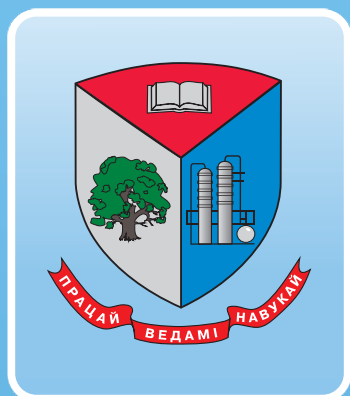


ISSN 2520-2669



# ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал



Серия 2

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,  
БИОТЕХНОЛОГИИ,  
ГЕОЭКОЛОГИЯ**

**№ 2 (283) 2024 год**

**Рубрики номера:**

Химические технологии. Биотехнологии

Геоэкология



Минск 2024

Учреждение образования  
«Белорусский государственный  
технологический университет»

# ТРУДЫ БГТУ

**Научный журнал**

*Издается с июля 1993 года*

**Серия 2**

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,  
БИОТЕХНОЛОГИИ,  
ГЕОЭКОЛОГИЯ**

**№ 2 (283) 2024 год**

*Выходит два раза в год*

Минск 2024

**Учредитель** – учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

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

**Редакционная коллегия журнала:**

Флейшер В. Л., кандидат технических наук, доцент (заместитель главного редактора), Республика Беларусь;  
Жарский И. М., кандидат химических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Флюрик Е. А., кандидат биологических наук, доцент (секретарь), Республика Беларусь;  
Водопьянов П. А., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор философских наук, профессор, Республика Беларусь;  
Прокопчук Н. Р., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Наркевич И. И., доктор физико-математических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Новикова И. В., доктор экономических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Черная Н. В., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Куликович В. И., кандидат филологических наук, доцент, Республика Беларусь;  
Торчик В. И., доктор биологических наук, Республика Беларусь;  
Щекин А. К., член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, профессор, Российская Федерация;  
Башкиров В. Н., доктор технических наук, профессор, Российская Федерация;  
Каухова И. Е., доктор фармацевтических наук, профессор, Российская Федерация;  
Жантасов К. Т., доктор технических наук, профессор, Республика Казахстан;  
Эркаев А. У., доктор технических наук, профессор, Республика Узбекистан;  
Горинштейн Ш., доктор наук, профессор, Государство Израиль;  
Маес Воутер, доктор наук, профессор, Королевство Бельгия.

**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;  
Барановская Е. И., кандидат технических наук, доцент (ответственный секретарь), Республика Беларусь;  
Флюрик Е. А., кандидат биологических наук, доцент (секретарь), Республика Беларусь;  
Вайтехович П. Е., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Дормешкин О. Б., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Левицкий И. А., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Черная Н. В., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Леонтьев В. Н., кандидат химических наук, доцент, Республика Беларусь;  
Поткин В. И., академик НАН Беларуси, 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;  
Цыганов А. Р., академик НАН Беларуси, доктор сельскохозяйственных наук, профессор, Республика Беларусь;  
Акулич П. В., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Богданова В. В., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Воробьева Т. Н., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Круль Л. П., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Паньков В. В., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Яглов В. Н., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Карманова О. В., доктор технических наук, профессор, Российская Федерация;  
Каухова И. Е., доктор фармацевтических наук, профессор, Российская Федерация;  
Стоянов О. В., доктор технических наук, профессор, Республика Татарстан, Российская Федерация;  
Жантасов К. Т., доктор технических наук, профессор, Республика Казахстан;  
Эркаев А. У., доктор технических наук, профессор, Республика Узбекистан;  
Горинштейн Ш., доктор наук, профессор, Государство Израиль.

**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 (283) 2024**

*Published biannually*

Minsk 2024



**Publisher** – educational institution “Belarusian State Technological University”

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

**Editorial (Journal):**

Fleisher V. L., PhD (Engineering), Associate Professor (deputy editor-in-chief), Republic of Belarus;

Zharskiy I. M., PhD (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;

Flyurik E. A., PhD (Biology), Associate Professor (secretary), Republic of Belarus;

Vodop’yanov P. A., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Philosophy), Professor, Republic of Belarus;

Prokopchuk N. R., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;

Narkevich I. I., DSc (Physics and Mathematics), Professor, Republic of Belarus;

Novikova I. V., DSc (Economics), Professor, Republic of Belarus;

Chernaya N. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;

Kulikovich V. I., PhD (Philology), Associate Professor, Republic of Belarus;

Torchik V. I., DSc (Biology), Republic of Belarus;

Shchekin A. K., Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, DSc (Physics and Mathematics), Professor, Russian Federation;

Bashkirov V. N., DSc (Engineering), Professor, Russian Federation;

Kaukhova I. E., DSc (Pharmaceutics), Professor, Russian Federation;

Zhantasov K. T., DSc (Engineering), Professor, Republic of Kazakhstan;

Erkayev A. U., DSc (Engineering), Professor, Republic of Uzbekistan;

Gorinshteyn Sh., DSc, Professor, State of Israel;

Maes Wouter, DSc, Professor, Kingdom of Belgium.

**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;

Baranovskaya E. I., PhD (Engineering), Associate Professor (executive editor), Republic of Belarus;

Flyurik E. A., PhD (Biology), Associate Professor (secretary), Republic of Belarus;

Vaytekhovich P. E., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;

Dormeshkin O. B., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;

Levitskiy I. A., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;

Chernaya N. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;

Leont’yev V. N., PhD (Chemistry), Associate Professor, Republic of Belarus;

Potkin V. I., Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, 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;

Tsyganov A. R., Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Agriculture), Professor, Republic of Belarus;

Akulich P. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;

Bogdanova V. V., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;

Vorob’yeva T. N., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;

Krul’ L. P., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;

Pan’kov V. V., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;

Yaglov V. N., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;

Karmanova O. V., DSc (Engineering), Professor, Russian Federation;

Kaukhova I. E., DSc (Pharmacy), Professor, Russian Federation;

Stoyanov O. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Tatarstan, Russian Federation;

Zhantasov K. T., DSc (Engineering), Professor, Republic of Kazakhstan;

Erkayev A. U., DSc (Engineering), Professor, Republic of Uzbekistan;

Gorinshteyn Sh., DSc, Professor, State of Israel.

**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. BIOTECHNOLOGIES

## CHEMICAL ENGINEERING. BIOTECHNOLOGIES

---

УДК 678.049

**О. А. Кротова, Ж. С. Шашок, Е. П. Усс, А. В. Лешкевич,  
Д. А. Богданович, В. И. Жолнеркевич**  
Белорусский государственный технологический университет

### **ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ НА ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Приведены результаты исследования влияния нефтяных масел с различной степенью очистки на технические свойства эластомерных композиций на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СКД. В качестве пластифицирующих компонентов применялись побочный продукт масляного производства (экстракт селективной очистки вакуумного дистиллята ВД-4) и продукты его очистки, которые вводились в эластомерные композиции в дозировках 5,0 и 10,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Установлено, что введение в резиновые смеси исследуемых пластифицирующих добавок приводит к увеличению до 27% условного напряжения при 300%-ном удлинении и до 7,9% условной прочности при растяжении вулканизатов по сравнению с композициями, содержащими масло И-40. Определено, что применение рафината, полученного в процессе очистки экстракта вакуумного дистиллята ВД-4 растворителем N-метилпирролидоном с добавлением 10 мас. % этиленгликоля, а также рафината – продукта экстракционной очистки окисленного экстракта вакуумного дистиллята ВД-4, приводит к увеличению стойкости резин к термическому старению до 9%. Выявлено, что введение исследуемых нефтяных масел в эластомерные композиции на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СКД позволяет сохранить температурный предел хрупкости резин на уровне применяемого в промышленности масла И-40.

**Ключевые слова:** эластомерная композиция, пластифицирующий компонент, каучук общего назначения, нефтяное масло, рафинат, прочность, предел хрупкости.

**Для цитирования:** Кротова О. А., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Лешкевич А. В., Богданович Д. А., Жолнеркевич В. И. Влияние пластифицирующих компонентов на технические свойства вулканизатов на основе каучуков общего назначения // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 5–11.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-1.

**O. A. Krotova, Zh. S. Shashok, E. P. Uss, A. V. Leshkevich,  
D. A. Bogdanovich, V. I. Zholnerkevich**  
Belarusian State Technological University

### **INFLUENCE OF PLASTICIZING COMPONENTS ON TECHNICAL PROPERTIES OF ELASTOMER COMPOSITIONS BASED ON GENERAL PURPOSE RUBBERS**

The results of the study of petroleum oils with various degrees of purification on the technical properties of elastomeric compositions based on a combination of SKI-3 and SKD rubbers are presented. As plasticizing component were used a by-product of oil production (extract of selective purification of vacuum distillate VD-4) and its purification products, which were introduced into the elastomeric compositions at a dosage of 5.0 and 10.0 phr. It was found that the introduction of the studied plasticizing additives into rubber mixtures leads to an increase of up to 30% of the conditional stress at 300% elongation and up to 7.9% of the conditional tensile strength rubber compared to compositions containing I-40 oil. It was determined that the use of raffinate obtained during the purification of the extract of vacuum distillate VD-4 with the solvent N-methylpyrrolidone with the addition of 10 wt. % of ethylene glycol, as well as raffinate, a product of extraction purification of the oxidized extract of vacuum distillate VD-4, leads to an increase in the resistance of rubber to thermal aging by up to 9%. It was revealed that the introduction of the studied petroleum oils into elastomeric compositions based on a combination

of SKI-3 and SKD rubbers makes it possible to maintain the temperature limit of rubber brittleness at the level of I-40 oil used in industry.

**Keywords:** elastomer composition, plasticizer, general purpose rubber, petroleum oil, raffinate, compatibility, strength, hardness, brittleness limit.

**For citation:** Krotova O. A., Shashok Zh. S., Uss E. P., Leshkevich A. V., Bogdanovich D. A., Zholnerkevich V. I. Influence of plasticizing components on technical properties of elastomer compositions based on general purpose rubbers. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 2 (283), pp. 5–11 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-1.

**Введение.** Важным научным направлением нефтехимии является производство пластификаторов, мягчителей, вулканизирующих агентов, наполнителей на основе побочных продуктов. Общеизвестным является применение в рецептурах резиновых смесей органических и неорганических низкомолекулярных соединений, выполняющих различные функции. По эффективности действия полимеры и изделия низкомолекулярных соединений делят на мягчители и пластификаторы. Мягчителями называют низкомолекулярные соединения, снижающие температуру текучести, они не влияют на температуру стеклования каучуков. Пластификаторами являются низкомолекулярные соединения, которые снижают температуру стеклования и температуру текучести каучуков. Важное требование к пластификаторам и мягчителям – это их низкая стоимость. Большое значение придается также доступности исходного сырья, используемого для их получения. Другие требования к пластификаторам и мягчителям определяются конкретными условиями, в которых будет работать готовое изделие, содержащее пластификатор и мягчитель [1].

В последнее время решению проблемы влияния последствий техногенных воздействий на окружающую среду и здоровье человека уделяется большое внимание. В нефтяных маслах содержатся ПАУ, губительные для человека, и законодательства многих стран допускают применение лишь безопасных технологических масел, в которых содержание канцерогенных компонентов не превышает установленных обоснованных специальными исследованиями лимитов (Директива № 2005/69/ЕЕС) [2, 3].

Соппротивление резин разрушающему действию механических напряжений характеризует их прочность. На прочностные свойства резин большое влияние оказывают тип и микроструктура каучука, тип вулканизирующей системы и характер образующихся при вулканизации структур, дозировка и морфологические характеристики наполнителей, пластификаторов и других ингредиентов. В процессе вулканизации, помимо процессов структурирования и деструкции, происходит изменение состава и

структуры полимерных цепей в результате внутримолекулярного присоединения серы с образованием серосодержащих циклов, цис-транс-изомеризация (в присутствии серы и ускорителей класса тиазолов и сульфенамидов). Все это приводит к уменьшению регулярности молекулярных цепей и снижению прочности вулканизатов. Изменение основных упругопрочностных свойств резин оказывает непосредственное влияние на эксплуатационные характеристики изделия и его работоспособность [4].

Одним из эффективных способов расширения температурного диапазона работоспособности изделий на основе эластомерных материалов является выбор типа пластификатора. Как правило, пластификаторы должны: совмещаться с эластомером (предел совместимости должен быть таким, чтобы сохранялась термодинамическая устойчивость пластифицированной системы в широком интервале температур при переработке, хранении и эксплуатации); обладать химической и термической стойкостью при вулканизации; иметь по возможности небольшую вязкость; быть доступными и нетоксичными; не вымываться водой, маслами и другими агрессивными средами [5].

**Основная часть.** Целью работы являлось исследование влияния пластифицирующих добавок на технические свойства наполненных эластомерных композиций на основе комбинации каучуков общего назначения.

Объекты исследования – резиновые смеси на основе комбинации каучуков SKI-3 и СКД, содержащие нефтяные масла. В данной работе исследуемыми маслами являлись побочный продукт масляного производства экстракт селективной очистки вакуумного дистиллята ВД-4 (ОАО «Нафтан») и продукты его очистки. Очистка побочного продукта осуществлялась тремя способами, описанными в работах [6, 7]. Первый способ заключался в очистке экстракта вакуумного дистиллята ВД-4 растворителем N-метилпирролидоном, содержащим 10 мас. % этиленгликоля при соотношении растворитель : сырье, равном 2 : 1 (м. ч.), при температуре 50°C (рафинат 1). Второй способ заключался в окислении

экстракта вакуумного дистиллята ВД-4 30%-ным водным раствором гидропероксида водорода (3 мас. %) в присутствии ледяной уксусной кислоты (2 мас. %) при температуре 60°C в течение 180 мин. Дальнейшую очистку проводили аналогично первому способу (рафинат 2). Третий способ заключался в обработке экстракта вакуумного дистиллята ВД-4 СВЧ-излучением в течение 3 мин и последующей экстракцией аналогично первому способу (рафинат 3).

