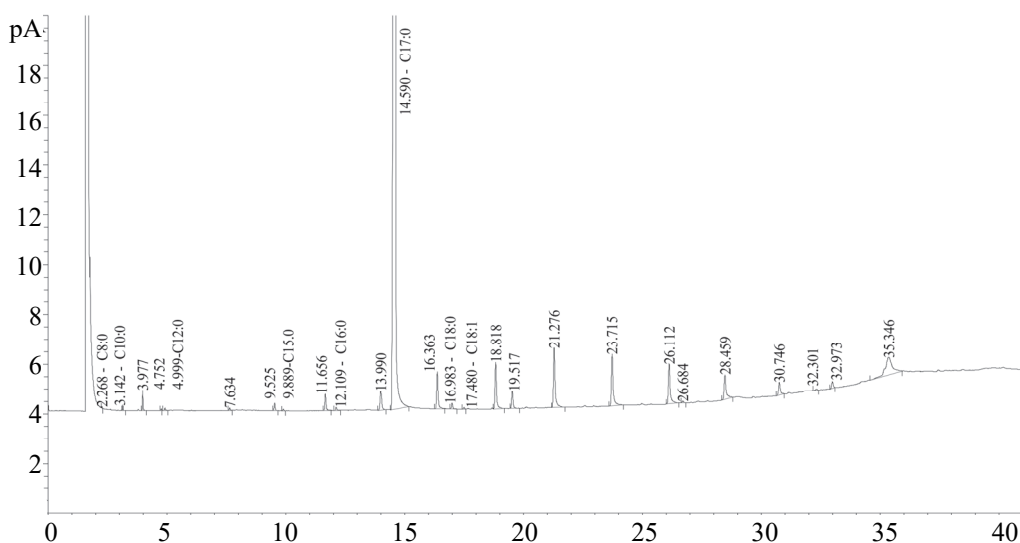
Результаты проведенного анализа потожировых следов рук методом ГЖХ представлены в табл. 2

Как видно, наибольшее количество приходится на жирные кислоты с содержанием C18 атомов углерода. Больше всего обнаруживалось полиненасыщенных жирных кислот – линолевой (9,73%) и линоленовой (3,39%).

Таблица 2
Результаты жирно-кислотного анализа ПЖС методом ГЖХ

№	Обозначение жирной кислоты	Количество, %*
1	C4:0	1,70
2	C8:0	0,08
3	C10:0	0,33
4	C12:0	0,25
5	C15:0	0,22
6	C16:0	0,52
7	C18:0	1,07
8	C18:1	0,28
9	C18:2	9,73
10	C18:3	3,39

*Нормализация на 100%.



ГЖХ-хроматограмма жирно-кислотного состава ПЖС женщины

Это может быть связано с тем, что образец уже хранился в течение 4 мес. и произошел процесс десатурации олеиновой и стеариновой кислот. Ранее было установлено, что соотношение содержаний олеиновой и стеариновой кислот в ПЖС является определяющим при установлении половой принадлежности следов человека. В полученных данных это соотношение составляет 0,26, что указывает на принадлежность ПЖС женщине (менее 0,6) [3–5].

Заключение. Таким образом, было выявлено, что оптимальной элюирующей системой для проведения ТСХ анализа ПЖС человека является петролейный эфир – диэтиловый эфир – уксусная кислота (90 : 10 : 1), при ее применении на ТСХ-пластинах идентифицируются 4 пятна с $R_f = 0,89$ – эфиры холестерина, $R_f = 0,76$ – триацилглицериды, $R_f = 0,30$ – жирные кислоты,

$R_f = 0,13$ – холестерин. В течение 4 мес. этот состав оставался неизменным.

По результатам ГЖХ-анализа образца ПЖС давностью 4 мес. было установлено соотношение олеиновой и стеариновой кислот, которое составило 0,26 и подтвердило принадлежность этих следов женщине. Наибольшее количество в липидном экстракте ПЖС приходилось на полиненасыщенные С18 кислоты, что может быть связано с процессом десатурации олеиновой и стеариновой кислот с течением времени.

Далее с помощью методов ТСХ и ГЖХ будут идентифицированы изменения компонентов ПЖС с течением времени для установления давности образования следов рук и подбора соответствующего метода их обнаружения при проведении криминалистической экспертизы.

Список литературы

1. Белкин Р. С. Криминалистическая энциклопедия М.: БЕК, 1997. 340 с.
2. Современные методы обнаружения и фиксации следов рук / Г. Л. Грановский [и др.] // Экспертная техника. 1989. Вып. 110. С. 3–19.
3. Моисеева Т. Ф. Комплексное криминалистическое исследование потожировых следов человека М.: Городец, 2000. 223 с.
4. Моисеева Т. Ф. Роль жирных кислот в идентификации и диагностики человека // Научные сообщения на теоретическом семинаре криминалистических чтений. 1997. Вып. 3–4. С. 27–31.
5. Моисеева Т. Ф., Шевырева Е. В., Морозова А. Л. Определение пола человека по составу жирных кислот потожировых следов рук // Экспертная практика и новые методы исследования. 1995. Вып. 2. С. 1–9.

References

1. Belkin R. S. *Kriminalisticheskaya entsiklopediya* [Forensic Encyclopedia]. Moscow, BEK Publ., 1997. 340 p. (In Russian).
2. Granovskiy G. L., Moiseyeva T. F., Yaroslav Yu. Yu., Gagloshvili A. U. Modern methods for detecting and fixing handprints. *Ekspertnaya tekhnika* [Expert Technique], 1989, issue 110, pp. 3–19 (In Russian).
3. Moiseyeva T. F. *Kompleksnoye kriminalisticheskoye issledovaniye potozhirovykh sledov cheloveka* [Comprehensive forensic investigation of human sweat and fat traces]. Moscow, Gorodets Publ, 2000. 223 p. (In Russian).
4. Moiseyeva T. F. The role of fatty acids in human identification and diagnosis. *Nauchnyye soobshcheniya na teoreticheskom seminaro kriminalisticheskikh chteniy* [Scientific reports at the theoretical seminar of forensic readings], 1997, issue 3–4, pp. 27–31 (In Russian).
5. Moiseyeva T. F., Shevyreva E. V., Morozova A. L. Determining the sex of a person by the composition of fatty acids in sweat-fat traces of hands. *Ekspertnaya praktika i novyye metody issledovaniya* [Expert practice and new research methods], 1995, issue 2, pp. 1–9 (In Russian).

Информация об авторах

Санько Александра Геннадьевна – магистрант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: alyaevtuh@mail.ru

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

Information about the authors

San'ko Aleksandra Gennad'yevna – Master's degree student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alyaevtuh@mail.ru

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

Поступила 16.06.2022

УДК 543.2, 543.4, 545.5, 678.6, 678.7, 664.2

**М. В. Рымовская¹, М. В. Раткевич², А. Ф. Петрушеня¹,
И. А. Гребенчикова¹, Д. А. Рагатка³**

¹Белорусский государственный технологический университет

²ООО «Пласттрейд М»

³ЗАО «Гринэйр»

СОСТАВ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ БИОРАЗЛАГАЕМОЙ УПАКОВКИ

Для тонкостенной и многослойной упаковки, изготовленной из разнообразных по составу, в том числе из трудноразрушаемых в окружающей среде материалов, сложно организовать рециклинг. Глобальная тенденция перехода к биологически разрушаемым материалам для производства таких изделий поддержана и в Республике Беларусь: в розничной продаже появляются упаковочные пакеты с маркировкой соответствия требованиям, позволяющим успешно их компостировать в смеси с растительными и пищевыми отходами. Изучение состава полимерной матрицы образца такого материала стало целью исследования.

Использованные методы исследования охватывали традиционные способы анализа состава полимеров как синтетического, так и природного происхождения. Качественно установлено присутствие в составе образца материала крахмала, показано малое содержание низкомолекулярных и зольных веществ, отсутствие азотсодержащих органических веществ. Изучение растворимости образца материала в органических растворителях и растворах кислот и щелочей позволило предположить многокомпонентный состав образца материала и оценить размер частиц крахмала. Кислотный гидролиз образца материала привел к установлению присутствия в составе полимерной матрицы относительно легко гидролизуемого с высвобождением кислот компонента, а также полилактида. Сравнение ИК-спектра образца материала с библиотекой спектров выявило наличие полимера терефталевой кислоты. Присутствие крахмала, полилактида и полимера терефталевой кислоты подтверждено термогравиметрическим анализом, оценено их содержание в материале по убыли массы образца при нагревании.

Ключевые слова: биоразлагаемая упаковка, полимерный материал, кукурузный крахмал, полилактид, молочная кислота, полимер терефталевой кислоты, растворимость, качественная реакция, ИК-спектроскопия, термогравиметрия.

Для цитирования: Рымовская М. В., Раткевич М. В., Петрушеня А. Ф., Гребенчикова И. А., Рагатка Д. А. Состав полимерной матрицы биоразлагаемой упаковки // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геология. 2022. № 2 (259). С. 195–209.

**M. V. Rymovskaya¹, M. V. Ratkevich², A. F. Petrushenya¹, I. A. Grebenchikova¹,
D. A. Ragatka³**

¹Belarusian State Technological University

²LLC “Plasttrade M”

³CJSC “Greenair”

POLYMERIC MATRIX COMPOSITION OF BIODEGRADABLE PACKAGE

It is difficult to organize recycling for thin-walled and multilayer packaging made of various materials compositions, including materials that are difficult to destroy in the environment. The global trend of transition to biodegradable materials for the production of such products is also supported in the Republic of Belarus; packaging bags with conformity marks appear in retail sales, allowing them to be successfully composted in a mixture with plant and food waste. The study of the composition of the polymer matrix of such material became the study goal.

The research methods had covered the traditionally used methods for analyzing the polymer composition of both synthetic and natural origin. The presence of starch in the composition of the sample was qualitatively established, a low content of low molecular weight and ash substances, and the absence of nitrogen-containing organic substances were shown. The study of the solubility of the material sample in organic solvents and solutions of acids and alkalis made it possible to assume the multicomponent composition of the material sample and to estimate the size of starch particles. Acid hydrolysis of the material sample made it possible to establish the presence in polymer matrix composition of a relatively easily hydrolysable component with the release of acids, as well as polylactide. Comparison of the IR spectrum of the material sample with the library of spectra made it possible to reveal the presence of a terephthalic acid polymer. The pres-

ence of starch, polylactide and terephthalic acid polymer is confirmed by thermogravimetric analysis; their content in the material is estimated by the decrease in the sample weight upon heating.