В качестве образца сравнения выступала резиновая смесь, содержащая масло И-40, применяемое в резиновой промышленности. Исследуемые пластифицирующие добавки вводились в резиновые смеси в дозировке 5,0 и 10,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Для резины наиболее опасными являются растягивающие деформации, вызывающие их разрыв. Поэтому практически определение прочностных свойств резин производится в условиях простого растяжения, осуществляемого с постоянной скоростью [8]. Для оценки упругопрочностных свойств резин были определены физико-механические показатели исследуемых резин до старения, такие как условная прочность резин при растяжении, условное напряжение при 300%-ном удлинении и относительное удлинение при разрыве. Испытания по определению упругопрочностных свойств резин проводились согласно ГОСТ 270–75 [9].

Результаты определения упругопрочностных свойств резин приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Упругопрочностные свойства резин

Наименование пластифицирующей добавки	Дозировка, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	$f_e$ , МПа	$f_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
И-40	5,0	7,3	17,7	555,0
	10,0	7,0	18,3	565,0
Экстракт ВД-4	5,0	9,3	18,6	555,0
	10,0	8,1	18,9	605,0
Рафинат 1	5,0	7,7	18,2	545,0
	10,0	6,1	18,0	590,0
Рафинат 2	5,0	6,9	18,0	545,0
	10,0	5,8	17,6	605,0
Рафинат 3	5,0	9,1	18,9	545,0
	10,0	8,9	19,1	585,0

Примечание.  $f_e$  – условное напряжение при 300%-ном удлинении, МПа;  $f_p$  – условная прочность при растяжении, МПа;  $\epsilon_p$  – относительное удлинение при разрыве, %.

Анализ полученных данных показал, что введение в резиновые смеси экстракта ВД-4 и рафината 3 приводит к увеличению до 27% условного

напряжения при 300%-ном удлинении. Так, значения данного показателя для композиции с маслом И-40 изменяется от 7,0 до 7,3 МПа в зависимости от дозировки, а для экстракта ВД-4 и его рафината варьируется в пределах 8,1–9,3 МПа. В то же время применение двух других рафинатов приводит к уменьшению до 17% условного напряжения при 300%-ном удлинении и изменяется от 5,8 до 7,7 МПа.

Установлено, что введение в резиновые смеси исследуемых пластифицирующих добавок приводит к некоторому увеличению (до 8%) условной прочности при растяжении. При этом введение в композиции рафината 1 и рафината 2 в дозировке 10,0 мас. ч. приводит к незначительному уменьшению (до 4%) данного показателя. Выявлено, что применение в резиновых смесях исследуемых пластификаторов в дозировке 5,0 мас. ч. не оказывает влияния на величину относительного удлинения при разрыве. При этом увеличение дозировки пластифицирующих добавок до 10,0 мас. ч. позволяет повысить данный показатель до 7%. Так, значение относительного удлинения при разрыве для образца сравнения в зависимости от дозировки пластификатора составляет 555–565%, а у резин с исследуемыми маслами находится в пределах 585–605%.

Свойства резины изменяются во времени при температуре окружающей среды или изменяются с большей скоростью под действием тепла. При повышенных температурах сильнее проявляется влияние окислительных процессов, а также выше скорость диффузии кислорода. Следовательно, испытания на тепловое старение проводят для установления изменений в физических свойствах резин при повышенных температурах, которые могут быть близки к температурам эксплуатации реального изделия. Пластификаторы и мягчители в большинстве случаев оказывают неблагоприятное влияние на термостойкость и повышают скорость термоокислительного старения. Пластификаторы ненасыщенного типа ухудшают термо- и термоокислительную стойкость, поскольку они участвуют в окислении резин [10]. Стойкость резин к термическому старению оценивалась в соответствии с ГОСТ 9.024–74 [11].

Результаты по определению влияния стойкости образцов к воздействию повышенной температуры (100°C, 72 ч) приведены в табл. 2.

Сравнительный анализ полученных данных показал, что введение в эластомерные композиции рафината 2 в исследуемых дозировках, а также рафината 1 в дозировке 10,0 мас. ч. приводит к некоторому повышению стойкости резин к воздействию повышенных температур. Так, для резин с данными рафинатами значение  $S_c$  изменяется от –27,8 до –29,0%. В то время как для образца сравнения  $S_c$  составляет –31,1 и –30,6% в зависимости от дозировки.

Таблица 2  
Изменение упругопрочностных показателей резин

Наименование пластифицирующей добавки	Дозировка, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	$S_{\sigma}$ , %	$S_{\epsilon}$ , %
И-40	5,0	-31,1	-45,1
	10,0	-30,6	-45,1
Экстракт ВД-4	5,0	-31,2	-43,2
	10,0	-38,1	-49,6
Рафинат 1	5,0	-31,9	-45,9
	10,0	-27,8	-48,3
Рафинат 2	5,0	-28,3	-47,7
	10,0	-29,0	-50,4
Рафинат 3	5,0	-36,5	-45,0
	10,0	-37,7	-48,7

Примечание.  $S_{\sigma}$  – изменение условной прочности при растяжении, %;  $S_{\epsilon}$  – изменение относительного удлинения при разрыве, %.

Выявлено, что введение в эластомерные композиции экстракта ВД-4 во всех дозировках и рафината 1 в дозировке 5,0 мас. ч. позволяет получать вулканизаты, которые по термоокислительной стойкости не уступают резинам с промышленным маслом И-40. Следует отметить, что использование в составе резиновых смесей рафината 3 приводит к получению резин, которые характеризуются несколько меньшей стойкостью к воздействию повышенной температуры по сравнению с вулканизатами, содержащими образец сравнения.

В случае изменения относительного удлинения при разрыве установлено, что введение исследуемых пластификаторов в дозировке 5,0 мас. ч. не оказывает влияния на данный показатель. В то же время применение рафината 2 и всех исследуемых добавок в дозировке 10,0 мас. ч. приводит к незначительному уменьшению стойкости к тепловому старению. Выявленный характер изменения свойств, вероятно, обусловлен тем, что при очистке пластифицирующих добавок удаляются ароматические соединения, которые могут выполнять функцию химических противостарителей.

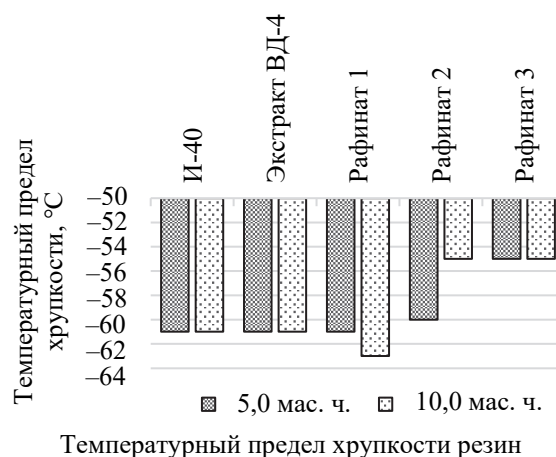
Разработка резинотехнических изделий, которые могут длительно служить в жестких условиях эксплуатации, является актуальной задачей. Известно [12], что при низких температурах все известные каучуки и их вулканизаты теряют эластичность и становятся твердыми. Для повышения морозостойкости резин применяют пластификаторы. Основным результатом пластификации и одновременно количественной оценкой эффективности действия пластификаторов

является понижение температуры стеклования полимера, что позволяет расширить температурную область высокоэластического состояния, т. е. повысить морозостойкость [13].

В ряде случаев для повышения морозостойкости в резиновые смеси на основе одного каучука добавляют второй, а иногда и третий каучук с хорошими низкотемпературными свойствами. Такие композиции обычно являются термодинамически несовместимыми, для них характерно наличие двух температур стеклования. Примером таких смесей являются смеси СКИ-3 и СКД, СКИ-3, СКД и СКМС-30АРКМ-15, нашедшие широкое применение в РТИ [14].

Морозостойкость резин характеризуется температурой хрупкости – температурой, при которой полимер разрушается при механическом воздействии в стандартных условиях (согласно ГОСТ 7912–74) [15, 16].

Определение температурного предела хрупкости резин на основе СКИ-3 и СКД показало (рисунок), что введение в эластомерные композиции исследуемых масел позволяет сохранить данный показатель на уровне  $-61^{\circ}\text{C}$ . При этом установлено, что применение в резиновых смесях рафината 1 в дозировке 10,0 мас. ч. позволяет получить более устойчивые к низким температурам вулканизаты. В то же время в резинах, содержащих рафинат 2 в дозировке 10,0 мас. ч., а также рафинат 3 в исследуемых дозировках, наблюдается повышение температурного предела хрупкости до  $-55^{\circ}\text{C}$ , т. е. некоторое снижение морозостойкости вулканизатов.



**Заключение.** Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что введение в резиновые смеси рафината 1 и рафината 3 приводит к увеличению условного напряжения при 300%-ном удлинении до 27%, условной прочности при растяжении до 7,9%, относительного удлинения при разрыве до 9%. Анализ стойкости резин к термическому старению показал, что применение в эластомерных

композициях рафината, полученного в процессе очистки экстракта ВД-4 растворителем N-метилпирролидоном с добавлением 10 мас. % этиленгликоля (рафинат 1), а также рафината 2 приводит к увеличению стойкости резин к термическому старению до 9%. Выявлено, что применение в

составе резиновых смесей на основе комбинаций каучуков СКИ-3 и СКД рафината, выделенного из экстракта ВД-4 путем очистки N-метилпирролидоном и 10 мас. % этиленгликоля (рафинат 1), в дозировке 10,0 мас. ч. позволяет получить более устойчивый к низким температурам вулканизат.

### Список литературы

1. Утилизация и вторичное использование отходов нефтедобычи и нефтепереработки в производстве резин / Г. З. Туребекова [и др.] // Журнал Белорусского государственного университета. Экология. 2017. № 4. С. 107–115.
2. Разработка новых неканцерогенных масел-пластификаторов для шин и каучуков путем компаундирования ароматического и парафинового компонентов / А. А. Шалашова [и др.] // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. № 4. С. 87–94.
3. 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.
4. Исследование влияния нефтеполимерных смол на упругопрочностные свойства шинных резин / Ж. С. Шашок [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2020. № 2 (235). С. 190–197.
5. Хорова Е. А. Свойства резин на основе гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков при воздействии агрессивных сред и высоких температур: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.09. Омск, 2020. 177 с.
6. Исследование влияния пластифицирующих компонентов на свойства эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения / О. А. Кротова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 1 (277). С. 75–81.
7. Исследование кинетических параметров процесса вулканизации эластомерных композиций, содержащих пластифицирующие компоненты / Д. А. Богданович [и др.] // 74-я науч.-техн. конф. учащихся, студентов и магистрантов: тезисы докладов: в 4 ч. Минск, 17–22 апр. 2023 г. Минск: БГТУ, 2023. Ч. 2. С. 119–120. URL: <https://elib.belstu.by/handle/123456789/63374> (дата обращения: 15.03.2024).
8. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
9. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75. М.: Издательство стандартов, 1978. 11 с.
10. Дик Дж. Технология резины: рецептуростроение и испытания. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
11. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению: ГОСТ 9.024–74. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1975. 11 с.
12. Бухина М. Ф. Кристаллизация каучуков и резин. М.: Химия, 1973. 240 с.
13. Исследование влияния пластификаторов ПЭФ-1 и трихлорэтилфосфата на технологические, физико-механические свойства и морозостойкость резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков / Н. И. Кольцов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 2. С. 41–44.
14. Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков / А. М. Чайкун [и др.] // Труды ВИАМ. 2013. № 12. С. 53–55.
15. Морозостойкость резин на основе полибутадиеновых каучуков / Э. Н. Ломова [и др.] // Аллея науки. 2019. № 11. С. 223–227.
16. Резина. Метод определения температурного предела хрупкости: ГОСТ 7912–74. М.: Издательство стандартов, 1976. 10 с.

### References

1. Turebekova G. Z., Pusurmanova G. Zh., Sakibaeva S. A., Sagitova G. F. Utilization and secondary use of waste oil production and oil refining in the production of rubber. *Zhurnal Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Ekologiya* [Journal of the Belarusian State University. Ecology], 2017, no. 4, pp. 107–115 (In Russian).
2. Shalashova A. A., Novoselov A. S., Lazarev M. A., Shchepalov A. A. Development of new non-carcinogenic oils-plasticizers for tires and rubbers by compounding aromatic and paraffin components. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology], 2017, no. 4, pp. 87–94 (In Russian).

3. 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.

4. Shashok Zh. S., Perfil'eva S. A., Prokopchuk N. R., Uss E. P. Study of the influence of petroleum polymer resins on the elastic-strength properties of tire rubber. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2020, no. 2 (235), pp. 190–197 (In Russian).

5. Khorova E. A. *Svoystva rezin na osnove gidrirovannykh butadien-nitril'nykh kauchukov pri vozdeystvii agressivnykh sred i vysokikh temperatur. Dissertatsiya kandidata tekhnicheskikh nauk* [Properties of rubber based on hydrogenated nitrile butadiene rubber when exposed to aggressive media and high temperatures. Dissertation PhD (Engineering)]. Omsk, 2020. 177 p. (In Russian)

6. Krotova O. A., Shashok Zh. S., Uss E. P., Bogdanovich D. A., Zholnerkevich V. I. Study of the influence of plasticizing components on properties of elastomer compositions based on general purpose rubbers. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2024, no. 1 (277), pp. 75–81 (In Russian).

7. Bogdanovich D. A., Zholnerkevich V. I., Krotova O. A., Shrubok A. O. Study of critical parameters of the vulcanization process of elastomeric compositions containing plasticizing components. *74-ya nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya uchashchikhsya, studentov i magistrantov* [74th scientific and technical conference of students and undergraduates]. Minsk, 2023, pp. 119–120 (In Russian).

8. Zhovner N. A., Chirkova N. V., Khlebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove elastomerov* [Structure and properties of elastomer-based materials]. Omsk, 2003. 276 p.

9. GOST 270–75. Rubber. Method for determining elastic-strength properties in tension. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1978. 11 p. (In Russian).

10. Dik Dzh. *Tekhnologiya reziny: retsepturostroeniye i ispytaniya* [Rubber technology: formulation and testing]. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2010. 620 p. (In Russian).

11. GOST 9.024–74. Unified system of protection against corrosion and aging. Rubber. Test methods for resistance to thermal aging. Moscow, Gosudarstvennyy komitet SSSR po standartam Publ., 1975. 11 p. (In Russian).

12. Bukhina M. F. *Kristallizatsiya kauchukov i rezin* [Crystallization of rubbers and rubbers]. Moscow, Khimiya Publ., 1973. 240 p. (In Russian).

13. Kol'tsov N. I., Ushmarin N. F., Issakova S. A., Vinogorova S. S., Chernova N. A., Verkhunov S. M., Petrova N. N. Investigation of the influence of plasticizers PEF-1 and trichloroethyl phosphate on the technological, physical and mechanical properties and frost resistance of rubbers based on nitrile butadiene rubbers. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2012, no. 2, pp. 41–44 (In Russian).

14. Chaykun A. M., Eliseev O. A., Naumov I. S., Venediktova M. A. Features of frost-resistant rubbers based on various rubbers. *Trudy VIAM* [Proceedings of VIAM], 2013, no. 12, pp. 53–55 (In Russian).

15. Lomova E. N., Plekhanova I. S., Borisenko V. N., Chirkova Yu. N., Dorofeev A. N. Frost resistance of rubbers based on polybutadiene rubbers. *Alleya nauki* [Alley of science], 2019, no. 11, pp. 223–227 (In Russian).

16. GOST 7912–74. Rubber. Method for determining the temperature limit of brittleness. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1976. 10 p. (In Russian).

### Информация об авторах

**Кротова Ольга Александровна** – кандидат технических наук, доцент 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, 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

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

**Богданович Диана Анатольевна** – магистрант кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: bogdanovichdiana@mail.ru

**Жолнеркевич Вероника Игоревна** – аспирант кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zholnerkevichv@mail.ru

#### **Information about the authors**

**Krotova Olga Aleksandrovna** – PhD (Engineering), Assistant Professor, 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), Associate Professor, 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

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

**Bogdanovich Diana Anatolievna** – Master's degree student, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bogdanovichdiana@mail.ru

**Zholnerkevich Veronika Igorevna** – PhD student, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zholnerkevichv@mail.ru

*Поступила 30.04.2024*



УДК 678.046

Е. П. Усс, Н. Р. Прокопчук, Ж. С. Шашок, О. А. Кротова, А. В. Лешкевич, А. Ю. Клюев  
Белорусский государственный технологический университет

### СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С КАНИФОЛЕСОДЕРЖАЩИМИ И НАНОРАЗМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ

Исследованы эксплуатационные свойства и структурные показатели пространственной сетки вулканизатов, содержащих новый заменитель канифоли и наноматериалы. В качестве объектов исследования применяли эластомерные композиции на основе комбинации синтетических полиизопренового и полибутадиенового каучуков. В данной работе использовался канифолетерпеностирольномалеиновый аддукт, полученный высокотемпературной обработкой смеси терпентина и стирола в соотношении 95 : 5 малеиновым ангидридом при содержании последнего 46 мас. %. Для сравнительного анализа применяли промышленный повыситель клейкости – канифоль сосновую. Дозировки опытного аддукта и образца сравнения в резиновой смеси составляли 2,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. В качестве наноразмерных компонентов использовали нанодиазные модификаторы марок АШ-А и УДА СП производства НП ЗАО «Синта», которые вводились в смеси в дозировках 0,1 и 0,2 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. Определено некоторое снижение модуля резин с исследуемым аддуктом и нанодобавкой марки АШ-А независимо от дозировки последнего. Установлено, что значения условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве для резин с аддуктом и нанодобавками находятся на уровне образцов с канифолью или с наноматериалами. Анализ динамических свойств резин в режиме знакопеременных деформаций и при повышенных температурах показал, что введение наномодификаторов марок АШ-А и УДА СП в композиции с опытным аддуктом или канифолью способствует увеличению их стойкости к разрастанию трещин при продольном изгибе более чем в 2,9 раза.

**Ключевые слова:** эластомерная композиция, канифолетерпеностирольномалеиновый аддукт, наномодификатор, прочность, температура, структура.

**Для цитирования:** Усс Е. П., Прокопчук Н. Р., Шашок Ж. С., Кротова О. А., Лешкевич А. В., Клюев А. Ю. Структура и свойства эластомерных композиций с канифолесодержащими и наноразмерными добавками // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 12–19.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-2.

E. P. Uss, N. R. Prokopchuk, Zh. S. Shashok, O. A. Krotova, A. V. Leshkevich, A. Yu. Klyuev  
Belarusian State Technological University

### STRUCTURE AND PROPERTIES OF ELASTOMER COMPOUNDS WITH ROSIN-CONTAINING AND NANO-SIZED ADDITIVES

The performance properties and structural parameters of spatial network of vulcanizates containing a new rosin substitute and nanomaterials have been studied. The study objects were elastomer compositions based on a combination of synthetic polyisoprene and polybutadiene rubbers. The work used rosin-terpene-styrene-maleic adduct, obtained by high-temperature treatment of a mixture of turpentine and styrene in a ratio of 95 : 5 with maleic anhydride with content of 46 wt. %. For comparative analysis, an industrial softener was used – pine rosin. The dosages of the experimental adduct and the comparison sample in the rubber mixture were 2.0 phr. Nanodiamond modifiers of the АШ-А and УДА СП brands produced by JSC “Sinta” were used as nano-sized components, which were introduced into rubber mixture in dosages of 0.1 and 0.2 phr. A slight decrease in the modulus of rubbers with the studied adduct and nanoadditive АШ-А brand was determined, regardless of the dosage of the latter. It has been established that the values of conditional tensile strength and elongation at break rubbers with adduct for and nanocomponents are at the level of samples with rosin or with nanoadditives. An analysis of the dynamic properties of rubber in the regime of alternating deformations and at elevated temperatures showed that the introduction of nanomodifiers АШ-А and УДА СП brands into compositions with an experimental adduct helps to increase their resistance to crack propagation during longitudinal bending by more than 2.9 times.

**Keywords:** elastomer compound, rosin-terpene-styrene-maleic adduct, nanomodifier, strength, temperature, structure.

**For citation:** Uss E. P., Prokopchuk N. R., Shashok Zh. S., Krotova O. A., Leshkevich A. V., Klyuev A. Yu. Structure and properties of elastomer compounds with rosin-containing and nano-sized additives. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 2 (283), pp. 12–19 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-2.

**Введение.** Многие резиновые изделия, например автомобильные шины, транспортные ленты, приводные ремни, рукава и др., представляют собой сложные конфекционные виды продукции, состоящие из соединенных между собой отдельных невулканизированных заготовок. Для получения высококачества конечного многослойного изделия необходимо обеспечить достаточную прочность связи между его разнородными деталями. Для улучшения склеивающей способности полуфабрикатов в настоящее время применяют различные олигомерные, смолообразные продукты, так называемые повысители клейкости. В промышленности эластомерных материалов используют достаточно стабильный ассортимент повысителей клейкости, к которым относятся продукты, получаемые путем переработки нефти, каменного угля и древесины. Введение таких продуктов позволяет регулировать уровень конфекционных и пластоэластических свойств резиновых смесей, однако может приводить и к изменению механических свойств вулканизатов [1–7].

Уникальными материалами, позволяющими комплексно воздействовать на структуру и свойства эластомерных изделий при использовании в малых количествах, являются наноразмерные добавки [8–11].

В данной работе изучено влияние новых повысителей клейкости на основе лесо- и нефтехимического сырья в присутствии наномодификаторов на изменение деформационно-прочностных показателей резин при статическом и динамическом воздействии, определяющих прежде всего эксплуатационные характеристики резиновых изделий.

**Основная часть.** Целью работы являлось исследование влияния компонентного состава эластомерных композиций на их структуру и эксплуатационные свойства до и после воздействия агрессивных сред и температурно-силовых полей.

Объектом исследования являлись наполненные эластомерные композиции на основе комбинации синтетических полиизопренового и полибутадиенового каучуков без применения промышленных пластифицирующих и адгезионных добавок. Примерный состав эластомерной композиции представлен в табл. 1.

Таблица 1

**Примерный состав эластомерной композиции**

Наименование ингредиентов	Содержание ингредиентов, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука
СКИ-3	70,0
СКД	30,0
Вулканизирующая группа	2,7
Наполнитель	49,0
Прочие ингредиенты	13,5

Канифолетерпеностирольномалеиновый аддукт получен высокотемпературной обработкой смеси терпентина и стирола в соотношении 95 : 5 малеиновым ангидридом при содержании последнего 46 мас. %. Для синтеза нового повысителя клейкости использовался терпентин, произведенный на ОАО «Лесохимик» (г. Борисов, Республика Беларусь).

Опытный аддукт представляет собой многокомпонентный сплав из малеопимаровой кислоты, аддуктов терпеновых углеводородов с малеиновым ангидридом, стирольномалеинового аддукта и смоляных кислот, не реагирующих с малеиновым ангидридом.

Образцом сравнения выступала эластомерная композиция, содержащая канифоль сосновую. Физико-химические характеристики опытного аддукта [12] и канифоли приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Характеристики канифолесодержащих добавок**

Наименование добавки	Кислотное число, мг КОН/г	Температура размягчения, °С
КТСМА 95 : 5	276	84
Канифоль	168	68

Дозировка КТСМА и канифоли в исследуемых резиновых смесях составляла 2,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука.

В эластомерные композиции также вводились наноразмерные компоненты в виде образцов алмазосодержащей шихты марки АШ-А (ТУ РБ 100056180.003-2003) и ультрадисперсного синтетического алмаза УДА СП (ТУ РБ 28619110.001-95) производства НП ЗАО «Синта» (г. Минск, Республика Беларусь). Наномодификаторы вводили в состав наполненных эластомерных композиций в дозировках 0,1 и 0,2 мас. ч. на 100,00 мас. ч. каучука. Характеристика углеродных наноматериалов приведена в табл. 3.

На прочность резин 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 [13]. Оценку упругопрочностных показателей резин при растяжении проводили на разрывной машине Тензометр Т 220 DC фирмы Alpha Technologies по ГОСТ 270–75 [14]. Результаты исследований представлены в табл. 4.

Установлено, что введение наноматериалов АШ-А и УДА СП с увеличением их дозировки от 0,1 до 0,2 мас. ч. в эластомерные композиции без канифолесодержащих добавок приводит к некоторому снижению условного напряжения при 300%-ном

удлинении (модуля 300%) резин на 17,8%. При этом значения условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве исследуемых резин изменяются не более чем на 5,8% в зависимости от содержания модификатора.

Таблица 3

**Характеристики углеродных наноматериалов**

Наименование показателя	АШ-А	УДА СП
Метод получения	Детонационный синтез	Химическая очистка АШ-В
Внешний вид	Черный порошок	Серый порошок
Размер и форма	Полидисперсный порошок (1–100 мкм) с неправильными частицами округлой формы	Полидисперсные порошки: 30; 40; 90; 100; 700; 900 нм со сферическими частицами
Размер единичного кристалла, нм	10	4–6
Окисляемые формы углерода, %	53,4	1,2
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	404	295
Объем пор, см <sup>3</sup> /г	1,245	0,84
Функциональные поверхностные группы	COOH, CH <sub>x</sub> , C <sub>6</sub> X <sub>x</sub>	COOH, COOR, CH <sub>x</sub> , C–N, C=N, COO, OH, CO

Таблица 4

**Упругопрочностные показатели резин**

Наименование добавки	Дозировка нанодобавки, мас. ч.	$f_{\varepsilon}$ , МПа	$f$ , МПа	$\varepsilon$ , %
Алмазосодержащая шихта АШ-А				
Без канифольных добавок	0,1	9,0	20,8	600
	0,2	7,4	20,6	635
Канифоль	0	7,9	19,7	610
	0,1	8,6	20,8	580
	0,2	8,3	20,4	590
КТСМА 95 : 5	0	8,1	18,9	615
	0,1	7,7	19,3	605
	0,2	6,6	19,2	630
Ультрадисперсный алмаз УДА СП				
Без канифольных добавок	0,1	8,6	20,3	575
	0,2	7,6	20,0	590
Канифоль	0	7,9	19,7	610
	0,1	8,4	19,5	550
	0,2	8,1	20,0	585
КТСМА 95 : 5	0	8,1	18,9	615
	0,1	8,5	18,9	635
	0,2	8,1	19,0	630

Примечание.  $f_{\varepsilon}$  – условное напряжение при удлинении 300%, МПа;  $f$  – условная прочность при растяжении, МПа;  $\varepsilon$  – относительное удлинение при разрыве, %.

Определено, что использование алмазосодержащей шихты АШ-А или ультрадисперсного алмаза УДА СП в резиновых смесях с канифолью практически не оказывает влияния на упругопрочностные характеристики резин по сравнению с вулканизатами, содержащими канифоль. Так, значения модуля 300% для резин с канифолью и добавками АШ-А или УДА СП составляют соответственно 8,3–8,6 и 8,1–8,4 МПа, а для резин с канифолью и без наноматериалов – 7,9 МПа. Аналогичная тенденция выявлена и для показателей прочности и эластичности исследуемых вулканизатов.

Результаты определения упругопрочностных показателей резин с КТСМА 95 : 5 и исследуемыми наномодификаторами показали несколько иную зависимость изменения данных параметров от типа и содержания нанодобавки. Установлено, что введение алмазосодержащей шихты АШ-А в исследуемых дозировках приводит к уменьшению условного напряжения при 300%-ном удлинении резин с аддуктом. При этом с увеличением дозировки шихты до 0,2 мас. ч. происходит уменьшение модуля на 18,5% по сравнению с образцом, содержащим лишь опытный аддукт. Обращает на себя внимание тот факт, что изменение значений условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве для резин с КТСМА и наношихтой не превышает 2,4% по сравнению с резиной с КТСМА 95 : 5. Для эластомерных композиций с КТСМА и ультрадисперсным алмазом УДА СП независимо от дозировки последнего существенного изменения упругопрочностных показателей также не выявлено.