Key words: biodegradable package, polymer material, corn starch, polylactide, lactic acid, terephthalic acid polymer, solubility, qualitative reaction, IR-spectroscopy, thermogravimetry.

For citation: Rymovskaya M. V., Ratkevich M. V., Petrushenya A. F., Grebenchikova I. A., Ragatka D. A. Polymeric matrix composition of biodegradable package. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 195–209 (In Russian).

Введение. Разложение традиционных синтетических упаковочных материалов (например, полиэтилена и полипропилена) длится десятки и сотни лет. Эти сроки могут быть значительно сокращены в случае использования биоразлагаемых полимеров как синтетического (произведенных на основе продуктов нефтехимии), так и естественного (полученных путем переработки сельскохозяйственного сырья, панцирей ракообразных, коровьего молока и др.) происхождения [1].

Переход к использованию биологически разрушаемых упаковочных материалов уже стал глобальной тенденцией. Принятое в январе 2020 г. Постановление Совета министров Республики Беларусь «О поэтапном снижении использования полимерной упаковки» [2] предусматривает создание отечественных технологий и организации производства биоразлагаемой упаковки из растительного сырья.

На территории Республики Беларусь в области признания упаковки биоразлагаемой действует тот же стандарт (ГОСТ EN 13432–2015 [3]), что и на территории Евросоюза (EN 13432:2000). Он устанавливает требования и критерии для определения способности упаковки и упаковочных материалов к биологическому разложению при компостировании или анаэробной переработке (условия и длительность процессов, содержание сухого остатка, органических и минеральных веществ). Кроме того, согласно стандарту признаваемый биоразлагаемым упаковочный материал должен состоять из компонентов, биоразлагаемость которых экспериментально доказана, поэтому наработка опыта установления компонентного состава полимерных биоразлагаемых упаковочных материалов становится актуальной.

В состав коммерчески выпускаемых биоразлагаемых упаковочных материалов часто входит сельскохозяйственное сырье (крахмал и целлюлозосодержащее), в том числе в модифицированном виде (термопластичные материалы на основе крахмала (TSC), ацетат целлюлозы (CA)) [4, 5], получаемые путем химического синтеза материалы из группы полиэфигов – полиэтиленадипаттерефталат (PBAT), полибутиленсукцинат (PBS), поликапролактон (PCL), продукты поликонденсации гидроксикислот (коммерциализировано производство полимо-

лочной кислоты) [6, 7], а также полигидроксиалканоаты микробного происхождения (PHA) [8]. Наибольший удельный вес в мировом производстве имеют материалы из группы полиэфигов (40,0%) и полилактидов (44,3%) [9].

С середины 2019 г. на территории страны начато производство и продажа в розничной сети упаковочных пакетов с маркировкой соответствия EN 13432. По утверждению изготовителя [10], в состав данных пакетов входят лишь компоненты зерна кукурузы и не входят синтетические полимерные материалы, а сами пакеты полностью разлагаются при компостировании. На настоящий момент получение приемлемого по стоимости и прочности упаковочного материала из компонентов только природного происхождения с органолептическими свойствами синтетических полимеров типа полиэтилена – пока не решенная задача.

Основная часть. В состав зерна кукурузы входят биополимеры (крахмал, полисахариды клетчатки, белки) и низкомолекулярные органические и неорганические вещества. Последние в составе материала, перерабатываемого с использованием экструдеров, обуславливают изменение его свойств и снижение качества, вплоть до утраты технологичности, поэтому предположили предварительное фракционирование зерна кукурузы для отделения веществ неполимерного строения. Такое разделение на фракции заложено, например, в технологии кукурузного крахмала: проводится постадийное измельчение зерна кукурузы с целью разрушения растительных клеток и экстракции крахмала с сопутствующими примесями водой, из полученной суспензии выделяют различные фракции: крахмал, клетчатку, глютен, зародыш и др. [11]. В этом производстве тонкость помола зерна должна обеспечивать разрушение клеточной стенки для выхода гранул крахмала, по возможности, без их дробления (средний размер гранул 5–25 мкм) [12]. Для получения тонкостенных пластиковых изделий с приемлемой прочностью, напротив, требуется тонкое измельчение сыпучих компонентов, служащих наполнителями.

При использовании оборудования для производства синтетических пленочных изделий сложно успешно перерабатывать материалы, созданные на основе только лишь крахмала или

клетчатки. Работы по изучению свойств крахмала [13] и его модификации путем излучения [14] либо экструзии [15], направленные на улучшение технологических характеристик материалов на его основе, пока не дали желаемого результата, способы модификации целлюлозы более проработаны. Согласно данным [16, 17], для достижения удовлетворительных технологических показателей полимерная матрица материала должна включать более одного полимера, содержать наполнители и другие технологические добавки, при этом свойства полученной системы будут сильно отличаться от свойств ее составляющих.

Таким образом, представляло интерес подтверждение факта использования биополимеров кукурузы в качестве единственного сырья для производства упаковочного материала.

Цель работы – изучить состав полимерной матрицы образца упаковочного материала, заявленного как биоразлагаемый, и степень ее соответствия требованиям ГОСТ EN 13432–2015 «Упаковка. Требования к использованию упаковки посредством компостирования и биологического разложения. Проверочная схема и критерии оценки для распределения упаковок по категориям».

Материалы и методы исследования. Объектом исследования являлись мешки для органических отходов размером 56×68 см (производитель – ООО «ЛогоПолимер», г. Логойск, Республика Беларусь), маркированные производителем как изготовленные на основе кукурузы и полностью разлагаемые при промышленном компостировании.

Предмет исследования – состав полимерной матрицы объекта исследования и степень соответствия его современным требованиям к биоразлагаемому упаковочным материалам.

Для установления состава полимерной матрицы были использованы методы анализа, применяемые для полимеров как биологического происхождения, так и полученных путем химического синтеза.

Органолептическая характеристика образца материала включала запах, цвет, оценку поверхности с использованием тактильного осязания. Установление влажности и содержания сухих веществ проводили по [18], доли минеральных веществ в сухом остатке – по [19]. Микроскопирование образца материала в виде пленки, волокнистого осадка после осаждения этанолом из суспензии в дихлорэтаноле и суспензий после нанесения их тонким слоем на предметное стекло и подсушивания осуществляли на биологическом микроскопе при увеличении 900×.

Химический анализ образца полимерного материала потребовал подготовки – дисперги-

рования на как можно более мелкие фрагменты для увеличения площади контакта частиц с реагентами. Механическое измельчение осуществляли на лабораторной мельнице IKAMF 10 basic. Для изучения растворимости образца материала использовались органические растворители известных товарных марок (бензин АИ-92, бензиновые растворители «Нефрас С2-80/120» и «Нефрас-С4-155/200», растворитель для смывки типографской краски С-К Chemicals G-Solv G-1 на основе предельных углеводородов), чистые органические растворители разных полярностей (трихлорметан, дихлорметан, нитробензол, бензол, толуол, диметилформамид, этиловый эфир уксусной кислоты, ацетон, н-гексан, ацетонитрил, нитрил акриловой кислоты), 10%-ные растворы серной кислоты и гидроксида натрия, хромовая смесь (приготовлена по [20]). Навеску воздушно-сухого полимерного материала, предварительно измельченного на лабораторной мельнице IKAMF 10 basic, помещали в пробирку с соответствующим реагентом и проводили визуальный контроль состояния реакционной массы через 2 ч, 2 и 7 сут.

Как показали результаты эксперимента, растворение образца материала наилучшим образом происходило в ди- и трихлорметане с образованием достаточно стабильной вязкой суспензии. Последующее внесение в суспензию этилового спирта приводило к образованию плотного осадка, по структуре напоминающего упругие спутанные волокна и имеющего большую удельную поверхность, чем исходный образец.

На основании полученных данных подготовку проб для последующих анализов осуществляли следующим образом. Навеску образца материала массой 3 г помещали в химический стакан, в который затем вносили 30 см³ дихлорэтана. Через 3–5 мин после образования вязкой суспензии вносили 20 см³ этанола, что приводило к выпадению в осадок нерастворимой в этаноле части материала. Осадок отделяли от мутноватой жидкой фазы, количественно переносили в чашку Петри и высушивали до постоянной массы.

В полученных дихлорэтаново-этанольном экстракте и волокнистом осадке устанавливали содержание редуцирующих веществ [21, с. 136–138] и белка [22], для чего осадок предварительно подвергали кислотному гидролизу по [21, с. 134–136] и [22] соответственно.

В зерне кукурузы основная масса белка распределена между двумя фракциями – проламиновой (растворима в этаноле) и глютенном (не растворим в воде и этаноле). Проламиновая фракция в зерне кукурузы прочно связана с клетчаткой. Для установления присутствия белка на анализ брали 10 см³ экстракта либо

1 г волокнистого осадка. При предполагаемом суммарном содержании компонентов кукурузы на уровне 50–100% от сухой массы материала ожидаемое количество проламиновой фракции белка в экстракте составило бы 0,01–0,02 г, глютен – 0,03–0,06 г.

Для установления наличия легкогидролизуемых веществ проводили процесс гидролиза образца материала в мягких условиях (кипячение в течение 3 ч с обратным холодильником в 2%-ном растворе HCl). Далее в непрогидролизованном остатке оценивали содержание трудногидролизуемых веществ, для чего осуществляли вторую ступень гидролиза (кипячение в течение 3 ч с обратным холодильником в 80%-ном растворе H₂SO₄).

Количество продуктов гидролиза оценивали по потере массы образца материала, а также по содержанию редуцирующих веществ в пересчете на глюкозу и уксусную кислоту [23, 24].

Для установления присутствия крахмала 0,1 г механически измельченного образца помещали в пробирку с дистиллированной водой. Экстракцию проводили при комнатной температуре в течение 1 сут, во втором варианте образец дополнительно кипятили в течение 5 мин. Присутствие крахмала в надосадочной жидкости устанавливали по реакции Штрмейера [25].

Наличие молочной кислоты устанавливали при помощи качественной реакции Уффельмана [26].

Для определения полимерной основы использовали метод инфракрасной спектроскопии (спектрофотометр BrukerAlpha в инфракрасном спектре в режиме Transmittance с Фурье преобразованием).

Массовые концентрации и температуры сгорания компонентов материала устанавливали методом термогравиметрического анализа с использованием термоаналитической системы TGA/DSC-1/1600 HF (Mettler Toledo Instruments, Швейцария).

Для установления доли терефталевой кислоты делали выборку коммерчески известных и разрабатываемых (упоминаемых только в научных статьях) полиэфиров разной структуры, рассчитывали молярную массу регулярного звена полимерной цепи в предположении регулярности ее структуры и определяли отношение молярной массы терефталевой кислоты (166 г/моль) к молярной массе звена цепи, выражали его в массовых процентах.