На основании полученных результатов можно заключить, что введение исследуемых наномодификаторов в эластомерные композиции на основе комбинации каучуков общего назначения СКИ-3 и СКД оказывает наибольшее влияние на значения модуля 300% резин. При этом показатели модуля 300% резин с аддуктом КТСМА 95 : 5 и алмазосодержащей шихтой АШ-А в дозировках 0,1 и 0,2 мас. ч. характеризуются наименьшими значениями по сравнению с другими исследуемыми образцами. Установлено, что применение опытных лесохимических аддуктов и/или нанодобавок практически не оказывает влияния на условную прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве резин (изменение данных показателей не превышает 6%) по сравнению с образцом, содержащим канифоль. Исключение составляет использование канифоли и ультрадисперсного алмаза УДА СП в дозировке 0,1 мас. ч.: в данном случае изменение эластичности исследуемых вулканизатов находится в пределах 9,8%.

Динамическая усталость (или утомление) резин – процесс изменения свойств материала и его

структуры под воздействием многократных периодических нагрузок или деформаций. Утомление резин при циклическом нагружении является результатом сложного комплекса физических и химических процессов, активированных механическим напряжением [15]. Определение сопротивления резин разрастанию трещин при испытании на многократный изгиб проводили на образцах с проколом на машине De Mattia Flex Testing по ГОСТ 9983–74 [16] (метод Б). Испытания резин проводили при температуре  $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ .

В табл. 5 представлены результаты исследований динамических характеристик резин при многократном изгибе.

Таблица 5

**Сопротивление резин разрастанию трещин при многократном изгибе**

Наименование добавки	Дозировка нанодобавки, мас. ч.	Сопротивление разрастанию трещин, тыс. циклов
<b>Алмазосодержащая шихта АШ-А</b>		
Без канифолесодержащих добавок	0,1	7,8
	0,2	8,6
Канифоль	–	6,0
	0,1	6,3
	0,2	5,5
	–	5,7
КТСМА 95 : 5	0,1	22,7
	0,2	34,9
<b>Ультрадисперсный алмаз УДА СП</b>		
Без канифолесодержащих добавок	0,1	11,0
	0,2	13,5
Канифоль	–	6,0
	0,1	9,0
	0,2	13,0
	–	5,7
КТСМА 95 : 5	0,1	39,6
	0,2	42,8

Из представленных данных видно, что в условиях воздействия многократных циклических деформаций резины, содержащие наноматериалы, характеризуются сопротивлением разрастанию трещин на уровне 7,8–13,5 тыс. циклов. Установлено, что с увеличением содержания наномодификаторов АШ-А и УДА СП в резиновых смесях происходит некоторое увеличение сопротивления исследуемых резин многократному изгибу. При этом наиболее высоким значением показателя сопротивления разрастанию трещин обладают резины с УДА СП. Так, для образцов с АШ-А в дозировках 0,1 и 0,2 мас. ч. сопротивление разрастанию трещин составляет соответственно 7,8 и 8,6 тыс. циклов, в то же время для резин с УДА СП – соответственно 11,0 и 13,5 тыс. циклов.

Для эластомерных композиций с канифолью определена динамическая выносливость резин на уровне 6,0 тыс. циклов. Введение алмазосодержащей шихты независимо от ее дозировки в композиции с канифолью практически не влияет на динамические свойства при изгибе (изменение показателя не превышает 8,3%). Однако применение ультрадисперсного алмаза УДА СП и увеличение его содержания до 0,2 мас. ч. в композиции с канифолью приводит к росту сопротивления резин разрастанию трещин по сравнению с резиной, содержащей промышленный повыситель клейкости. В данном случае для резин с канифолью и УДА СП в дозировке 0,1 мас. ч. этот показатель составляет 9,0 тыс. циклов, а с УДА СП в дозировке 0,2 мас. ч. – 13,0 тыс. циклов.

Результаты исследований резин с опытным аддуктом выявили динамическую выносливость (5,7 тыс. циклов) на уровне образца с канифолью (6,0 тыс. циклов). Установлено, что введение исследуемых наномодификаторов способствует существенному увеличению стойкости вулканизатов к разрастанию трещин при продольном изгибе при действии повышенной температуры  $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Так, в случае резин с КТСМА и АШ-А определено повышение динамического показателя от 22,7 тыс. до 34,9 тыс. циклов при увеличении содержания нанодобавки от 0,1 до 0,2 мас. ч. Важно отметить, что введение ультрадисперсного синтетического алмаза в состав эластомерных композиций с КТСМА 95 : 5 приводит к более существенному увеличению сопротивления разрастанию трещин при изгибе (до 42,8 тыс. циклов) по сравнению с образцами, содержащими АШ-А и/или канифольные компоненты. При этом дозировка УДА СП незначительно (до 8%) влияет на динамический показатель резин.

Таким образом, полученные результаты по определению динамической выносливости в режиме знакопеременных деформаций и при повышенных температурах для эластомерных композиций на основе комбинации каучуков общего назначения с канифолесодержащими и наноразмерными добавками свидетельствуют об участии данных добавок в процессе формирования вулканизационной сетки резин и их влиянии на тип образующихся поперечных связей. При этом повышение динамической усталости исследуемых резин может быть связано с получением такой их пространственной структуры, которая способна в условиях циклических деформаций при температуре  $70^\circ\text{C}$  к относительно быстрому перераспределению внутренних напряжений.

Для характеристики пространственной сетки вулканизатов часто используют показатели плотности поперечного сшивания  $\nu$  и среднюю молекулярную массу отрезка цепи, заключенного

между двумя поперечными связями,  $M_c$ . Для определения структурных показателей сетки поперечных связей исследуемых резин применяли метод равновесного набухания (растворитель – толуол). Расчет параметров пространственной сетки вулканизатов (табл. 6) проводили по уравнению Флори – Ренера [16].

Таблица 6

**Показатели пространственной структуры резин**

Наименование добавки	Дозировка нанодобавки, мас. ч.	$M_c$ , кг/моль	$n \cdot 10^{-19}$ , см <sup>-3</sup>	$\nu \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>
Алмазосодержащая шихта АШ-А				
Без канифольных добавок	0,1	6306	8,7	1,75
	0,2	6529	8,4	1,69
Канифоль	0	6262	8,8	1,77
	0,1	6012	9,1	1,74
	0,2	6306	8,7	1,71
КТСМА 95 : 5	0	6337	8,6	1,75
	0,1	6479	8,6	1,73
	0,2	6624	8,3	1,67
Ультрадисперсный алмаз УДА СП				
Без канифольных добавок	0,1	6614	8,3	1,67
	0,2	6854	8,0	1,62
Канифоль	0	6262	8,8	1,77
	0,1	6097	9,0	1,82
	0,2	6211	8,8	1,78
КТСМА 95 : 5	–	6337	8,6	1,75
	0,1	6898	8,0	1,61
	0,2	7188	7,6	1,54

*Примечание.*  $M_c$  – средняя молекулярная масса отрезка молекулярной цепи, заключенного между двумя поперечными связями, кг/моль;  $n$  – количество поперечных связей в 1 см<sup>3</sup> вулканизата, см<sup>-3</sup>;  $\nu$  – плотность поперечного сшивания, моль/см<sup>3</sup>.

Анализ полученных данных показывает, что с увеличением дозировки наноразмерных добавок АША-А и УДА от 0,1 до 0,2 мас. ч. в составе эластомерной композиции на основе комбинации каучуков общего назначения выявлено уменьшение их плотности вулканизационной сетки до 3,4%.

Определено, что равнозначная замена канифоли на КТСМА 95 : 5 не приводит к существенному изменению плотности сшивания резин. Так, для образцов с канифолью плотность сшивания равна  $1,77 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>, а для резин с опытным аддуктом показатель составляет  $1,75 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>. При введении наноразмерных добавок АША-А и УДА в резиновую смесь с КТСМА густота вулканизационной сетки несколько уменьшается, причем в большей степени при введении УДА СП. Так, при введении нанодобавки АША-А в дозировке 0,2 мас. ч. в резиновую смесь с КТСМА плотность сшивания

вулканизатов снижается до 4,5%, а при использовании добавки УДА СП в той же дозировке – до 12%. Схожая зависимость выявлена и при введении исследуемых нанодобавок в резиновые смеси с канифолью. Однако в данном случае изменение плотности сшивания резин с канифолью и наномодификаторами АША-А или УДА СП не превышает 4%.

Таким образом, применение наноразмерных модификаторов в составе эластомерных композиций как с канифолесодержащими добавками, так и без них приводит к некоторому снижению густоты сетки вулканизатов. Такой характер изменения структурных показателей сетки поперечных связей резин может быть обусловлен адсорбцией компонентов вулканизирующей системы на поверхности наномодификаторов [17], что и способствует получению более редкой пространственной сетки.

**Заключение.** Установлены особенности влияния типа канифолесодержащих продуктов и наноразмерных материалов на структуру и механические характеристики при воздействии температурно-силовых полей для шинных эластомерных композиций на основе комбинации каучуков общего назначения.

Выявлено, что применение наномодификаторов в эластомерных композициях на основе СКИ-3 + СКД оказывает наибольшее влияние на значения модуля 300% резин. Данный показатель для резин с КТСМА 95 : 5 и шихтой АШ-А во всех дозировках характеризуется наименьшими значениями по сравнению с другими исследуемыми образцами. Определено, что применение опытных аддуктов с нанодобавками или без них практически не влияет на прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве резин (изменение данных показателей не превышает 6%) по сравнению с образцом, содержащим канифоль.

Результаты исследований динамических свойств резин в режиме знакопеременных деформаций и при повышенных температурах показали, что введение наномодификаторов АШ-А и УДА СП в композиции с КТСМА 95 : 5 способствует увеличению их стойкости к разрастанию трещин при продольном изгибе более чем в 2,9 раза по сравнению с резинами, содержащими нанодобавки, и более чем в 4 раза по сравнению с образцом с КТСМА или канифолью. Установлено, что с увеличением содержания нанодобавок стойкость к разрастанию трещин для большинства образцов повышается.

Установленный характер изменения механических показателей резин при статическом и динамическом воздействии может быть связан с влиянием вводимых наномодификаторов на процесс образования поперечных сшивков между макромолекулами каучука, что подтверждается данными, полученными методом равновесного набухания. Выявлено, что при увеличении дозировки

наноматериала до 0,2 мас. ч. снижается до 12% плотность сшивания резин, содержащих или не содержащих канифольные продукты. Наибольшее уменьшение густоты сетки определено при использовании нанодобавки УДА СП. Такой характер изменения структуры эластомерных композиций обусловлен прежде всего адсорбцией вулканизирующих компонентов на поверхности наномодификаторов, приводящей к различию в плотности сшивания. Кроме того, нанодобавки могут оказывать влияние и на природу образующихся поперечных связей, непосредственно на степень их сульфидности. Таким образом, формирование

более редкой структуры с поперечными связями меньшей сульфидности позволяет, по-видимому, повысить стойкость исследуемых резин к динамическому нагружению в режиме знакопеременных деформаций и при повышенных температурах.

*Работа выполнялась по заданию Государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биорхимия», подпрограммы «Создание новых наукоемких отечественных материалов различного функционального назначения на основе лесохимического и растительного сырья».*

### Список литературы

1. Гришин Б. С. *Материалы резиновой промышленности: в 2 ч. Ч. 1.* Казань: КГТУ, 2010. 506 с.
2. Пичугин А. М. *Материаловедческие аспекты создания шинных резин.* М.: Машиностроение, 2008. 383 с.
3. Донцов А. А., Канаузова А. А., Литвинова Т. В. *Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий.* М.: Химия, 1986. 216 с.
4. Mittal K. L. *Progress in Adhesion and Adhesives.* Wiley-Scrivener, 2018. 423 p. DOI: 10.1002/9781119162346.
5. Aubrey D. W. *The Nature and Action of Tackifier Resins // Rubber Chemistry and Technology.* 1988. Vol. 61. P. 448–469. DOI: 10.5254/1.3536196.
6. Stuck B. *Tackifying, Curing, and Reinforcing Resins.* Rubber Technology. München, Germany: C. H. Verlag GmbH & Co. KG, 2020. P. 641–651.
7. Indriasari, Noordermeer J., Dierkes W. *Incorporation of Oligomeric Hydrocarbon Resins for Improving the Properties of Aircraft Tire Retreads // Applied Sciences.* 2021. Vol. 11, no. 21. Article 9834. DOI: 10.3390/app11219834.
8. Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р. *Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях.* Минск: БГТУ, 2014. 232 с.
9. *Industrial Applications of Nanoparticles – A Prospective Overview / C. S. C. Santos [et al.] // Materials Today: Proceedings.* 2015. Vol. 2, no. 1. P. 456–465. DOI: 10.1016/j.matpr.2015.04.056.
10. *Advances in Elastomers II: Composites and Nanocomposites / P. M. Visakh [et al.].* Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2013. 428 p.
11. *A Review Featuring Fabrication, Properties and Applications of Carbon Nano-tubes (CNTs) Reinforced Polymer and Epoxy Nanocomposites / S. Imtiaz [et al.] // Chinese Journal of Polymer Science.* 2018. Vol. 36, no. 4. P. 445–461. DOI: 10.1007/s10118-018-2045-7.
12. *Получение, изучение состава и свойств канифолетерпеностирольномалеиновых смол / А. Ю. Ключев [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология.* 2020. № 2 (235). С. 5–12.
13. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. *Структура и свойства материалов на основе эластомеров.* Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
14. *Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75.* М.: Изд-во стандартов, 1975. 29 с.
15. *Резина. Методы испытаний на многократный продольный изгиб образцов с прямой канавкой: ГОСТ 9983–74 (СТ СЭВ 2709-80).* М.: Изд-во стандартов, 1974. 8 с.
16. Flory P. J., Rehner J. J. *Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling // The Journal of Chemical Physics.* 1943. Vol. 11. P. 521–526. DOI: 10.1063/1.1723792.
17. Sui G., Zhong W. H., Yang X. P. *Curing kinetics and mechanical behavior of natural rubber reinforced with pretreated carbon nanotubes // Materials Science and Engineering: A.* 2008. Vol. 485, no. 1. P. 524–531. DOI: 10.1016/j.msea.2007.09.007.