Аналитически установленный состав образца материала сравнивали с критериями оценки, приведенными в ГОСТ EN 13432–2015 (приложение А на с. 6) в части соответствия потерь массы при сжигании (должны быть не менее

50% от сухой массы) и состава существенных (составляющих более 1 мас. % от сухой массы) органических компонентов, к каждому из которых предъявляется требование биоразлагаемости.

Результаты и их обсуждение. Образец материала в виде пленки, приятен на ощупь, напоминает изделия из полиэтилена, немного хрустит при растирании между пальцами (подобный хруст ощущается при трении гранул крахмала друг о друга), имеет характерный запах подгоревшей муки. Последнее может быть обусловлено процессами, происходящими при обработке крахмалсодержащих материалов в производственных экструдерах (в частности, набуханием, клейстеризацией и гидролизом крахмала).

Тонкого механического измельчения образца материала добиться не удалось из-за его упругих и эластических свойств. В измельченном образце материала качественно установлено присутствие крахмала. Кипячение измельченного образца в воде привело к более интенсивному окрашиванию надосадочной жидкости при внесении йода. Добиться приемлемого по точности результата количественного определения крахмала путем химического анализа не удалось, однако устанавливаемая массовая доля крахмала имела прямую корреляцию со степенью помола материала, и нами был сделан вывод о равномерном распределении крахмала в полимерной матрице и тесной связи с ней.

Влажность полимерного материала составила $7 \pm 1\%$ и была сопоставима с таковой для воздушно-сухих товарного кукурузного крахмала и зерна (до 14% по [27] и [28] соответственно).

Доля органических и минеральных (зольных) веществ в сухом остатке составила 97 ± 1 и 2 ± 1 мас. % соответственно.

Установлено, что в 10%-ном растворе серной кислоты образец материала не изменяет консистенции при температуре 20 и 80°C, однако цвет его становится белесым. В то же время при обработке хромовой смесью уже при 20°C окисление и полное растворение материала происходит менее чем за 10 мин.

При взаимодействии с 10%-ным раствором щелочи наблюдалась фрагментация материала с образованием хорошо различимого осадка, состоящего из мелких легких тонких пластинчатых фрагментов (см. фото на рис. 1). Масса осадка составила около 6,7% от массы сухих веществ образца. Продолжительность деструкции материала в щелочной среде зависит от температуры: процесс занимает от 10 мин до 1 ч и более при 80 и 20°C соответственно. Отмечен также характерный запах формальдегида – нормального продукта распада сахаров в щелочных условиях [29].

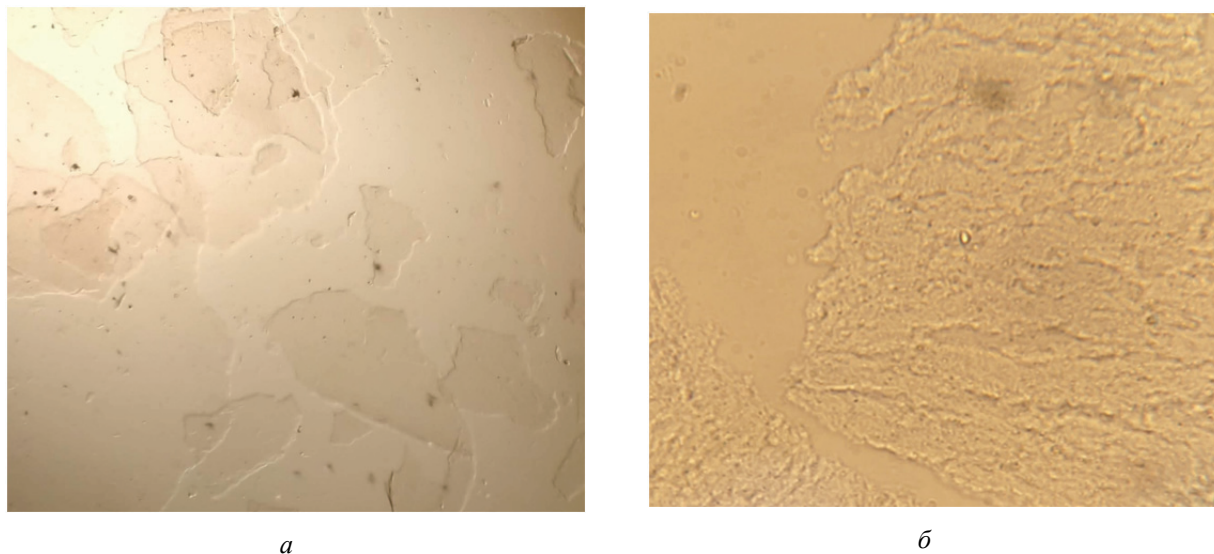


Рис. 1. Микрофотография нерастворимого в 10%-ном растворе NaOH остатка при увеличении:
а – 100×; *б* – 900×

Согласно литературным данным, при комнатной температуре в щелочных растворах происходит клейстеризация крахмала [30, с. 156], целлюлоза же растворима частично [31]. Как показали результаты эксперимента, нейтрализация надосадочной жидкости приводит к образованию суспензии, дающей яркую качественную реакцию на крахмал, что подтверждает его наличие в материале.

При взаимодействии образца материала с такими веществами, как бензол, нитробензол, толуол, диметилформамид, этиловый эфир уксусной кислоты и ацетон, наблюдалось его набухание и снижение упругости. При внесении образца материала в *n*-гексан жидкая фаза окрашивалась в желтый цвет предположительно из-за присутствия в составе материала липидов и жирорастворимых веществ [32]. Исследуемый материал растворим в трихлорметане (хлороформе) и дихлорметане (хлористом метиле) с образованием вязкой мутной суспензии. Отмечена закономерность повышения растворимости образца материала при ослаблении водородных связей между молекулами растворителя.

Для сравнения проверили растворимость в дихлорэтано наиболее распространенных синтетических пластмасс со сходными технологическими свойствами: линейного полиэтилена высокого давления, полиэтилена низкой плотности высокого давления и полипропилена. Результат был во всех случаях отрицательным, что позволило исключить присутствие данных полимеров в исследуемом образце материала.

Однако тот факт, что при взаимодействии образца с ди- и трихлорметаном не образуется истинный однородный раствор, говорит о на-

личии в составе образца более чем одного полимера. При этом как минимум один из них должен быть нерастворим или ограниченно растворим в хлороформе и хлористом метиле и как минимум один – растворим.

Поиск информации показал, что растворение в указанных веществах при температуре 20°C характерно для полистирола и его сополимеров, полиакрилатов [33], полилактида (PLA-пластика) [34], а при нагревании до 80°C – полиэтилентерефталата, полиэтилена, полипропилена. Крахмал и целлюлоза не растворяются в хлороформе [35], но этерифицированные ацетаты целлюлозы – растворимы [36].

Из-за быстрого испарения растворителей и высокой вязкости полученных суспензий выделить из них отдельные фракции для последующего анализа физическими методами (филтрованием и центрифугированием) не удалось. В дальнейших экспериментах учитывали различную растворимость компонентов материала в растворителях разной полярности. Так, первоначально проводили обработку образца менее полярными растворителями (ди- и трихлорэтаном) с целью его разрыхления. Далее осуществляли экстракцию компонентов, в большей степени взаимодействующих с полярными растворителями. Для этих целей использовали воду, растворимость которой в ди- и трихлорэтано невысока.

По результатам данного эксперимента установлено, что доля водорастворимых примесей составляет менее 1% от массы образца (это сопоставимо с зольностью материала). Редуцирующие вещества (моносахариды, органические кислоты) не обнаружены. Сделан вывод об отсутствии в составе материала водорастворимых

низкомолекулярных компонентов кукурузы, которые в производстве кукурузного крахмала в значительном количестве содержатся в зародыше и экстракте. Таким образом, показано, что не все компоненты зерна кукурузы входят в состав пластмассы.

Для ответа на вопрос, входят ли в состав материала клетчатка (содержащая проламиную фракцию белка кукурузы, растворимую в этаноле) и глютен (растворимая в щелочном растворе фракция белка), требовалось разделение суспензии, полученной при растворении образца материала в дихлорэтане, на две фракции по растворимости в этаноле. Этанол смешивается с дихлорэтаном в любых соотношениях, и внесение его в суспензию в избытке приводило к появлению в основном волокнистого осадка белого цвета (рис. 2), который легко отделялся фильтрованием. Количество и толщина волокон в осадке зависят от условий – чем интенсивнее перемешивание при смешении жидкостей, тем больше в составе осадка волокон и тем они тоньше.

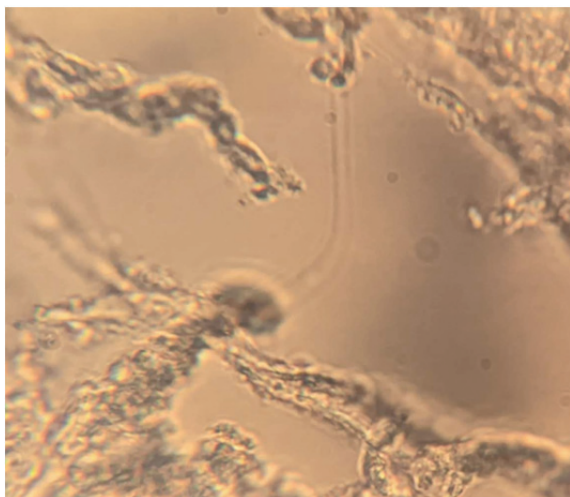


Рис. 2. Общий вид волокнистого осадка, выпадающего при внесении этанола в суспензию, полученную при растворении образца материала в дихлорэтане при увеличении 900×

Фильтрат и осадок анализировали отдельно, при этом получены следующие данные: содержание сухих веществ в фильтрате составило $0,4 \text{ г/дм}^3$, либо 8 мг/г абсолютно сухого образца материала ($0,8 \text{ мас. \%}$). Это сопоставимо с содержанием в материале проламинной фракции белка кукурузы. Количественный и качественный анализ показал отсутствие белка в составе сухих веществ фильтрата и волокнистого осадка. Данный факт говорит о том, что для производства биоразлагаемого материала фракции, содержащие белок (клетчатку и глютен), не использовали. На основании полученных резуль-

татов считаем справедливым полагать, что из компонентов растительного сырья в составе образца материала присутствует только крахмал.

Представлял интерес размер гранул крахмала в материале образца. Согласно данным микроскопирования окрашенной йодом дихлорэтановой суспензии их диаметр не превышал 1 мкм (рис. 3), в то время как по литературным данным размер гранул кукурузного крахмала составляет от 5 до 25 мкм [12].



Рис. 3. Частицы крахмала (темные включения) в составе образца материала при увеличении 900×

Таким образом, гранулы кукурузного крахмала для производства образца материала, по-видимому, подвергают измельчению. Уменьшение размера гранул с 20 до примерно 1 мкм позволяет увеличить площадь их поверхности в 400 раз, что дает возможность придать их смеси с однородными по структуре полимерами свойства гомогенной системы. Технологически это позволяет формировать изделия меньшей толщины, например пленки, тогда как из материалов на основе неизмельченных гранул крахмала можно производить только достаточно толстостенные изделия, например одноразовую посуду.

Результаты гидролиза волокнистого осадка приведены в табл. 1.

Согласно полученным данным, отмечена аномально высокая концентрация редуцирующих веществ в составе фракции легкогидролизуемых полимеров (табл. 1). Этот факт можно объяснить присутствием в гидролизате, кроме моносахаридов, продуктов их глубокого распада – муравьиной и леулиновой кислот [37], а также других соединений, содержащих альдегидные группы. В то же время при кислотном гидролизе в мягких условиях синтетических, а также коммерчески производимых биоразлагаемых полимерных ма-

териалов образование альдегидов маловероятно. Продуктами гидролиза последних являются органические кислоты (адипиновая, янтарная, молочная, капроновая и др.).

Таблица 1
Содержание фракций полимеров с разной гидролизуемостью в абсолютно сухом веществе образца материала и содержание в них редуцирующих веществ, мас. %

Наименование фракции	Массовая доля фракции	Содержание в гидролизате редуцирующих веществ в пересчете на глюкозу
Легкогидролизуемые полимеры	42	Более 100
Трудногидролизуемые полимеры	30	42
Негидролизуемый остаток	27	Отсутствие

Основываясь на факте растворимости некрахмальных частей образца материала, предположили присутствие в его составе полилактида – одного из самых популярных полимеров, используемых в настоящее время для производства упаковки. Продуктом его полного гидролиза является молочная кислота, присутствие которой было качественно установлено нами в составе фракции трудногидролизуемых полимеров. Согласно литературным источникам, деполимеризация полилактида про-

исходит при температуре 80–120°C в присутствии оксидов цинка, алюминия и олова до лактида и олигомеров молочной кислоты, массовая доля которой составляет 0,4–6,4% [38]. В отсутствии катализатора при той же температуре процесс идет значительно медленнее [39].

Анализ образца материала методом ИК-спектроскопии показывает (рис. 4, линия 1), что ИК-спектры полимерной основы представляют собой аддитивное наложение ИК-спектров более чем одного материала: присутствуют характерные полосы, характерные для внутри- и межмолекулярных водородных связей в виде широкой полосы в области 3200–3550 (максимум 3326 см⁻¹), групп –CH₂– (2921 см⁻¹), групп –COOH (1710 см⁻¹)[40], более конкретное представление о структуре материала по этому спектру получить сложнее. Внутри- и межмолекулярные водородные связи характерны для соединений, в составе которых есть группы –OH и –CO–, –COOH, в частности крахмала и полилактида, но в составе этих соединений нет групп –CH₂–. Для сравнения ИК-спектры кукурузного крахмала и полилактида также представлены на рис. 4 (линии 2 и 3 соответственно).

Наиболее близким спектром по составу из стандартной библиотеки, поставляемой вместе с прибором, оказался спектр полиэфира на основе терефталевой кислоты (рис. 5), характерные пики его совпадают с характеристическими пиками образца практически на всех длинах волн, хоть на спектре образца материала их интенсивность ниже.

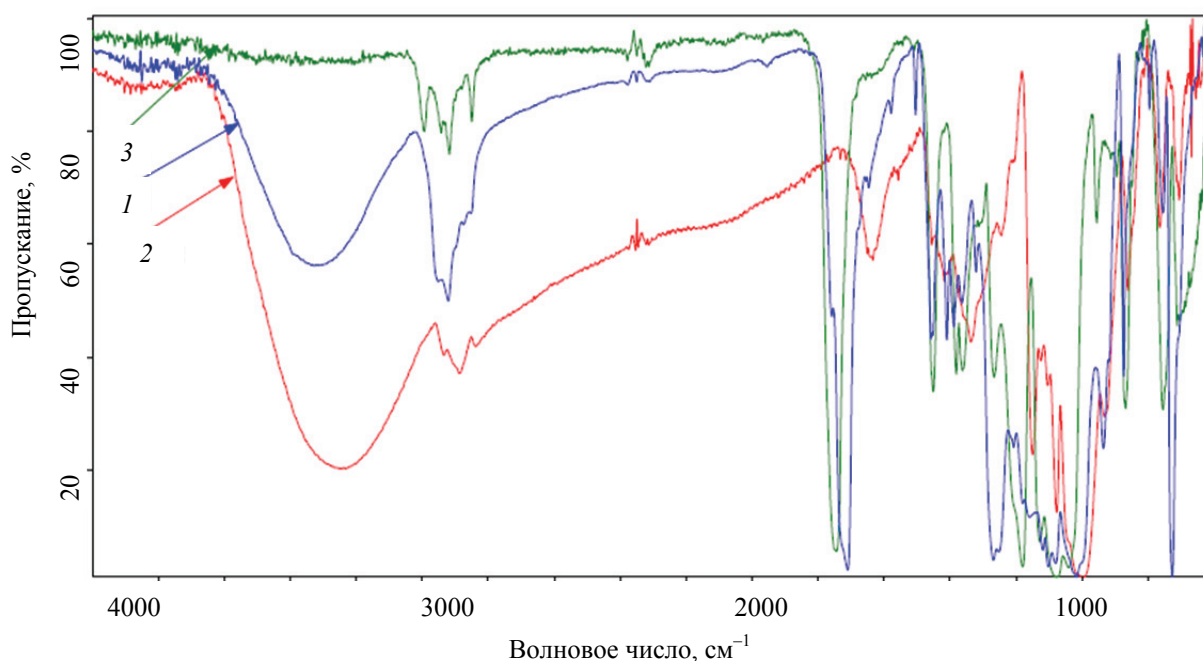


Рис. 4. ИК-спектры образца материала в сопоставлении с ИК-спектрами кукурузного крахмала и полилактида (спектр образца материала показан линией 1, кукурузного крахмала – линией 2, полилактида – линией 3)

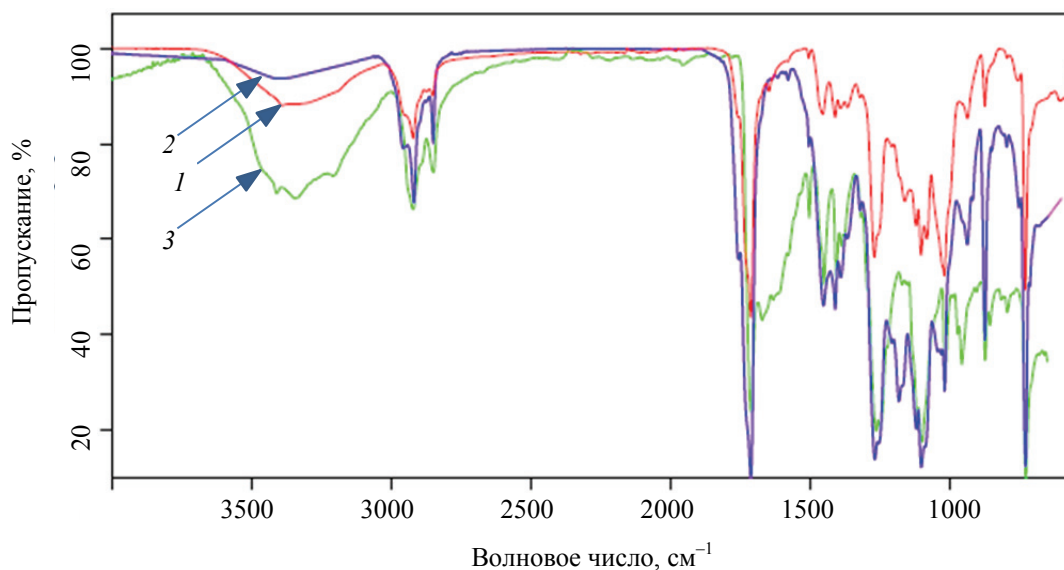


Рис. 5. ИК-спектры образца материала в сопоставлении с ИК-спектрами наиболее близких к нему органических соединений из библиотеки ИК-спектрофотометра (спектр образца материала показан линией 1, спектры полимеров на основе терефталевой кислоты показаны линиями 2 и 3)

Температуры разложения и сгорания компонентов, входящих в состав образца материала, можно узнать из термограммы (рис. 6). Регистрация потери массы образца с ростом температуры позволила оценить долю каждого компонента в составе материала. Потеря массы образца 2,2 мас. % в начале испытания (в интервале температур 28–110°C) связана с потерей влаги.

Путем анализа открытых источников информации с учетом полученных ранее экспериментальных сведений выяснили, что первое значимое

изменение массы образца на 16,5 мас. % протекает в интервале температур 260–322°C, соответствующих температуре разложения до простых соединений полимолочной кислоты (максимум скорости при 280–340°C [42]), а молочная кислота кипит (соответственно – очень интенсивно испаряется) при 85–122°C (данные сильно различаются для 80% и 100% молочной кислоты, зависят от ее оптической формы [43]). Таким образом, массовая доля полимолочной кислоты составляет ориентировочно 16,5%.