### References

1. Grishin B. S. *Materialy rezinoy promyshlennosti. V 2 chastyakh. Chast' 1* [Materials of the rubber industry. Part 1]. Kazan, KGTU Publ., 2010. 506 p. (In Russian).
2. Pichugin A. M. *Materialovedcheskiye aspekty sozdaniya shinnykh rezin* [Material science aspects of creation of tire rubber]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 2008. 383 p. (In Russian).

3. Dontsov A. A., Kanauzova A. A., Litvinova T. V. *Kauchuk-oligomernyye kompozitsii v proizvodstve rezinovykh izdeliy* [Rubber-oligomeric compositions in the production of rubber products]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 216 p. (In Russian).
4. Mittal K. L. *Progress in Adhesion and Adhesives*. Wiley-Scrivener, 2018. 423 p. DOI: 10.1002/9781119162346.
5. Aubrey D. W. The Nature and Action of Tackifier Resins. *Rubber Chemistry and Technology*, 1988, vol. 61, pp. 448–469. DOI: 10.5254/1.3536196.
6. Stuck B. Tackifying, Curing, and Reinforcing Resins. Rubber Technology. München, Germany, C. H. Verlag GmbH & Co. KG, 2020. P. 641–651.
7. Indriasari, Noordermeer J., Dierkes W. Incorporation of Oligomeric Hydrocarbon Resins for Improving the Properties of Aircraft Tire Retreads. *Applied Sciences*, 2021, vol. 11, no. 21, article 9834. DOI: 10.3390/app11219834.
8. Shashok Zh. S., Prokopchuk N. R. *Primeneniye uglerodnykh nanomaterialov v polimernykh kompozitsiyakh* [Application of carbon nanomaterials in polymer compositions]. Minsk, BGTU Publ., 2014. 232 p. (In Russian).
9. Santos C. S. C., Gabriel B., Blanchy M., Menes O., García D., Blanco M., Arconada N., Neto V. Industrial Applications of Nanoparticles – A Prospective Overview. *Materialstoday: Proceedings*, 2015, vol. 2, no. 1, pp. 456–465. DOI: 10.1016/j.matpr.2015.04.056.
10. Visakh P. M., Thomas S., Chandra A. K., Mathew A. P. *Advances in Elastomers II: Composites and Nanocomposites*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2013. 428 p.
11. Imtiaz S., Siddiq M., Kausar A., Muntha S. T. A Review Featuring Fabrication, Properties and Applications of Carbon Nano-tubes (CNTs) Reinforced Polymer and Epoxy Nanocomposites. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, vol. 36, no. 4, pp. 445–461. DOI: 10.1007/s10118-018-2045-7.
12. Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R., Latyshevich I. A., Gapankova E. I., Skakovsky E. D., Tychinskaya L. Yu., Lysenko G. N., Ogorodnikova M. M. Preparation, study of the composition and properties of rosin-terpene-styrene-maleic resins. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geocology, 2020, no. 2, pp. 5–12 (In Russian).
13. GOST 270–75. Rubber. Method for determining tensile elastic strength properties. Moscow, Standartinform Publ., 1975. 29 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. GOST 9983–74. Rubber. Test methods for repeated longitudinal bending of specimens with a straight groove. Moscow, Standartinform Publ., 1974. 8 p. (In Russian).
16. Flory P. J., Rehner J. J. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling. *The Journal of Chemical Physics*, 1943, vol. 11, pp. 521–526. DOI: 10.1063/1.1723792.
17. Sui G., Zhong W. H., Yang X. P. Curing kinetics and mechanical behavior of natural rubber reinforced with pretreated carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, vol. 485, no. 1, pp. 524–531. DOI: 10.1016/j.msea.2007.09.007.

#### Информация об авторах

**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](mailto:uss@belstu.by)

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

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

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

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

**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](mailto:andrey_kluev_bstu@mail.ru)

**Information about the authors**

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

**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](mailto:nrprok@gmail.com)

**Shashok Zhanna Stanislavovna** – DSc (Engineering), 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](mailto:shashok@belstu.by)

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

**Leshkevich Anastasiya Vladimirovna** – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [nastyonke@mail.ru](mailto:nastyonke@mail.ru)

**Klyuev Andrey Yur'yevich** – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Woodworking Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [andrey\\_kluev\\_bstu@mail.ru](mailto:andrey_kluev_bstu@mail.ru)

*Поступила 29.04.2024*



УДК 615.322

**Н. Ф. Шакуро**

Белорусский государственный медицинский университет

**КОНТЕНТ-АНАЛИЗ ПРОИЗВОДСТВА ФИТОПРЕПАРАТОВ  
НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ**

В статье приведен обзор литературы, показывающий перспективность получения полисахаридов на основе лекарственного растительного сырья и последующее использование их в составе лекарственных средств и биологически активных добавок. Для полученных фитопрепаратов будет характерен широкий спектр действия вследствие их полифункциональных свойств.

Представлены данные по количественному содержанию полисахаридов в фармакопейном сырье Республики Беларусь, применяемый метод экстрагирования полисахаридов и условия его реализации, а также указаны направления совершенствования технологии извлечения полисахаридов из лекарственного растительного сырья.

В статье приводятся результаты маркетингового анализа лекарственных средств и биологически активных добавок, содержащих полисахариды, на фармацевтическом рынке Республики Беларусь. Проанализирован ассортимент фитопрепаратов, проведена его структуризация по лекарственным формам и странам-производителям, определена доля отечественных препаратов. Сегментирование фитопрепаратов показало, что они выпускаются в виде твердых (порошки, гранулы, таблетки, капсулы) и жидких (сок для внутреннего применения, сироп) лекарственных форм, экстракционных лекарственных форм (фармацевтическая субстанция в виде сухого экстракта), а также в виде измельченного растительного сырья и сборов. Большую часть ассортимента занимает измельченное растительное сырье (57%) и сиропы (17%). Отражена актуальность расширения ассортимента твердых дозированных лекарственных средств на основе полисахаридов.

**Ключевые слова:** лекарственное растительное сырье, полисахариды растений, экстракция, технология, фитопрепараты, ассортимент, маркетинговый анализ.

**Для цитирования:** Шакуро Н. Ф. Контент-анализ производства фитопрепаратов на основе полисахаридов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 20–28.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-3.

**N. F. Shakuro**

Belarusian State Medical University

**CONTENT ANALYSIS OF THE PRODUCTION OF PHYTOPREPARATIONS  
BASED ON POLYSACCHARIDES**

The article presents a review of the literature showing the prospects of obtaining polysaccharides on the basis of medicinal plant raw materials and their subsequent use in the composition of drugs and biologically active additives. The obtained phytopreparations will be characterized by a wide range of action due to their polyfunctional properties.

The data on the quantitative content of polysaccharides in pharmacopoeial raw materials of the Republic of Belarus, the applied method of polysaccharide extraction and conditions of its realization, as well as the directions of improvement of the technology of polysaccharide extraction from medicinal plant raw materials are presented.

The article presents the results of marketing analysis of medicines and biologically active additives containing polysaccharides in the pharmaceutical market of the Republic of Belarus. The assortment of phytopreparations is analyzed, its structuring by dosage forms and producing countries is carried out, the share of domestic preparations is determined. Segmentation of phytopreparations showed that they are produced in the form of solid (powders, granules, tablets, capsules) and liquid (juice for internal use, syrup) dosage forms, extraction dosage forms (pharmaceutical substance in the form of dry extract), as well as in the form of crushed plant raw materials and collections. The most part of the assortment is represented by crushed plant raw materials (57%) and syrups (17%). The relevance of expanding the range of solid dosage formulations on the basis of polysaccharides is reflected.

**Keywords:** medicinal plant raw materials, plant polysaccharides, extraction, technology, phytopreparations, assortment, marketing analysis.

**For citation:** Shakuro N. F. Content analysis of the production of phytopreparations based on polysaccharides. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2024, no. 2 (283), pp. 20–28 (In Russian).*

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-3.

**Введение.** Сложная структура полисахаридов обеспечивает им разнообразные свойства и широкое применение в различных отраслях промышленности – химической, химико-фармацевтической, биотехнологической, пищевой, медицинской и др. Использование полисахаридов в лечебных и профилактических целях практикуется во всем мире на протяжении не одного столетия, так как для них характерен широкий спектр фармакологической активности – антибактериальной, противовирусной, иммуномодулирующей, противоопухолевой, гиполлипидемической, гипогликемической, антимутиационной и антиаллергической, а также они способны связывать тяжелые металлы и радионуклиды, восстанавливать работоспособность спортсменов [1–14]. Полисахариды могут применяться не только как действующие вещества в составе готовых лекарственных и профилактических средств, но и в качестве вспомогательных веществ в технологии лекарств (например, наполнители, связывающие, разрыхляющие, корригирующие вещества, эмульгаторы и загустители, криопротекторы и т. д.) [3, 15].

Полисахариды могут быть получены из лекарственного растительного сырья и химическим способом. Несмотря на то что научные исследования, направленные на химический синтез полисахаридов и полимеров, имитирующих их структуру, проводятся достаточно давно [16–21] и уже накоплен большой опыт их синтеза, все еще остаются нерешенные вопросы, ограничивающие их химическое производство. Кроме того, терапевтическое действие полисахаридов зависит от их нативной структуры. Поэтому самым распространенным и доступным способом остается получение полисахаридов из лекарственного растительного сырья с сохранением их природных свойств (фитопроизводство).

Целью нашего исследования было проведение контент-анализа производства фитопрепаратов на основе полисахаридов. Для достижения цели поставлены следующие задачи: проведение анализа литературных данных по лекарственному растительному сырью, содержащему полисахариды, основным технологическим параметрам процесса их экстрагирования, анализ и сегментирование ассортимента фитопрепаратов, содержащих полисахариды, представленных на фармацевтическом рынке Республики Беларусь.

**Основная часть.** Основными технологическими стадиями фитопроизводства, обеспечивающими получение качественного продукта с высоким выходом биологически активных веществ, являются экстрагирование биологически активного вещества и очистка полученного извлечения. В процессе экстракции происходит разделение сложных смесей веществ, входящих в состав растений, за счет их различной растворимости в экстрагенте. Экстрагирование биологически активных веществ проходит в три

этапа: переход экстрагента в пористую структуру сырья, растворение в нем полисахаридов и диффузия их в основную массу экстрагента. Наиболее медленным является третий этап, который лимитирует скорость процесса. Создание определенных условий и применение в производстве ряда технологических приемов позволит повысить скорость экстрагирования и тем самым снизить себестоимость получаемой продукции. В фитопроизводстве необходимо учитывать: метод экстрагирования, природу экстрагента (растворителя) и его концентрацию, степень измельчения сырья, соотношение «экстрагент : сырье», температуру, продолжительность экстрагирования, гидродинамические условия в аппаратах, количество стадий экстракции и др. [22–25].

Специфика фитопроизводства зависит от вида сырья, природы и количества извлекаемых компонентов, сопутствующих веществ, близких по природе и физическим свойствам к биологически активному веществу и находящихся с ним в определенной химической и физической связи. Эти факторы во многом будут определять выбор технологии получения полисахаридов.

Фармакопейными видами лекарственного растительного сырья, содержащего полисахариды, в Республике Беларусь [26] являются подорожника большого листа (*Plantaginis majoris folium*), подорожника ланцетного листа (*Plantaginis lanceolatae folium*), льна семена (*Linum usitatissimum L.*), исландского мха слоевища (*Cetraria islandica (L.) Acharius s.L.*), ламинарии слоевища (*Laminariae thalloma*), мать-и-мачехи листья (*Tussilago farfara L.*), череды трава (*Bidentis tripartite L.*), фиалки трава (*Violae herba cum flore*), алтея корни (*Althaeae radix*), липы цветки (*Tilia cordata Miller*) и др.

Оценка содержания полисахаридов в лекарственном растительном сырье, представленная в таблице, проводилась на основании анализа литературных данных [7], фармакопейных статей Республики Беларусь [26] и Российской Федерации [27].

Полисахариды представляют собой бесцветные аморфные вещества, хорошо растворимые в воде, практически нерастворимые в низших спиртах и неполярных органических растворителях. Поэтому в качестве экстрагента используется вода очищенная. Основным способом получения полисахаридов [26, 28] является метод ремацерации. Соотношение «сырье : экстрагент» составляет 1 : 50. Извлечение полисахаридов проходит при кипячении в течении 30 мин. Выделение полисахаридов из водного раствора осуществляется с использованием трехкратного объема 96%-ного этилового спирта. Полученный рыхлый осадок отделяется и промывается органическими растворителями: 96%-ным спиртом [26, 28], реже 20%-ным раствором свинца ацетата и раствором хлорида окисного железа [28], ацетоном, эфиром [8]. Сушится при температуре 100–105°C.

## Содержание полисахаридов в лекарственном растительном сырье

Лекарственное растительное сырье	Полисахариды (в пересчете на сухое сырье), %, не менее		
	[26]	[7]	[27]
Подорожника большого листья	12	–	12
Льна семена	–	10–12	7
Череды трава	3,5	6–8	3,5
Мать-и-мачехи листья	4	–	10
Ламинарии слоевища	8	8	8
Лопуха корни	–	–	8
Девясила корневища и корни	–	–	25
Фиалки трава	–	–	8
Алтея корни	–	До 12	–

Для расщепления полисахаридов до моносахаридов применяется кислотный гидролиз (например, серной кислотой 1 моль/л) при 100°C в течение 6 ч для водорастворимых полисахаридов и 24 ч для пектиновых веществ [26, 28].