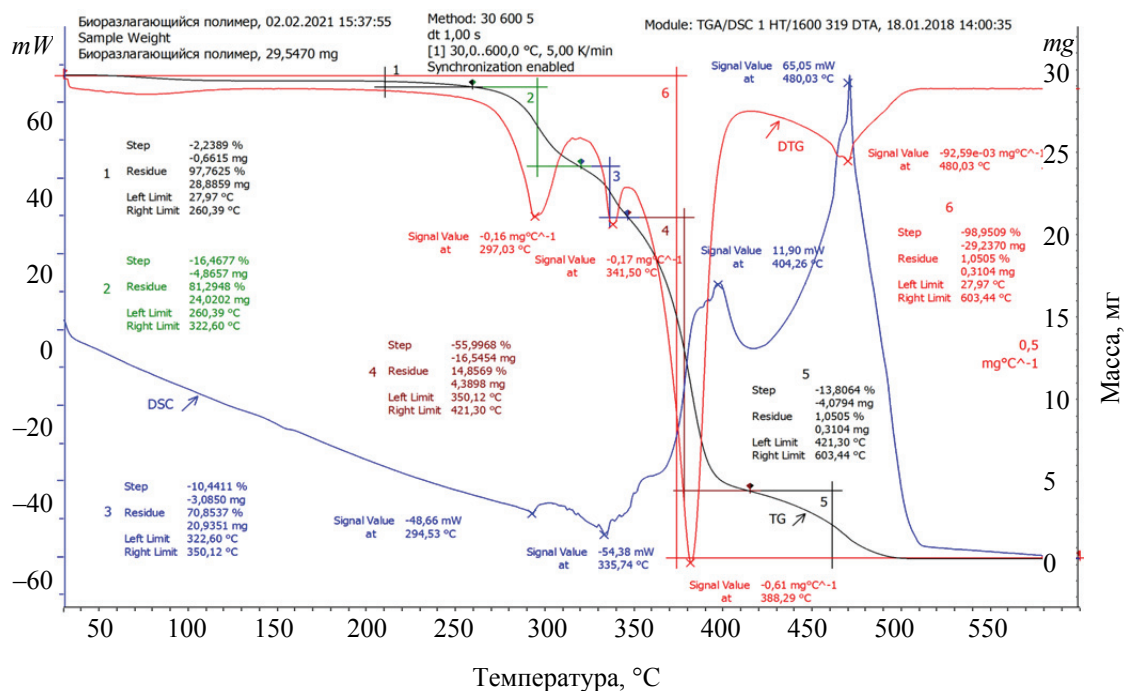


Рис. 6. Изменение массы образца материала при нагревании

Второй интервал температур, в пределах которого происходит потеря массы образца на 10,4 мас. % от исходной (322–350°C), соответствует температуре разложения полиэфиров терефталевой кислоты (для полиэтилентерефталата 350°C [44, с. 47]). В результате разложения образуются терефталевая кислота (имеет температуру плавления 427°C [44, с. 532] и температуру самовоспламенения 496°C [45, с. 9], поэтому остается в составе образца), все остальные продукты разложения – низкомолекулярные вещества, при температуре 350°C и выше и атмосферном давлении находятся в газообразном состоянии.

Третий интервал температур (350–421°C) характеризует самовоспламенение органических полисахаридов растительного происхождения. Например, температура самовоспламенения кукурузы дробленой составляет 355°C [45, с. 7], крахмала зернового – 625°C [45, с. 7], по другому источнику 410°C [46], целлюлозы хлопковой – 420°C [47] и лигнина 300–450°C [48, с. 28]. Ранее нами было показано, что в состав образца материала входит крахмал, остальные же фракции, образующиеся при измельчении кукурузы, в значимых количествах отсутствуют. Таким образом, на фракцию крахмала приходится около 56,0 мас. %.

Перед сгоранием последнего компонента ход кривой потери массы нетипичен – наблюдается выгнутый спуск. Мы связываем такой характер кривой с плавлением терефталевой кислоты с последующим самовоспламенением, и после ее сгорания остаются только минеральные компоненты (около 1 мас. %).

Таким образом, на полиэфир терефталевой кислоты приходится суммарная потеря массы в области температур 322–350 и 421–500°C соответственно и будет около 24 мас. %, причем масса терефталевой кислоты будет ориентировочно 57% от массы этого полиэфира.

Полиэфиры терефталевой кислоты сами по себе не подвержены разложению, но приобретают это свойство в результате внедрения в ход синтеза алифатических сомономеров [41], что приводит к увеличению количества сложноэфирных связей и уменьшению пространственных затруднений для атаки ферментами гидролитического действия. В качестве таких алифатических сополимеров часто выступают дикарбоновые кислоты (сукциновая, адипиновая) [49]. Результаты расчета удельной доли терефталевой кислоты в составе некоторых ее полиэфиров приведены в табл. 2.

Доля терефталевой кислоты в составе полиэтилен терефталата и полибутилен терефталата, практически не поддающихся биоразложению, составляет более 75 мас. %, их модификация адипиновой и янтарной кислотой приводят к снижению ее доли до 48–57 мас. %. Можно сделать вывод о принадлежности полиэфира терефталевой кислоты в составе образца материала к модифицированным путем удлинения цепи и потому – биоразлагаемым, а также на основании доли терефталевой кислоты в нем предположить, что это полиэтилен сукцинаттерефталат.

Таким образом, показано, что в состав образца материала входят полилактид (около 16 мас. %), крахмал (около 56 мас. %), биоразлагаемый полиэфир терефталевой кислоты (около 24 мас. %).

Ретроспективный анализ позволяет подтвердить эти выводы. К сожалению, о свойствах биоразлагаемых полиэфиров терефталевой кислоты не так много информации, поэтому ориентировались на свойства ПЭТФ. Этот материал растворим в дихлорметане и трихлорметане, не стоек к концентрированным щелочам [50]. Остаток после растворения образца материала в растворе щелочи, видимо, представлял собой каркасную сетку полилактида.

Таблица 2

Содержание терефталевой кислоты в полиэфирах разной структуры

Название полиэфира терефталевой кислоты	Химическая формула	Молярная масса одного звена*, г/моль	Доля терефталевой кислоты в составе полиэфира, мас. %
Полиэтилен терефталат	$(C_{10}H_8O_4)_n$	192	86,5
Полибутилен терефталат	$(C_{12}H_{12}O_4)_n$	220	75,5
Полибутилен адипат терефталат	$(C_{18}H_{20}O_7)_n$	348	47,7
Полибутилен сукцинат терефталат	$(C_{16}H_{16}O_7)_n$	320	51,9
Полиэтилен адипат терефталат	$(C_{16}H_{16}O_7)_n$	320	51,9
Полиэтилен сукцинат терефталат	$(C_{14}H_{12}O_7)_n$	292	56,8

* При условии регулярного строения.

Известно, что ПЭТФ растворяется и разрушается концентрированной серной кислотой [51, с. 109], в результате высвобождаются дикарбоновые кислоты, в нашем эксперименте приводившие к распаду сахаров до альдегидов. В составе негидролизуемого остатка останется терефталевая кислота (растворимость в воде и в серной кислоте 0,0019 и 2,0 г на 100 г растворителя соответственно [44, с. 532]) и основная часть полимолочной кислоты – для ее гидролиза требуются более жесткие температурные условия и / или присутствие катализаторов [38, 39].

Кроме установленных в составе образца компонентов, также важными могут быть не обнаруженные нами технологические добавки типа пластификаторов. Например, при разработке материала с подобным изученному составом в качестве пластификатора использовался глицерин [52]. Возможно, именно его присутствие мы зафиксировали при изучении растворимости образца материала в гексане.

Физические и химические свойства компонентов полимерной матрицы образца материала значительно различаются. В открытом доступе пока нет технологий, позволяющих получить упаковочный пакет только из крахмала, полилактида или полиэфира терефталевой кислоты, по органолептическим характеристикам напоминающий привычный потребителю полиэтиленовый. Для полилактида характерны высокие прочность и хрупкость, для полиэфиров терефталевой кислоты – гибкость и прочность. Получение полимеров из их смесей приводит к улучшению свойств полилактида без ущерба для его биоразлагаемости [54]. Рекомендуются также введение в такие смеси третьего полимера или наполнителей, в том числе наночастиц [55].

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что изученный образец материала соответствует требова-

ниям ГОСТ EN 13432–2015: потери массы при сжигании составляют более 50%, в состав материала входят полимерные органические компоненты, для каждого из них доказана биоразлагаемость.

В настоящий момент известны биотехнологические процессы производства широкого перечня органических веществ, используемых для химического синтеза биоразлагаемых полимерных материалов [9], в качестве основного сырья при этом используется сахарозо-, крахмал- и целлюлозосодержащее сырье (сахарный тростник, сахарная свекла, кукуруза, картофель, зерно, древесина), поэтому утверждение об использовании кукурузы как единственного сырья для производства всех составляющих материала может быть верным.

Заключение. В результате изучения состава образца материала доказано, что непосредственно из полимерных составляющих кукурузы (крахмал, полисахариды клетчатки, белки) в состав материала вошел только крахмал. Полилактид и биоразлагаемый полиэфир терефталевой кислоты могли быть получены из кукурузы опосредованно путем глубокой переработки ее углеводной части. Изученный образец соответствует требованиям ГОСТ EN 13432–2015 в части доли органической части и состава полимерной матрицы.

Результаты работы будут полезны при качественном и количественном анализе биоразлагаемых полимерных материалов в части подготовки к химическому анализу (растворение в подходящем растворителе имеет преимущество перед механическим измельчением), при химическом анализе и оценке его результата, а также для понимания особенностей работы с такими материалами и организации переработки отходов (вырубки от пакетов), разработки отечественных продуктов на основе биоразлагаемых полимерных материалов.

Список литературы

1. Beghetto V., Sole R., Buranello C., Al-Abkal M., Facchin M. Recent Advancements in Plastic Packaging Recycling: A Mini-Review. *Materials (Basel)*. 2021. Vol. 14, no. 17. P. 4782–4806. DOI: 10.3390/ma14174782.
2. О поэтапном снижении использования полимерной упаковки: Постановление Совета министров Респ. Беларусь, 13.01.2020, № 7 // Нац. правовой интернет-портал Респ. Беларусь. URL: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=C22000007&p1=1> (дата обращения: 15.02.2021).
3. Упаковка. Требования к использованию упаковки посредством компостирования и биологического разложения. Проверочная схема и критерии оценки для распределения упаковок по категориям: ГОСТ EN 13432–2015. Минск: Госстандарт, 2017. 27 с.
4. Литвяк В. В., Ловкис З. В. Фундаментальные и прикладные исследования крахмала и крахмалопродуктов // Труды БГУ. 2014. Т. 9. Ч. 2. С. 152–163.
5. Биodeградируемые пленочные материалы. Ч. 2. Биodeградируемые пленочные материалы на основе природных, искусственных и химически модифицированных полимеров / А. Ш. Закирова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2014. С. 114–121.

6. Биоразлагаемые полимеры – современное состояние и перспективы использования / Ф. Ш. Вильданов [и др.] // Башкирский химический журнал. 2012. Т. 19, № 1. С. 135–139.
7. Биоразлагаемая упаковка в пищевой промышленности / Г. Х. Кудрякова [и др.] // Пищевая промышленность. 2006. № 6. С. 52–54.
8. Processing of Bioplastics: a guideline / Institute for Bioplastics and Biocomposites. URL: https://www.ifbb-hannover.de/files/IfBB/downloads/EV_Processing-of-Bioplastics-2016.pdf (date of access: 09.06.2022).
9. Biopolymers facts and statistics 2020. Production capacities, processing routes, feedstock, land and water use / Institute for Bioplastics and Biocomposites. URL: https://www.ifbb-hannover.de/files/IfBB/downloads/faltblaetter_broschueren/f+s/Biopolymers-Facts-Statistics-2020.pdf (date of access: 20.11.2020).
10. В магазинах появятся полностью разлагаемые пакеты. Они из кукурузы // Белорусские новости, 13.06.2019. URL: <https://naviny.online/article/20190613/156043311-v-magazinah-poyavyutsya-polnostyu-razlagaemye-pakety-oni-sdelany-iz> (дата обращения: 20.11.2020).
11. Технология крахмала и крахмалопродуктов / Н. Н. Трегубов [и др.]. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. 472 с.
12. Физико-химические свойства картофельного крахмала / Д. Ш. Ягофаров [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, № 12. С. 212–215.
13. Исследование особенностей механизма химической модификации крахмала / В. Литвяк [и др.] // Наука и инновации. 2012. Т. 115, № 9. С. 64–69.
14. Литвяк В. В., Батян А. Н., Кравченко В. А. Модификация физико-химических и экологических свойств крахмала в результате его электронного облучения // Журнал Белорусского государственного университета. Экология. 2018. № 3. С. 62–72.
15. Литвяк В. В., Москва В. В. Современные высокоэффективные технологии получения физически модифицированных крахмалов // Энергосберегающие технологии и технические средства в сельскохозяйственном производстве: доклады Международной научно-практической конференции, Несвиж, 12–13 июня 2008 г.: в 2 ч. Несвиж, 2008. Ч. 2. С. 176–180.
16. Chotiprayon P., Chaisawad B., Yoksan R. Thermoplastic cassava starch/poly(lactic acid) blend reinforced with coir fibres // International Journal of Biological Macromolecules. 2020. Vol. 156. P. 960–968. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.04.121.
17. Thermoplastic starch/polyester films: effects of extrusion process and poly (lactic acid) addition / M. Ayumi Shirai [et al.] // Material Science and Engineering: C. Materials for biological application. 2013. Vol. 33, no. 7. P. 4112–4117. DOI: 10.1016/j.msec.2013.05.054.
18. Кукуруза. Метод определения влажности (измельченных и целых зерен): ГОСТ 29305–92. М.: ИПК Издательство стандартов, 1992. 15 с.
19. Зерно. Методы определения зольности: ГОСТ 10847–2019. М.: Стандартинформ, 2019. 23 с.
20. Воскресенский П. И. Техника лабораторных работ. М.: Химия, 1973. 717 с.
21. Маркевич Р. М., Гребенчикова И. А., Рымовская М. В. Биотехнологическая переработка промышленных отходов. Лабораторный практикум. Минск: БГТУ, 2019. 153 с.
22. Зерно и продукты его переработки. Метод определения белка: ГОСТ 10846–91. М.: Стандартинформ, 2009. 9 с.
23. Крахмал и крахмалопродукты. Термины и определения: ГОСТ 32902–2014. М.: Стандартинформ, 2019. 20 с.
24. Добавки пищевые. Кислота молочная E270. Технические условия: ГОСТ 490–2006. М.: Стандартинформ, 2007. 47 с.
25. Артеменко А. И. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1987. 536 с.
26. Данченко Е. О. Биологическая химия: методические рекомендации к выполнению лабораторных работ. Витебск: ВГУ имени П. М. Машерова, 2012. 48 с.
27. Крахмал кукурузный. Общие технические условия: ГОСТ 32159–2013. М.: Стандартинформ, 2019. 12 с.
28. Кукуруза. Требования при заготовках и поставках: ГОСТ 13634–90. М.: Стандартинформ, 2010. 10 с.
29. Химия углеводов / сост.: Ю. А. Овчарова, И. И. Бочкарева. Майкоп: Изд-во «ИП Кучеренко В. О.», 2019. 125 с.
30. Спасский Н. А. Клей для переплетных работ. М.: Искусство, 1953. 264 с.
31. Черная Н. И., Жолнерович Н. В. Технология щелочной целлюлозы. Минск: БГТУ, 2014. 71 с.
32. Краситель для гексана в трехфазной фазной системе // Форум химиков. URL: <http://www.chemport.ru/forum/viewtopic.php?t=31202> (дата обращения: 20.02.2021).

33. Полимерные материалы: методические указания к выполнению лабораторных работ / сост.: В. Г. Антонов, В. Н. Крутова. Набережные Челны: КамПИ, 2003. 20 с.
34. Ликбез по химикатам или что в чем растворяется // Технология печати 3D сегодня. URL: <https://3dtoday.ru/blogs/3dlab/introduction-to-chemicals-or-that-what-is-dissolved> (дата обращения: 13.12.2021).
35. Ловкис З. В., Литвяк В. В., Петюшев Н. Н. Технология крахмала и крахмалопродуктов. Минск: Асобны, 2007. 178 с.
36. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокмозитов на их основе / под ред. Л. А. Алешиной, В. А. Гуртова, Н. В. Мелех. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2014. 240 с.
37. Холькин Ю. И. Технология гидролизных производств. М.: Лесная промышленность, 1989. 496 с.
38. Килин Н. Л., Волгина Т. Н., Новиков В. Т. Утилизация полимерных отходов на основе полилактида // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л. П. Кулёва, Томск, 29 мая – 01 июня 2017 г., Томский политехнический университет. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017. С. 408–409.
39. Пырх Т. В., Щербина Л. А., Можейко Ю. М. Термодеструкция полилактида и его рециклинг // Нефтехимия – 2018: материалы I Международного научно-технического форума по химическим технологиям и по нефтепереработке, Минск, 27–30 нояб. 2018 г.: в 2 ч. Белорусский государственный технологический университет. Минск: БГТУ, 2018. Ч. 1. С. 151–153.
40. Тарасевич Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. МГУ имени М. В. Ломоносова. М.: 2012. 55 с. URL: http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf. (дата обращения: 13.12.2021).
41. Plastics and the microbiome: impacts and solutions / G. Lear [et al.] // Environmental Microbiome. 2021. Vol. 16, no. 1. P. 2–20. DOI: 10.1186/s40793-020-00371-w.
42. Термомеханические свойства полилактидов / Д. А. Белов [и др.] // Вестник БГУ. 2007. Сер. 2, № 3. С. 40–46.
43. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 3. МЕД-ПОЛ / редкол.: И. Л. Кнунянц (гл. ред.) [и др.]. М.: Большая российская энциклопедия, 1992. 641 с.
44. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 4. Полимерные-Трипсин / редкол.: Н. С. Зефилов (гл. ред.) [и др.]. М.: Большая российская энциклопедия, 1995. 639 с.
45. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывобезопасность горючих пылей. Общие требования: ГОСТ 12.1.041–83. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1984. 22 с.
46. Костенко В. Г., Овчинников А. Е., Горбатов В. М. Производство крахмала. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. 200 с.
47. Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы. М.: Наука, 1962. 713 с.
48. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник: в 2 ч. М.: Асс. «Пожнаука», 2004. Ч. 2. 774 с.
49. Борисов Е. В центре внимания – биоразлагаемые полимеры // Химический журнал. 2005. № 4. С. 68–71.
50. Брагинский Г. И., Тимофеев Е. Н. Технология магнитных лент. М.: Химия, 1987. 328 с.
51. Энциклопедия полимеров. Т. 3. Полиоксадиазолы–Я // В. А. Кабанов (ред.). М.: Советская энциклопедия, 1977. 1152 с.
52. Nanocellulose Reinforced Thermoplastic Starch (TPS), Polylactic Acid (PLA), and Polybutylene Succinate (PBS) for Food Packaging Applications / A. Nazrin [et al.] // Frontiers in Chemistry. 2020. Vol. 8, no. 213. P. 213–215. DOI: 10.3389/fchem.2020.00213.
53. Auras R., Harte B., Selke S. An overview of polylactides as packaging materials // Macromolecular Bioscience. 2004. Vol. 4, no. 9. P. 835–864. DOI: 10.1002/mabi.200400043.
54. Jiang L., Wolcott M. P., Zhang J. Study of biodegradable polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends // Biomacromolecules. 2006. Vol. 7, no. 1. P. 199–207. DOI: 10.1021/bm050581q.
55. Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications / M. Nofar [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules. 2019. Vol. 125. P. 307–360. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.12.002.

References

1. Beghetto V., Sole R., Buranello C., Al-Abkal M., Facchin M. Recent Advancements in Plastic Packaging Recycling: A Mini-Review. *Materials (Basel)*, 2021, vol. 14, no. 17, pp. 4782–4806. DOI: 10.3390/ma14174782.
2. About the phased reduction in the use of polymer packaging: Resolution of the Council of Ministers of the Republic of Belarus, 13.01.2020, no. 7. Available at: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=C22000007&p1=1> (accessed 02/15/2021) (In Russian).