С целью повышения эффективности выделения полисахаридов ведутся работы, направленные на разработку новых технологических приемов. В ряде работ предлагается проводить экстрагирование полисахаридов водой подкисленной до pH = 4 (соляной кислотой, оксалатом аммония) [8, 12, 22–25, 28–34] либо использовать в качестве экстрагента 1%-ный раствор натрия хлорида, а также изменять соотношение «сырье : экстрагент» в диапазоне от 1 : (18–22) до 1 : 70. Ряд исследований [33, 35, 36] направлен на изучение получения полисахаридов сверхкритической экстракцией диоксидом углерода и субкритической водой [37].

Исследования [31, 38–40] показывают, что оптимальное время экстракции составляет 2–6 ч и температурный диапазон находится в интервале от 70 до 90°C. В работах [41, 42] описано, что длительная обработка при высокой температуре приводит к деградации полисахаридов и снижению биологической активности.

Для увеличения выхода полисахаридов, сокращения времени экстрагирования предлагается оказывать дополнительное воздействие на сырье во время экстракции ультразвуком [43], токами сверхвысокой частоты [44], инфракрасным излучением [45], а также их сочетанием [46]. Однако отмечается, что воздействие данных факторов часто приводит к изменению структуры полисахаридов и соответственно их свойств. Кроме того, дополнительное воздействие требует применения специального дорогостоящего оборудования, что в конечном итоге приведет к увеличению себестоимости готового продукта.

Отработка технологии получения лекарственных средств неразрывно связана с совершенствованием методик количественного определения полисахаридов. Фармакопейными методами [26] являются гравиметрический и спектрофотометрический методы анализа. Данные методы трудоемки и

длительны. Поэтому широкое применение в фармакопейном анализе лекарственного растительного сырья и препаратов на их основе находит высокоэффективная жидкостная хроматография с различными типами детектирования [28, 47–49].

Проведенный анализ данных открытых источников показывает, что вследствие сложного индивидуального состава лекарственного растительного сырья каждый раз требуется разработка технологии получения полисахаридов (экстракция, выделение, очистка) и их стандартизация.

Анализ ассортимента рынка фитопрепаратов, содержащих полисахариды, проводили на основании данных Государственного реестра лекарственных средств Республики Беларусь, представленных на официальном сайте РУП «Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении» в разделе «Базы данных on-line» [50]. На рынке Республики Беларусь представлены лекарственные средства и биологически активные добавки (БАД), полученные на основе следующего сырья: мать-и-мачехи листья, липы цветки, подорожника большого листья, подорожника ланцетного листья, льна семена, исландского мха слоевища, ламинарии слоевища, череды трава, алтея корни.

Зарегистрировано 58 наименований продуктов фармацевтической промышленности. Распределение продукции по лекарственным формам и странам-производителям представлено на рис. 1 и 2 соответственно.

Сегментирование фитопрепаратов на фармацевтическом рынке Республики Беларусь, представленное на рис. 1, показало, что они выпускаются в виде твердых (порошки, гранулы, таблетки, капсулы) и жидких (сок для внутреннего применения, сироп) лекарственных форм, экстракционных лекарственных форм (фармацевтическая субстанция в виде сухого экстракта), а также в виде измельченного растительного сырья и сборов [51]. Большую часть ассортимента занимает измельченное растительное сырье (57%) и сиропы (17%), которые не относятся к дозированным препаратам.



Рис. 1. Распределение фитопрепаратов по лекарственным формам

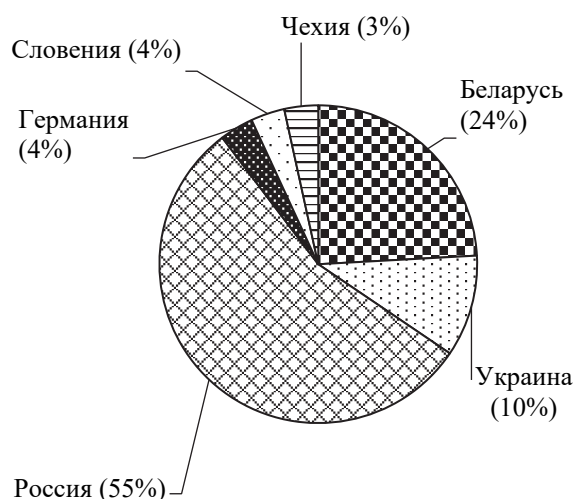


Рис. 2. Сегментирование ассортимента по странам-производителям

При использовании измельченного растительного сырья имеются существенные недостатки: незаконченная форма препарата – потре-

битель должен самостоятельно приготовить извлечение согласно инструкции; возможен риск неправильного дозирования сырья; нарушение технологии изготовления извлечения; практически невозможно получить извлечение, содержащее то количество экстрактивных веществ, которое теоретически содержится в исходном сырье. Поэтому актуальным представляется увеличение доли твердых дозированных лекарственных форм на фармацевтическом рынке.

География рынка фитопрепаратов представлена производителями из 6 стран (рис. 2): России, Беларуси, Украины, Германии, Словении и Чехии. Анализ по производственному признаку показывает преобладание доли препаратов российского производства (55%), второе место занимают фитопрепараты белорусского производства (24%), третье – Украины (10%).

Ассортимент фитопрепаратов белорусского производства представлен продукцией фармацевтических предприятий – ООО «НПК Биотест», ООО «Падис'С», ООО «Калина», ЗАО «Бел-Асептика», ОАО «Экзон», СОАО «Ферейн», СП ООО «Фармлэнд».

**Заключение.** В результате проведенных исследований установлено, что выделение полисахаридов из лекарственного растительного сырья, произрастающего в Республике Беларусь, является актуальной задачей, так как данное сырье доступно, возобновляемо, легко культивируется в наших условиях. Технология выделения полисахаридов проста в исполнении, а получаемые субстанции природного происхождения обладают мягким политерапевтическим действием, лучше переносятся, имеют меньшее количество побочных эффектов, могут применяться длительно.

Проведенный структурный анализ ассортимента по производственному признаку и по виду формы дозирования показал, что актуальным является расширение производства твердых дозированных и экстракционных лекарственных форм.

### Список литературы

1. Shi L. Bioactivities, isolation and purification methods of polysaccharides from natural products: a review // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2016. Vol. 92. P. 37–48. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.06.100.
2. The preparation and structure analysis methods of natural polysaccharides of plants and fungi: a review of recent development / Y. Ren [et al.] // *Molecules*. 2019. Vol. 24, no. 17. P. 3122. DOI: 10.3390/molecules24173122.
3. Перспективы использования растительных полисахаридов в качестве лечебных и лечебно-профилактических средств / Н. А. Криштанова [и др.] // *Вестник ВГУ. Сер. Химия. Биология. Фармация*. 2005. № 1. С. 212–221.
4. Polysaccharides from traditional chinese medicines: extraction, purification, modification, and biological activity / Y. Chen [et al.] // *Molecules*. 2016. Vol. 21, no. 12. P. 1705. DOI: 10.3390/molecules21121705.
5. Основные свойства новых недопинговых препаратов, рекомендованных в спортивной медицине для повышения спортивной работоспособности и ускорения процессов восстановления спортсменов / Р. Д. Сейфулла [и др.]. М.: МНПЦСП, 2003. 71 с.

6. Фармакология некрахмальных полисахаридов / Ю. С. Хотимченко [и др.] // Вестник ДВО РАН. 2005. № 1. С. 72–82.
7. Лекарственные растения белорусской фармакопеи: учеб. пособие для студентов / Н. С. Гуркина [и др.]. Минск: Профессиональные издания, 2020. 238 с.
8. Сычев И. А., Алимкина Т. В. Выделение и определение некоторых физико-химических свойств полисахарида цветков бузины черной // Вестник ТвГУ. Сер. Биология и экология. 2020. Т. 59, № 3. С. 95–101.
9. Снижение токсического эффекта паклитаксела на систему крови водорастворимыми полисахаридами мать-и-мачехи обыкновенной и айра болотного / Е. А. Сафонова [и др.] // Сибирский онкологический журнал. 2010. № 2. С. 43–46.
10. Полисахариды *Tussilago farfara* L. как составляющие схемы химиотерапевтического лечения / Е. А. Сафонова [и др.] // Вопросы онкологии. 2017. № 5. С. 798–801.
11. Полисахариды мать-и-мачехи обыкновенной как корректоры токсичности цитостатиков / Е. А. Сафонова [и др.] // Проблемы фармакологии. 2015. № 1. С. 282–296.
12. Полле А. Я., Оводова Р. Г., Попов С. В. Выделение и общая характеристика полисахаридов из пижмы обыкновенной, мать-и-мачехи и лопуха войлочного // Химия растительного сырья. 1999. № 1. С. 33–38.
13. Способ получения суммы полисахаридов, обладающей противовоспалительной активностью: пат. RU 2063236 С1 / В. Н. Бубенчикова, В. И. Литвиненко, Т. П. Попова, А. С. Аммосов. Опубл. 10.07.1996.
14. Способность получения из растительного сырья полисахаридов, обладающих иммуностимулирующим действием: пат. RU 2149642 С1 / Р. Г. Оводова, О. А. Бушнева, В. В. Головченко, С. В. Попов, Ю. С. Оводов. Опубл. 27.05.2000.
15. Оленников Д. Н., Кащенко Н. И. Полисахариды. Современное состояние изученности: экспериментально-научное исследование // Химия растительного сырья. 2014. № 1. С. 5–26. DOI: 10.14258/jcrpm.1401005.
16. Xiao R., Grinstaff M. W. Chemical synthesis of polysaccharides and polysaccharide mimetics // Progress in Polymer Science. 2017. Vol. 74. P. 78–116.
17. Kitamura S., Suzuki S. 10-Linear and cyclic amyloses: beyond natural // Recent Trends in Carbohydrate Chemistry: Synthesis, Structure and Function of Carbohydrates. 2020. Vol. 1. P. 373–401.
18. Toshiyuki U. Artificial polysaccharides and their biological activities // Progress in Polymer Science. 1993. Vol. 18, no. 4. P. 717–761.
19. Kochetkov N. K. Recent developments in the synthesis OP polysaccharides and stereospecificity OP glycosylation reactions // Studies in Natural Products Chemistry. 1994. Vol. 14, part 1. P. 201–266.
20. Kobayashi S., Sakamoto J., Kimura S. In vitro synthesis of cellulose and related polysaccharides // Progress in Polymer Science. 2001. Vol. 26, no. 9. P. 1525–1560.
21. Varma J., Kennedy J. F., Galgali P. Synthetic polymers functionalized by carbohydrates: a review // Carbohydrate Polymers. 2004. Vol. 56, no. 4. P. 429–445.
22. Antioxidant property of water-soluble polysaccharides from *Poria cocos* Wolf using different extraction methods / N. Wang [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules. 2016. Vol. 83. P. 103–110. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2015.11.032.
23. Optimisation and characterisation of bioadhesive controlled release tetracycline microspheres / S. Govender [et al.] // International Journal of Pharmaceutics. 2005. Vol. 306. P. 24–40. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2005.07.026.
24. Dimeric calcium complexes of arabinan-rich pectic polysaccharides from *Olea europaea* L. cell walls / J. A. Ferreira [et al.] // Carbohydrate Polymers. 2006. Vol. 65, no. 4. P. 535–543.
25. Yin G. H., Dang Y. L. Optimization of extraction technology of the *Lycium barbarum* polysaccharides by Box–Behnken statistical design // Carbohydrate Polymers. 2008. Vol. 74. P. 603–610.
26. Государственная фармакопея Республики Беларусь (ГФ РБ II). В 2 т. Т. 2. Контроль качества субстанций для фармацевтического использования и лекарственного растительного сырья / М-во здравоохранения Респ. Беларусь, УП «Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении»; под общ. ред. С. И. Марченко. Молодечно: Победа, 2016. 1368 с.
27. Государственная фармакопея Российской Федерации / М-во здравоохранения РФ, ФГУ «Научный центр экспертизы средств медицинского применения» Минздрава России; под ред. С. В. Емшановой. 14-е изд. М., 2018. 696 с.
28. Кахраманова С. Д., Боков Д. О., Самылина И. А. Количественное определение полисахаридов в лекарственном растительном сырье // Фармация. 2020. Т. 69, № 8. С. 5–12.
29. Оленников Д. Н., Танхаева Л. М. Методика количественного определения содержания полисахаридов в семенах льна (*Linum usitatissimum* L.) // Химия растительного сырья. 2007. № 4. С. 85–90.
30. Оленников Д. Н., Танхаева Л. М. Исследование процесса экстракции полисахаридов семян льна (*Linum usitatissimum* L.) // Химия растительного сырья. 2007. № 4. С. 79–83.

31. Моносахаридный состав полисахаридного комплекса листьев мать-и-мачехи / А. П. Корж [и др.] // Бюллетень сибирской медицины. 2011. Т. 10, № 5. С. 62–65.
32. Оленников Д. Н., Танхаева Л. М. Разработка технологии получения экстракта подорожника большого сухого // Химия растительного сырья. 2006. № 1. С. 49–54.
33. Технология углекислотного экстракта из листьев подорожника большого / У. С. Алимova [и др.] // Вестник КазНМУ. 2014. № 5. С. 10–12.
34. Выделение и общая характеристика полисахаридов пижмы обыкновенной / А. Я. Полле [и др.] // Биоорганическая химия. 2001. Т. 27, № 1. С. 52–56.
35. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction and pre-column derivatization of polysaccharides from *Artemisia sphaerocephala* Krasch. seeds via gas chromatography / J. Chen [et al.] // Industrial Crops and Products. 2014. Vol. 60. P. 138–143. DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.06.013.
36. CO<sub>2</sub> supercritical fluid extraction and characterization of polysaccharide from bamboo (*Phyllostachys heterocycla*) leaves / X. Zou [et al.] // Journal of Food Measurement and Characterization. 2017. Vol. 12. P. 35–44. DOI: 10.1007/s11694-017-9614-2.
37. Subcritical water extraction of bioactive compounds from *Radix Puerariae* and optimization study using response surface methodology / T. Zhao [et al.] // Chemical Engineering Communications. 2019. Vol. 206. P. 1218–1227. DOI: 10.1080/00986445.2018.1555529.
38. Polysaccharides from traditional chinese medicines: extraction, purification, modification, and biological activity / Y. Chen [et al.] // Molecules. 2016. Vol. 21, no. 12. P. 1705. DOI: 10.3390/molecules21121705.
39. Shi L. Bioactivities, isolation and purification methods of polysaccharides from natural products: a review // International Journal of Biological Macromolecules. 2016. Vol. 92. P. 37–48. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.06.100.
40. Выделение, химическая и пространственная характеристика кислых полисахаридов некоторых растений флоры Сибири, обладающих иммуностропной активностью / Е. И. Гулина [и др.] // Химия растительного сырья. 2023. № 2. С. 97–105.
41. Isolation, structure and bioactivities of the polysaccharides from *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels: a review / M. L. Jin [et al.] // Carbohydrate Polymers. 2012. Vol. 89. P. 713–722.
42. Polysaccharide extraction from *Sphallerocarpus gracilis* roots by response surface methodology / T. T. Ma [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules. 2016. Vol. 88. P. 162–170. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.03.058.
43. Optimization of ultrasonic-assisted extraction technology of lentinan polysaccharides by response surface methodology and its antioxidant activity / C. C. Peng [et al.] // Modern Food Science and Technology. 2011. Vol. 27. P. 452–456.
44. Microwave-assisted extraction of polysaccharides from *Arthrospira (Spirulina) platensis* using the concept of green chemistry / A. S. Silva [et al.] // Algal Research. 2018. Vol. 35. P. 178–184. DOI: 10.1016/j.algal.2018.08.015.
45. Infrared-assisted extraction coupled with high-performance liquid chromatography for simultaneous determination of eight active compounds in *Radix Salviae miltiorrhizae* / Y. Chen [et al.] // Journal of Separation Science. 2010. Vol. 33. P. 2888–2897. DOI: 10.1002/jssc.201000234.
46. Chemical properties and bioactivities of Goji (*Lycium barbarum*) polysaccharides extracted by different methods / R. Yang [et al.] // Journal of Functional Foods. 2015. Vol. 17. P. 903–909. DOI: 10.1016/j.jff.2015.06.045.
47. Дроздова И. Л., Денисова Н. Н. Разработка методики количественного определения водорастворимых полисахаридов в траве короставника полевого // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Сер. Медицина. Фармация. 2016. Т. 36, № 26. С. 35–41.
48. Рационализированная методика количественного определения водорастворимых полисахаридов и ее валидация / Н. А. Дьякова [и др.] // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2015. № 2. С. 106–111.
49. Королёва Д. С. Разработка и валидация методики количественного определения водорастворимых полисахаридов в траве черноголовки лекарственной // Вестник фармации. 2018. № 3. С. 81–84.
50. Государственный реестр лекарственных средств Республики Беларусь / РУП «Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении». URL: <https://www.rceth.by/Refbank> (дата обращения: 20.09.2023).
51. Пинчукова А. И., Шакуро Н. Ф. Анализ лекарственных средств из лекарственного растительного сырья, содержащего полисахариды, представленных на рынках Республики Беларусь и Российской Федерации // Журнал гепато-гастроэнтерологических исследований. 2021. № 2 (1). С. 69.

## References

1. Shi L. Bioactivities, isolation and purification methods of polysaccharides from natural products: a review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, vol. 92, pp. 37–48. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.06.100.

2. Ren Y., Bai Y., Zhang Z., Cai W., Del Rio Flores A. The preparation and structure analysis methods of natural polysaccharides of plants and fungi: a review of recent development. *Molecules*, 2019, vol. 24, no. 17, p. 3122. DOI: 10.3390/molecules24173122.
3. Krishtanova N. A., Safonova M. Yu., Bolotova V. Ts., Pavlova E. D., Sakanyan E. I. Prospects for the use of plant polysaccharides as therapeutic and prophylactic agents. *Vestnik VGU. Ser. Khimiya. Biologiya. Farmatsiya* [Proceedings of VSU. Ser. Chemistry. Biology. Pharmacy], 2005, no. 1, pp. 212–221 (In Russian).
4. Chen Y., Yao F., Ming K., Wang D., Hu Y., Liu J. Polysaccharides from traditional chinese medicines: extraction, purification, modification, and biological activity. *Molecules*, 2016, vol. 21, no. 12, p. 1705. DOI: 10.3390/molecules21121705.
5. Seyfulla R. D., Ordzhonikidze Z. G., Saninskiy V. N., Rozhkova E. A., Pikalov O. I. *Osnovnye svoystva novykh nedopingovykh preparatov, rekomendovannykh v sportivnoy meditsine dlya povysheniya sportivnoy rabotosposobnosti i uskoreniya protsessov vosstanovleniya sportsmenov* [The main properties of new non-doping preparations recommended in sports medicine to improve sports performance and accelerate recovery processes of athletes]. Moscow, MNPTsSP Publ., 2003. 71 p. (In Russian).
6. Khotimchenko Yu. S., Ermak I. M., Bednyak A. E., Khasina E. I., Kropotov A. V., Kolenchenko E. A., Sergushchenko I. S., Khotimchenko M. Yu., Kovalev V. V. Pharmacology of non-starch polysaccharides. *Vestnik DVO RAN* [Vestnik of the FEB RAS], 2005, no. 1, pp. 72–82 (In Russian).
7. Gurina N. S., Bakun A. S., Grishchenko N. I., Dergacheva Zh. M., Kuznetsova O. A., Lukashov R. I., Mushkina O. V., Shevchuk S. V., Shkrobot Ya. V. *Lekarstvennye rasteniya belorusskoy farmakopei: uchebnoye posobie dlya studentov* [Medicinal plants of the Belarusian Pharmacopoeia: textbook for students]. Minsk, Professional'nyye izdaniya Publ., 2020. 238 p. (In Russian).
8. Sychev I. A., Alimkina T. V. Extraction and determination of some physicochemical properties of polysaccharide of black elderberry flowers. *Vestnik TvGU. Ser. Biologiya i ekologiya* [Vestnik TvSU. Ser. Biology and Ecology], 2020, vol. 59, no. 3, pp. 95–101 (In Russian).
9. Safonova E. A., Razina T. G., Lopatina K. A., Fedorova E. P., Zueva E. P., Gur'ev A. M. Reduction of the toxic effect of paclitaxel on the blood system by water-soluble polysaccharides of common mother urea and marsh airah. *Sibirskiy onkologicheskiy zhurnal* [Siberian oncological journal], 2010, no. 2, pp. 43–46 (In Russian).
10. Safonova E. A., Lopatina K. A., Fedorova E. P., Rybalkina O. Yu., Razina T. G., Gur'ev A. M., Belousov M. V., Zueva E. P. Polysaccharides of *Tussilago farfara* L. as constituents of chemotherapeutic treatment regimen. *Voprosy onkologii* [Oncology issues], 2017, no. 5, pp. 798–801 (In Russian).
11. Safonova E. A., Lopatina K. A., Razina T. G., Zueva E. P., Vetoshkina T. V. Polysaccharides of *Tussilago farfara* L. as correctors of cytostatic toxicity. *Problemy farmakologii* [Problems of pharmacology], 2015, no. 1, pp. 282–296 (In Russian).
12. Polle A. Ya., Ovodova R. G., Popov S. V. Extraction and general characterization of polysaccharides from *Arctium tomentosum* Mill, *Tussilago farfara* L. and *Tanacetum vulgare* L. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 1999, no. 1, pp. 33–38 (In Russian).
13. Bubenchikova V. N., Litvinenko V. I., Popova T. P., Ammosov A. S. Method for obtaining a sum of polysaccharides with anti-inflammatory activity. Patent RU 2063236 C1, 1996 (In Russian).
14. Ovodova R. G., Bushneva O. A., Golovchenko V. V., Popov S. V., Ovodov Yu. S. Ability to obtain polysaccharides with immunostimulatory effect from plant raw materials. Patent RU 2149642 C1, 2000 (In Russian).
15. Olennikov D. N., Kashchenko N. I. Polysaccharides. Current state of study: experimental and scientific research. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2014, no. 1, pp. 5–26. DOI: 10.14258/jcprm.1401005 (In Russian).
16. Xiao R., Grinstaff M. W. Chemical synthesis of polysaccharides and polysaccharide mimetics. *Progress in Polymer Science*, 2017, vol. 74, pp. 78–116.
17. Kitamura S., Suzuki S. 10-Linear and cyclic amyloses: beyond natural. *Recent Trends in Carbohydrate Chemistry: Synthesis, Structure and Function of Carbohydrates*, 2020, vol. 1, pp. 373–401.
18. Toshiyuki U. Artificial polysaccharides and their biological activities. *Progress in Polymer Science*, 1993, vol. 18, no. 4, pp. 717–761.
19. Kochetkov N. K. Recent developments in the synthesis OP polysaccharides and stereospecificity OP glycosylation reactions. *Studies in Natural Products Chemistry*, 1994, vol. 14, part 1, pp. 201–266.
20. Kobayashi S., Sakamoto J., Kimura S. In vitro synthesis of cellulose and related polysaccharides. *Progress in Polymer Science*, 2001, vol. 26, no. 9, pp. 1525–1560.
21. Varma J., Kennedy J. F., Galgali P. Synthetic polymers functionalized by carbohydrates: a review. *Carbohydrate Polymers*, 2004, vol. 56, no. 4, pp. 429–445.
22. Wang N., Zhang Y., Wang X., Huang X., Fei Y., Yu Y., Shou D. Antioxidant property of water-soluble polysaccharides from *Poria cocos* Wolf using different extraction methods. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, vol. 83, pp. 103–110. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2015.11.032.

23. Govender S., Pillay V., Chetty D. J., Essack S. Y., Dangor C. M., Govender T. Optimisation and characterisation of bioadhesive controlled release tetracycline microspheres. *International Journal of Pharmaceutics*, 2005, vol. 306, pp. 24–40. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2005.07.026.
24. Ferreira J. A., Mafra I., Soares M. R., Evtuguin D. V., Coimbra M. A. Dimeric calcium complexes of arabinan-rich pectic polysaccharides from *Olea europaea* L. cell walls. *Carbohydrate Polymers*, 2006, vol. 65, no. 4, pp. 535–543.
25. Yin G. H., Dang Y. L. Optimization of extraction technology of the *Lycium barbarum* polysaccharides by Box–Behnken statistical design. *Carbohydrate Polymers*, 2008, vol. 74, pp. 603–610.
26. Gosudarstvennaya farmakopeya Respubliki Belarus'. V 2 t. T. 2. Kontrol' kachestva substantsiy dlya farmatsevticheskogo ispol'zovaniya i lekarstvennogo rastitel'nogo syr'ya [State Pharmacopoeia of the Republic of Belarus. In 2 vol. Vol. 2. Quality control of substances for pharmaceutical use and medicinal plant raw materials]. Ed. by S. I. Marchenko. Molodechno, Pobeda Publ., 2016. 1368 p. (In Russian).
27. Gosudarstvennaya farmakopeya Rossiyskoy Federatsii [State Pharmacopoeia of the Russian Federation]. Ed. by S. V. Emsanova. Moscow, 2018. 696 p. (In Russian).
28. Kakhramanova S. D., Bokov D. O., Samylina I. A. Quantitative determination of polysaccharides in medicinal plant material. *Farmatsiya* [Pharmacy], 2020, vol. 69, no. 8, pp. 5–12 (In Russian).
29. Olennikov D. N., Tankhaeva L. M. Methodology for quantitative determination of polysaccharide content in flax seeds (*Linum usitatissimum* L.). *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2007, no. 4, pp. 85–90 (In Russian).
30. Olennikov D. N., Tankhaeva L. M. Study of the extraction process of flax seed polysaccharides (*Linum usitatissimum* L.). *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2007, no. 4, pp. 79–83 (In Russian).
31. Korzh A. P., Gur'ev A. M., Belousov M. V., Yusubov M. S., Belyanin M. L. Monosaccharide composition of polysaccharide complex of *Tussilago farfara* L. *Byulleten' sibirskoy meditsiny* [Bulletin of Siberian medicine], 2011, vol. 10, no. 5, pp. 62–65 (In Russian).
32. Olennikov D. N., Tankhaeva L. M. Development of technology for obtaining the extract of plantain plantain extract dry. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2006, no. 1, pp. 49–54 (In Russian).
33. Alimova U. S., Dil'barkhanov R. D., Kozhanova K. K., Kulmagambetov I. R., Ustenova G. O. Technology of carbonic acid extract from *Plantaginis majoris folium*. *Vestnik KazNMU* [Bulletin of KazNMU], 2014, no. 5, pp. 10–12 (In Russian).
34. Polle A. Ya., Ovodova R. G., Shashkov A. S., Ovodov Yu. S. Identification and general characterization of polysaccharides of *Tanacetum vulgare* L. *Bioorganicheskaya khimiya* [Bioorganic chemistry], 2001, vol. 27, no. 1, pp. 52–56 (In Russian).
35. Chen J., Li J., Sun A. D., Zhang B. L., Qin S. G., Zhang Y. Q. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction and pre-column derivatization of polysaccharides from *Artemisia sphaerocephala* Krasch. seeds via gas chromatography. *Industrial Crops and Products*, 2014, vol. 60, pp. 138–143. DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.06.013.
36. Zou X., Liu Y., Tao C., Liu Y., Liu M., Wu J., Lv Z. CO<sub>2</sub> supercritical fluid extraction and characterization of polysaccharide from bamboo (*Phyllostachys heterocycla*) leaves. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2017, vol. 12, pp. 35–44. DOI: 10.1007/s11694-017-9614-2.
37. Zhao T., Luo Y. B., Zhang X. Y., Zhang W. J., Qu H. Y., Mao G. H., Zou Y., Wang W., Li Q., Chen Y. Subcritical water extraction of bioactive compounds from *Radix Puerariae* and optimization study using response surface methodology. *Chemical Engineering Communications*, 2019, vol. 206, pp. 1218–1227. DOI: 10.1080/00986445.2018.1555529.
38. Chen Y., Yao F., Ming K., Wang D., Hu Y., Liu J. Polysaccharides from traditional chinese medicines: extraction, purification, modification, and biological activity. *Molecules*, 2016, vol. 21, no. 12, p. 1705. DOI: 10.3390/molecules21121705.
39. Shi L. Bioactivities, isolation and purification methods of polysaccharides from natural products: a review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, vol. 92, pp. 37–48. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.06.100.
40. Gulina E. I., Krivoshechekov S. V., Isakov D. A., Belousov M. V. Identification, chemical and spatial characterization of acidic polysaccharides of some plants of Siberian flora possessing immunotropic activity. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2023, no. 2, pp. 97–105 (In Russian).
41. Jin M. L., Zhao K., Huang Q. S., Xu C. L., Shang P. Isolation, structure and bioactivities of the polysaccharides from *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels: a review. *Carbohydrate Polymers*, 2012, vol. 89, pp. 713–722.
42. Ma T. T., Sun X. Y., Tian C. R., Luo J. Y., Zheng C. P., Zhan J. C. Polysaccharide extraction from *Sphallerocarpus gracilis* roots by response surface methodology. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, vol. 88, pp. 162–170. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.03.058.
43. Peng C. C., Kong J., You L. J., Ma F. L. Optimization of ultrasonic-assisted extraction technology of lentinan polysaccharides by response surface methodology and its antioxidant activity. *Modern Food Science and Technology*, 2011, vol. 27, pp. 452–456.