3. GOST EN 13432–2015. Requirements for the use of packaging through composting and biodegradation. Verification scheme and evaluation criteria for the distribution of packages by categories. Minsk, Gosstandart Publ., 2017. 27 p. (In Russian).
4. Litvyak V. V., Lovkis Z. V. Fundamental and applied research of starch and starch products. *Trudy BGU* [Proceedings of BSU], 2014, vol. 9, part 2, pp. 152–163 (In Russian).
5. Zakirova A. Sh., Kanarskaya Z. A., Mikhaylova O. S., Vasilenko C. V. Biodegradable film materials. Part 2. Biodegradable film materials based on natural, artificial and chemically modified polymers. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2014, pp. 114–121 (In Russian).
6. Vil'danov F. Sh., Latypova F. N., Krasutskiy P. A., Chanyshv R. R. Biodegradable polymers – current state and prospects for use. *Bashkirskiy khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2012, vol. 19, no. 1, pp. 135–139 (In Russian).
7. Kudryakova G. Kh., Kuznetsova L. S., Shevchenko E. G., Ivanova T. V. Biodegradable packaging in the food industry. *Pishchevaya promyshlennost'* [Food Industry], 2006, no. 6, pp. 52–54 (In Russian).
8. Processing of Bioplastics: a guideline / Institute for Bioplastics and Biocomposites. Available at: https://www.ifbb-hannover.de/files/IfBB/downloads/EV_Processing-of-Bioplastics-2016.pdf (accessed 09.06.2022).
9. Biopolymers facts and statistics 2020 Production capacities, processing routes, feedstock, land and water use / Institute for Bioplastics and Biocomposites. Available at: https://www.ifbb-hannover.de/files/IfBB/downloads/faltblaetter_broschueren/f+s/Biopolymers-Facts-Statistics-2020.pdf (accessed 20.11.2020).
10. Fully degradable bags will appear in stores. They are from corn. *Belorusskiye novosti* [Belarusian News], 06/13/2019. Available at: <https://naviny.online/article/20190613/1560433311-v-magazinah-poyavyatsya-polnostyu-razlagaemye-pakety-oni-sdelany-iz> (accessed 20.11.2020) (In Russian).
11. Tregubov N. N., Zharova E. Ya., Zhushman A. I., Sidorova E. K. *Tekhnologiya krakhmala i krakmaloproduktov* [Technology of starch and starch products]. Moscow, Legkaya i pishchevaya promyshlennost' Publ., 1981. 472 p. (In Russian).
12. Yagofarov D. Sh., Kanarskiy A. V., Sidorov Yu. D., Polivanov M. A. Physical And Chemical Properties Of Potato Starch. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2012, vol. 15, no. 12, pp. 212–215 (In Russian).
13. Litvyak V., Moskva V., Romashko O., Yurkhtovich N., Kaputsky F. Study of the features of the mechanism of chemical modification of starch. *Nauka i innovatsii* [Science and innovations], 2012, vol. 115, no. 9, pp. 64–69 (In Russian).
14. Litvyak V. V., Batyan A. N., Kravchenko V. A. Modification of the physicochemical and ecological properties of starch as a result of its electron irradiation. *Zhurnal Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Ekologiya* [Journal of the Belarusian State University. Ecology], 2018, no. 3, pp. 62–72 (In Russian).
15. Litvyak V. V., Moskva V. V. Modern highly efficient technologies for obtaining physically modified starches. *Energoberegayushchiye tekhnologii i tekhnicheskiye sredstva v sel'skokhozyaystvennom proizvodstve: doklady Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Energy-saving technologies and technical means in agricultural production: reports of the International Scientific and Practical Conference]. Nesvizh, 2008, part 2, pp. 176–180 (In Russian).
16. Chotiprayon P., Chaisawad B., Yoksan R. Thermoplastic cassava starch/poly(lactic acid) blend reinforced with coir fibres. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, vol. 156, pp. 960–968. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.04.121.
17. Ayumi Shirai M., Bonametti Olivato J., Salomão Garcia P., Maria Olivera Müller C., Victória Eiras Grossmann M., Yamashita F. Thermoplastic starch/polyester films: effects of extrusion process and poly(lactic acid) addition. *Material Science and Engineering: C. Materials for biological application*, 2013, vol. 33, no. 7, pp. 4112–4117. DOI: 10.1016/j.msec.2013.05.054.
18. GOST 29305–92. Corn. Moisture determination method (crushed and whole grains). Moscow, IPK Izdatel'stvo standartov Publ., 1992. 15 p. (In Russian).
19. GOST 10847–2019. Grain. Ash content determination methods. Moscow, Standartinform Publ., 2019. 23 p. (In Russian).
20. Voskresenskiy P. I. *Tekhnika laboratornykh rabot* [Technique of laboratory work]. Moscow, Khimiya Publ., 1973. 717 p. (In Russian).
21. Markevich R. M., Grebenchikova I. A., Rymovskaya M. V. *Biotekhnologicheskaya pererabotka promyshlennykh otkhodov. Laboratornyy praktikum* [Biotechnological processing of industrial waste. Laboratory practice]. Minsk, BGTU Publ., 2019. 153 p. (In Russian).
22. GOST 10846–91. Grain and products of its processing. Protein determination method. Moscow, Standartinform Publ., 2009. 9 p. (In Russian).

23. GOST 32902–2014. Starch and starch products. Terms and definitions. Moscow, Standartinform Publ., 2019. 20 p. (In Russian).
24. GOST 490–2006. Food additives. Lactic acid E270. Specifications. Moscow, Standartinform Publ., 2007. 47 p. (In Russian).
25. Artemenko A. I. *Organicheskaya khimiya* [Organic chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1987. 536 p. (In Russian).
26. Danchenko E. O. *Biologicheskaya khimiya* [Biological chemistry]. Vitebsk, VGU imeni P. M. Masherova Publ., 2012. 48 p. (In Russian).
27. GOST 32159–2013. Corn starch. General specifications. Moscow, Standartinform Publ., 2019. 12 p. (In Russian).
28. GOST 13634–90. Corn. Requirements for procurement and supply. Moscow, Standartinform Publ., 2010. 10 p. (In Russian).
29. *Khimiya uglevodov* [Chemistry of carbohydrates] / comp.: Yu. A. Ovcharova, I. I. Bochkareva. Maykop, Izdatel'stvo "IP Kucherenko V. O." Publ., 2019. 125 p. (In Russian).
30. Spassky N. A. *Kley dlya perepletnykh rabot* [Glue for binding works]. Moscow, Iskusstvo Publ., 1953. 264 p. (In Russian).
31. Chernaya N. I., Zholnerovich N. V. *Tekhnologiya shchelochnoy tsellyulozy* [Technology of alkaline cellulose]. Minsk, BGTU Publ., 2014. 71 p. (In Russian).
32. Dye for hexane in a three-phase phase system. *Forum khimikov* [Forum of Chemists]. Available at: <http://www.chemport.ru/forum/viewtopic.php?t=31202> (accessed 20.02.2021) (In Russian).
33. *Polimernyye materialy* [Polymeric materials] / comp.: V. G. Antonov, V. N. Krutova. Naberezhnyye Chelny, KamPI Publ., 2003. 20 p. (In Russian).
34. Educational program on chemicals or what dissolves in what. *Tekhnologiya pechati 3D segodnya* [3D printing technology today]. Available at: <https://3dtoday.ru/blogs/3dlab/introduction-to-chemicals-or-that-what-is-dissolved> (accessed 13.12.2021) (In Russian).
35. Lovkis Z. V., Litvyak V. V., Petyushev N. N. *Tekhnologiya krakhmala i krakhmaloproduktov* [Technology of starch and starch products]. Minsk, Asobny Publ., 2007. 178 p. (In Russian).
36. *Struktura i fiziko-khimicheskiye svoystva tsellyuloz i nanokompozitov na ikh osnove* [Structure and physicochemical properties of celluloses and nanocomposites based on them] / ed. L. A. Aleshina, V. A. Gurtova, N. V. Melekh. Petrozavodsk, Izdatel'stvo PetrGU Publ., 2014. 240 p. (In Russian).
37. Kholkin Yu. I. *Tekhnologiya gidroliznykh proizvodstv* [Technology of hydrolysis production]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1989. 496 p. (In Russian).
38. Kilin N. L., Kimbaev K., Minusenko M. S., Kroshechkin A. D. Utilization of polymer waste based on polylactide. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya v XXI veke: materialy XVIII Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii studentov i molodykh uchenykh imeni professora L. P. Kuleva* [Chemistry and chemical technology in the XXI century: materials of the XVIII International Scientific and Practical Conference of Students and Young Scientists named after Professor L. P. Kulev]. Tomsk, 2017, pp. 408–409 (In Russian).
39. Pyrkh T. V., Shcherbina L. A., Mozheiko Yu. M. Thermal destruction of polylactide and its recycling. *Neftekhimiya – 2018: materialy I Mezhdunarodnogo nauchno-tekhnicheskogo foruma po khimicheskim tekhnologiyam i po neftepererabotke* [Petrochemistry – 2018: materials of the I International Scientific and Technical Forum on Chemical Technologies and Oil Refining]. Minsk, 2018, part 1, pp. 151–153 (In Russian).
40. Tarasevich B. N. *IK-spektry osnovnykh klassov organicheskikh soyedineniy. Spravochnyye materialy* [IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials]. Moscow, MGU imeni M. V. Lomonosova Publ., 2012. 55 p. Available at: http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf. (accessed 13.12.2021) (In Russian).
41. Lear G., Kingsbury J. M., Franchini S., Gambarini V., Maday S. D. M., Wallbank J. A., Weaver L., Pantos O. Plastics and the microbiome: impacts and solutions. *Environmental Microbiome*, 2021, vol. 16, no. 1, pp. 2–20. DOI: 10.1186/s40793-020-00371-w.
42. Krul' L. P., Polikarpov A. P., Klimovtsova I. A. Thermomechanical properties of polylactides. *Vestnik BGU* [Bulletin of BSU], 2007, issue 2, no. 3, pp. 40–46 (In Russian).
43. *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical Encyclopedia] / by I. L. Knunyants. Moscow, Bol'shaya rossiyskaya entsiklopediya Publ., 1992. 641 p. (In Russian).
44. *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical Encyclopedia] / by N. S. Zefirov. Moscow: Bol'shaya rossiyskaya entsiklopediya Publ., 1995. 639 p. (In Russian).

45. GOST 12.1.041–83. System of labor safety standards. Fire and explosion safety of combustible dusts. General requirements. Moscow, Gosudarstvennyy komitet SSSR po standartam Publ., 1984. 22 p. (In Russian).
46. Kostenko V. G., Ovchinnikov A. E., Gorbatov V. M. *Proizvodstvo krakhmala* [Starch production]. Moscow, Legkaya i pishchevaya promyshlennost' Publ., 1983. 200 p. (In Russian).
47. Nikitin N. I. *Khimiya drevesiny i tsellyulozy* [Chemistry of wood and cellulose]. Moscow, Nauka Publ., 1962. 713 p. (In Russian).
48. Korol'chenko A. Ya., Korol'chenko D. A. *Pozharovzryvoopasnost' veshchestv i materialov i sredstva ikh tusheniya* [Fire and explosion hazard of substances and materials and means of extinguishing them]. Moscow, Ass. "Pozhnauka" Publ., 2004, part 2. 774 p. (In Russian).
49. Borisov E. Biodegradable polymers in the spotlight. *Khimicheskiy zhurnal* [Chemical journal], 2005, no. 4, pp. 68–71 (In Russian).
50. Braginsky G. I., Timofeev E. N. *Tekhnologiya magnitnykh lent* [Technology of magnetic tapes]. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 328 p. (In Russian).
51. *Entsiklopediya polimerov. T. 3. Polioksadiazol'–Ya* [Encyclopedia of polymers. Vol. 3. Polyoxadiazoles-I] / ed. V. A. Kabanov. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1977. 1152 p. (In Russian).
52. Nazrin A., Sapuan S. M., Zuhri M. Y. M., Ilyas R. A., Syafiq R., Sherwani S. F. K. Nanocellulose Reinforced Thermoplastic Starch (TPS), Polylactic Acid (PLA), and Polybutylene Succinate (PBS) for Food Packaging Applications. *Frontiers in Chemistry*, 2020, vol. 8, no. 213, pp. 213–215. DOI: 10.3389/fchem.2020.00213.
53. Auras R., Harte B., Selke S. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, 2004, vol. 4, no. 9, pp. 835–864. DOI: 10.1002/mabi.200400043.
54. Jiang L., Wolcott M. P., Zhang J. Study of biodegradable polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Biomacromolecules*, 2006, vol. 7, no. 1, pp. 199–207. DOI: 10.1021/bm050581q.
55. Nofar M., Sacligil D., Carreau P. J., Kamal M. R., Heuzey M.-C. Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, vol. 125, pp. 307–360. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.12.002.

Информация об авторах

Рымовская Мария Васильевна – кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: rymovskaya_mv@mail.ru

Раткевич Максим Вадимович – инженер-технолог. ООО «Пласттрейд М» (223119, Логойский р-н, Окаловский с/с, дер. Метличицы, участок № 1, Республика Беларусь). E-mail: panic44@mail.ru

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

Гребенчикова Ирина Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gre@tut.by

Рагатка Дмитрий Анатольевич – инженер-химик. ЗАО «Гринэйр» (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 24, Республика Беларусь). E-mail: ragatka@avanta.by

Information about the authors

Rymovskaya Mariya Vasil'yevna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rymovskaya_mv@mail.ru

Ratkevich Maksim Vadimovich – Process Engineer. LLC "Plasttrade M" (area no. 1, Metlichitsy village, Okalovskii village council, 223119, Logoisk district, Republic of Belarus). E-mail: panic44@mail.ru

Petrushenya Aleksandr Fedorovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: petralexf@gmail.com

Grebchenikova Irina Aleksandrovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gre@tut.by

Ragatka Dmitriy Anatol'yevich – Chemical Engineer. CJSC "Greenair" (24, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ragatka@avanta.by

Поступила 15.06.2022

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ	5
Савчук Г. К., Летко А. К., Шичкова Т. А. Влияние условий получения на физические свойства пьезокерамик различного назначения	5
Шашок Ж. С. Влияние условий термомеханической обработки на технические свойства резин на основе бутилового регенерата	13
Люштык А. Ю., Каюшников С. Н., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Кротова О. А., Лешкевич А. В. Особенности диспергирования кремнекислотных наполнителей в эластомерных композициях на основе растворных бутадиен-стирольных каучуков	19
Волчек О. М., Высоцкая Н. А. Влияние модификаторов на физико-химические свойства гранулированного галургического хлорида калия	26
Кожемяко А. А., Дубоделова Е. В., Гончар А. Н., Шпак С. И. Повышение эффективности производства древесноволокнистых плит средней плотности	32
Шрубок А. О., Хаппи Вако Б. Ж. Оценка степени кристалличности мелкодисперсных порошков вторичного полиэтилентерефталата методом ИК-спектроскопии	41
Степанович Ю. А., Шрубок А. О. Влияние добавок полиэтилена на структуру и свойства СБС-модифицированных битумов	49
Лукаш Е. В., Шалухо Н. М., Качурина В. С. Получение и исследование свойств безводного метасиликата натрия	56
Шалухо Н. М., Булай Т. В., Лукаш Е. В., Южик А. В. Получение бетона с использованием серного кека	64
Черная Н. В., Герман Н. А., Гордейко С. А., Чернышева Т. В., Мисюров О. А., Дашкевич С. А. Энергосберегающая технология диспергирования волокнистого сырья при изготовлении высококачественных видов бумаги и картона	72
Черная Н. В., Герман Н. А., Чернышева Т. В., Дашкевич С. А. Особенности структуры и свойств проклеивающих комплексов при гидрофобизации бумаги и картона нейтральными и высокосмоляными канифольными эмульсиями	79
Барановская Е. И., Мечай А. А., Волочко А. Т., Гусаров С. Использование добавки доломита в технологии автоклавного ячеистого бетона	94
Мечай А. А., Барановская Е. И., Попова М. В. Композиционный портландцемент с использованием минеральных добавок на основе природного сырья	100
Ланкин Р. И., Францкевич В. С. Гидравлическое сопротивление абсорбера с подвижной шаровой насадкой	107
Гаврилюк А. Н., Дормешкин О. Б., Русак И. А. Исследование особенностей сернокислотного разложения различных марок марокканских фосфоритов	115
Грушова Е. И., Киселёв В. О., Жолнеркевич В. И., Горащук Ю. А. Особенности термоокислительного воздействия на состав высокоароматизированных побочных нефтепродуктов	127
Клюев А. Ю., Пучкова Н. В., Прокопчук Н. Р. Исследование свойств и разработка технологии смазочно-охлаждающей жидкости на водной основе СОЖ ЛХ-2 с применением аддукта ОКМА	132
Кротова О. А., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Грушова Е. И., Богданович Д. А., Жолнеркевич В. И. Влияние пластифицирующих добавок на свойства эластомерных композиций	143
Крук Н. Н. Изменение энтропии активации протонирования макроцикла свободного основания 21-СН ₃ -октаэтилпорфирина в нижнем возбужденном синглетном S ₁ состоянии	150
Боброва В. В., Прокопчук Н. Р., Ефремов С. А., Нечипуренко С. В. Свойства эластомерных композиций, наполненных углерод-кремнистым композитом	156

Трубицын М. А., Фурда Л. В., Воловичева Н. А., Лисняк В. В. Исследование влияния дефлокулянтов на реологическое поведение суспензий α -оксида алюминия.....	165
Азаров С. М., Дробыш А. А., Евтухова Т. Е., Балыдко Д. Н., Гамзелева Т. В. Формирование регулярной структуры пор в микрофильтрационных материалах из алюмооксидных микросфер и марганецсодержащих алюмосиликатных композиций	175
БИОТЕХНОЛОГИИ.....	182
Черней И. С., Bekhter Anastasiia, Чещевик В. Т., Śmigielski Krzysztof. Влияние процесса озонирования на компонентный состав эфирных масел <i>Artemisia absinthium</i> и <i>Humulus lupulus</i>	182
Санько А. Г., Стасевич О. В. Хроматографический анализ потожировых следов человека.....	191
Рымовская М. В., Раткевич М. В., Петрушеня А. Ф., Гребенчикова И. А., Рагатка Д. А. Состав полимерной матрицы биоразлагаемой упаковки.....	195

CONTENTS

CHEMICAL ENGINEERING	5
Sauchuk G. K., Letko A. K., Shitchkova T. A. Influence of obtaining conditions on physical properties of piezoceramic materials for various purposes	5
Shashok Zh. S. Influence of thermomechanical treatment conditions on technical properties of based rubbers butyl regenerate	13
Lyushtyk A. Yu., Kayushnikov S. N., Shashok Zh. S., Uss E. P., Krotova O. A., Leshkevich A. V. Features of the dispersion of silica fillers in elastomer compositions based on solutions styrene butadiene rubbers	19
Volchek O. M., Vysotskaya N. A. Influence of modifiers on the physico-chemical properties of granular halurgic potassium chloride	26
Kozhemyako A. A., Dubodelova E. V., Gonchar A. N., Shpak S. I. Improved production efficiency in medium-density fiberboard (MDF)	32
Shrubok A. O., Happi Wako B. J. The estimation of the crystallinity degree of fine powders of secondary polyethylene terephthalate by IR-spectroscopy	41
Stepanovich Yu. A., Shrubok A. O. Influence of polyethylene additives on the structure and properties SBS-modified bitumens	49
Lukash E. V., Shalukho N. M., Kachurina V. S. Obtaining and investigation of properties anhydrous sodium metasilicate	56
Shalukho N. M., Bulay T. V., Lukash E. V., Yuzhik A. V. Production of concrete using sulfur cake	64
Chernaya N. V., Herman N. A., Gordeyko S. A., Chernysheva T. V., Misyurov O. A., Dashkevich S. A. Energy-saving technology of dispersion of fibrous raw materials in the manufacture of high-quality types of paper and cardboard	72
Chernaya N. V., Herman N. A., Chernysheva T. V., Dashkevich S. A. Features of the structure and properties of sizing complexes when hydrophobizing paper and cardboard neutral and highly resinous rosin emulsions	79
Baranovskaya Ye. I., Miachai A., Volochko A. T., Husarau S. The use of dolomite additives in autoclaved aerated concrete technology	94
Miachai A., Baranovskaya Ye. I., Popova M. V. Composite portland cement using mineral additives based on natural raw materials	100
Lankin R. I., Frantskevich V. S. Hydraulic resistance of the absorber with a movable ball nozzle	107
Hauryliuk A. N., Dormeshkin O. B., Rusak I. A. Study of the features of sulfuric acid decomposition of different grades of morocca phosphorites	115
Grushova E. I., Kiselev V. O., Zholnerkevich V. I., Gorashchuk Yu. A. Features of the thermo-oxidative effect on the composition of highly aromatized by-products of petroleum products	127
Klyuev A. Yu., Puchkova N. V., Prokopchuk N. R. Properties research and technology development coolant lubricant water-based SOZH LKh-2 using OKMA adduct	132
Krotova O. A., Shashok Zh. S., Uss E. P., Grushova E. I., Bogdanovich D. A., Zholnerkevich V. I. Influence of plasticizer additives on the properties of elastomer compositions	143
Kruk M. M. Activation entropy changes of macrocycle protonation of the free base 21-CH ₃ -octaethylporphyrin in the lowest excited singlet S ₁ state	150
Bobrova V. V., Prokopchuk N. R., Efremov S. A., Nechipurenko S. V. Properties of elastomer composites filled with carbon-silicon composite	156
Trubitsyn M. A., Furda L. V., Volovicheva N. A., Lisnyak V. V. Stude of effect of defloculants on the rheological behavior of α -alumina suspensions	165

Azarau S. M., Drobysh A. A., Evtukhova T. E., Balydko D. N., Gamzeleva T. V. Formation of a regular pore structure in microfiltration materials from alumina microspheres and manganesecontaining aluminosilicate compositions.....	175
BIOTECHNOLOGIES	182
Cherney I. S., Bekhter Anastasiia, Cheshchevik V. T., Smigielski Krzysztof. Influence of the ozonation process on the composition of essential oils of <i>Artemisia absinthium</i> and <i>Humulus lupulus</i>	182
San'ko A. G., Stasevich O. V. Chromatographic analysis of human sweat-fat traces.....	191
Rymovskaya M. V., Ratkevich M. V., Petrushenya A. F., Grebenchikova I. A., Ragatka D. A. Polymeric matrix composition of biodegradable package	195

Редактор *Е. И. Гоман*
Компьютерная верстка *Е. А. Матейко, П. М. Никитина*
Корректор *Е. И. Гоман*

Подписано в печать 12.08.2022. Формат 60×84¹/₈.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 24,9. Уч.-изд. л. 27,2.
Тираж 100 экз. Заказ 275.

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.