44. Silva A. S., de Magalhaes W. T., Moreira L. M., Rocha M. V. P., Bastos A. K. P. Microwave-assisted extraction of polysaccharides from *Arthrospira (Spirulina) platensis* using the concept of green chemistry. *Algal Research*, 2018, vol. 35, pp. 178–184. DOI: 10.1016/j.algal.2018.08.015.

45. Chen Y., Duan G., Xie M., Chen B., Li Y. Infrared-assisted extraction coupled with high-performance liquid chromatography for simultaneous determination of eight active compounds in *Radix Salviae miltiorrhizae*. *Journal of Separation Science*, 2010, vol. 33, pp. 2888–2897. DOI: 10.1002/jssc.201000234.

46. Yang R., Zhao C., Chen X., Chan S. W., Wu J. Y. Chemical properties and bioactivities of Goji (*Lycium barbarum*) polysaccharides extracted by different methods. *Journal of Functional Foods*, 2015, vol. 17, pp. 903–909. DOI: 10.1016/j.jff.2015.06.045.

47. Drozdova I. L., Denisova N. N. Development of a method for quantitative determination of water-soluble polysaccharides in the grass of field bark beetle. *Nauchnye vedomosti Belgorodskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Meditsina. Farmatsiya* [Scientific bulletins of Belgorod State University. Ser. Medicine. Pharmacy], 2016, vol. 36, no. 26, pp. 35–41 (In Russian).

48. D'yakova N. A., Samylina I. A., Slivkin A. I., Gaponov S. P., Myndra A. A. Rationalized methodology for the quantification of water-soluble polysaccharides and its validation. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Khimiya. Biologiya. Farmatsiya* [Bulletin of Voronezh State University. Ser. Chemistry. Biology. Pharmacy], 2015, no. 2, pp. 106–111 (In Russian).

49. Korolyova D. S. Development and validation of a method for quantitative determination of water-soluble polysaccharide-ridges in the herb of Bilberry medicinalis. *Vestnik farmatsii* [Pharmacy bulletin], 2018, no. 3, pp. 81–84 (In Russian).

50. Register of medicines of the Republic of Belarus. Available at: <https://www.rceth.by/Refbank> (accessed 20.09.2023) (In Russian).

51. Pinchukova A. I., Shakuro N. F. Analysis of medicinal products from medicinal plant raw materials containing polysaccharides presented on the markets of the Republic of Belarus and the Russian Federation. *Zhurnal gepato-gastroenterologicheskikh issledovaniy* [Journal of hepato-gastroenterological research], 2021, no. 2 (1), p. 69 (In Russian).

#### Информация об авторе

**Шакуро Наталия Федоровна** – кандидат технических наук, доцент кафедры фармацевтической технологии. Белорусский государственный медицинский университет (220083, г. Минск, пр-т Дзержинского, 83, Республика Беларусь). E-mail: 2307natali@mail.ru

#### Information about the author

**Shakuro Nataliya Fedorovna** – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Pharmaceutical Technology. Belarusian State Medical University (83, Dzerzhinskiy Ave., 220083, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: 2307natali@mail.ru

Поступила 19.02.2024

УДК 678.09

**В. В. Боброва<sup>1</sup>, А. В. Касперович<sup>1</sup>, Е. В. Точилин<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет<sup>2</sup>Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению**ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГАММА-КВАНТАМИ**

Разработка новых материалов на основе высокомолекулярных соединений, а также поиск путей модификации традиционных материалов является одним из приоритетных направлений науки и техники, так как обеспечивает технический прогресс в различных отраслях производства. Необходимость в альтернативных технологиях модификации полимеров связана с многостадийностью традиционных процессов, высокими энерго- и трудовыми затратами, экологической напряженностью производства. Исследования отечественных и зарубежных ученых по применению электрофизических методов обработки материалов и изделий показали высокую эффективность использования для этой цели энергии сверхвысокочастотных электромагнитных колебаний, ионизирующего излучения. Объемная обработка полимерных материалов и изделий позволяет значительно ускорить процесс модификации по сравнению с другими методами обработки, при этом повышается качество готовых изделий, уменьшаются термомеханические эффекты, габариты производственной установки, улучшаются экономические показатели процесса. Основной целью данной работы являлось установление влияния доз  $\gamma$ -квантов на эксплуатационные свойства промышленных эластомерных композиций с различной степенью вулканизации ( $t_{80}$  и  $t_{90}$ ), предназначенных для изготовления протектора летних легковых шин. Объектами исследования выступали эластомерные композиции на основе комбинации синтетического изопренового, бутадиенового и бутадиен-стирольного каучуков общего назначения. Определение показателя сопротивления истиранию при скольжении резин продемонстрировало, что модификация  $\gamma$ -квантами во всех исследуемых дозировках способствует увеличению данного показателя до 34,5% при степени вулканизации  $t_{80}$  и до 29,8% – при  $t_{90}$ . Исследование теплообразования в эластомерных композициях выявило, что воздействие ионизирующего излучения на эластомерные композиции с различной степенью сшивания фактически не оказывает влияния на изменение температуры в объеме материала при циклических нагружениях (изменение составляет до 3°C). Исследование резин на сопротивление разрастанию трещин при изгибе показало, что наиболее высокие результаты наблюдаются для резин со степенью сшивания  $t_{80}$ , модифицированных на гамма-установке с источником  $^{60}\text{Co}$  и мощностью дозы 30 кГр.

**Ключевые слова:** эластомерные композиции,  $\gamma$ -кванты, протектор, сопротивление истиранию, сопротивление разрастанию трещин.

**Для цитирования:** Боброва В. В., Касперович А. В., Точилин Е. В. Эксплуатационные свойства эластомерных композиций, модифицированных гамма-квантами // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 29–35.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-4.

**V. V. Bobrova<sup>1</sup>, A. V. Kasperovich<sup>1</sup>, E. V. Tochilin<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Belarusian State Technological University<sup>2</sup>Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Materials Science**PERFORMANCE PROPERTIES OF ELASTOMER COMPOSITIONS  
MODIFIED BY GAMMA QUANTUMS**

The development of new materials based on high-molecular compounds, as well as the search for ways to modify traditional materials, is one of the priority areas of science and technology, as it ensures technical progress in various industries. The need for alternative technologies for modifying polymers is associated with the multi-stage nature of traditional processes, high energy and labor costs, and the environmental stress of production. Research by domestic and foreign scientists on the use of electrophysical methods for processing materials and products has shown the high efficiency of using the energy of ultra-high-frequency electromagnetic oscillations and ionizing radiation for this purpose. Volumetric processing of polymer materials and products can significantly speed up the modification process compared to other processing methods, while the quality of finished products increases, thermomechanical effects and the dimensions of the production plant are reduced, and the economic indicators of the process are

improved. The main goal of this work was to establish the influence of doses of  $\gamma$ -quanta on the performance properties of industrial elastomeric compositions with varying degrees of vulcanization ( $t_{80}$  and  $t_{90}$ ), intended for the manufacture of tread of summer passenger tires. The objects of the study were elastomeric compositions based on a combination of synthetic isoprene, butadiene and styrene-butadiene rubbers for general purposes. Determining the indicator of abrasion resistance when sliding rubber showed that modification with  $\gamma$ -quanta in all studied dosages helps to increase this indicator to 34.5% at degree of vulcanization  $t_{80}$  and to 29.8% at  $t_{90}$ . A study of heat generation in elastomeric compositions revealed that the effect of ionizing radiation on elastomeric compositions with varying degrees of cross-linking actually does not affect the temperature change in the bulk of the material under cyclic loading (the change is up to 3°C). A study of rubbers for resistance to crack propagation during bending showed that the highest results are observed for rubbers with a crosslinking degree of  $t_{80}$ , modified in a gamma installation with a  $^{60}\text{Co}$  source with a dose rate of 30 kGy.

**Keywords:** elastomeric compositions,  $\gamma$ -quanta, protector, abrasion resistance, crack propagation resistance.

**For citation:** Bobrova V. V., Kasperovich A. V., Tochilin E. V. Performance properties of elastomer compositions modified by gamma quanta. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 2 (283), pp. 29–35 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-4.

**Введение.** Производство и переработка полимерных материалов является одной из интенсивно развивающихся областей человеческой деятельности, конечной целью которой является производство изделий, эксплуатирующиеся в самых различных условиях. Поэтому для увеличения работоспособности резиновых изделий наряду с совершенствованием конструкций и технологии их изготовления большое значение имеет повышение качества резин. Эту проблему, вероятно, нельзя разрешить только синтезом новых полимеров, поскольку в нем имеются принципиальные ограничения, в настоящее время осложненные экономической ситуацией. Поэтому в научных и прикладных исследованиях последних лет сохраняется тенденция к смещению акцента при решении проблем создания материалов с заранее заданными свойствами в сторону модификации их свойств [1].

Воздействие ионизирующего излучения является признанным и универсальным методом инициирования химических и физико-химических превращений в полимерах и мономеров [2]. Данные превращения изменяют свойства вещества за счет образования поперечных связей (сшивки), разрыва связей в основной и боковых цепях (разрушение), устранения и образования двойных углерод-углеродных связей (изменение степени насыщения), внутримолекулярного связывания (циклизация), выделения газа, окисления и других эффектов. Известные взаимосвязи этих процессов позволяют целенаправленно изменять состав поверхностных слоев в полимерах и композитах и придавать им улучшенные и/или уникальные свойства.

Применение радиационного облучения в различных эластомерных соединениях широко обсуждается в литературе [3–5]. Новые свойства, такие как более высокая прочность и более быстрая

реакция сшивания, могут быть достигнуты в процессе облучения при ряде контролируемых условий. Следовательно, при производстве эластомерных соединений наблюдается повышение производительности и качества продукции.

В настоящее время этот технологический процесс используется для изготовления многих изделий, например термоусадочных труб и лент, капсул для промышленных изделий, пенополиолефинов и т. д. [6]. Данный процесс широко применяется в проволочной и кабельной промышленности для сшивания изоляции и оболочки, при этом некоторые составы способны подавлять распространение пламени и, будучи сшитыми, демонстрируют повышенную стойкость к истиранию и стойкость к воздействию жидкостей. Еще одним направлением продукции является радиационное сшивание полимерных труб для распределения воды. Контролируемое радиационное частичное сшивание слоев автомобильных шин повышает стабильность размеров размещения корда и снижает расход материалов.

Исследование действия ионизирующих излучений на полимеры является одним из наиболее важных разделов радиационной химии. Было установлено [7], что под действием ионизирующих излучений могут протекать реакции синтеза и модификации полимеров. Запатентовано много различных устройств и приспособлений, ускоряющих процесс радиационной обработки полимерных и некоторых других материалов.

Применение радиационно-химических методов в промышленности показывает [7], что в современных условиях облучение можно рассматривать как такой вид воздействия на химические процессы, который имеет самостоятельное технологическое значение. В ряде случаев использование радиационно-химических методов позволяет упростить технологическую схему

производства, снизить себестоимость продукции и улучшить ее качество.

Радиационная модификация полимерных и резиновых материалов позволяет надлежащим образом изменять их характеристики для улучшения эксплуатационных и потребительских свойств изделий. В частности, радиационная обработка полимерных и резиновых материалов обеспечивает повышение их прочности, износостойкости и расширение диапазона рабочих температур. Практическое применение излучающего обновляющего полимера возможно в различных областях производства, например в полиграфической промышленности, автомобильном и тракторном машиностроении, легкой промышленности и др.

Общей особенностью воздействия пучков ионизирующего излучения, в частности электронного, рентгеновского и тормозного, на химические полосы полимеров является возможность их торможения и образования химически активных радикалов, распространяющихся по объему обрабатываемого материала в соответствии с распределением поглощенной дозы. Продукты ионизации и возбуждения молекул дают начало новым химическим полосам, тем самым изменяя физико-химические свойства исходного материала. Процесс образования макромолекул за счет соединения свободных радикалов позволяет создавать цепочки сложноструктурированных полимерных молекул. Это приводит к улучшению эластичных свойств полимерного материала, расширению температурного диапазона, в котором он сохраняет свойства. Однако, кроме процессов объединения молекул при взаимодействии полимерного материала с ионизирующим излучением, происходят также процессы окисления молекул и образования продуктов с более короткими цепями. Ввиду этого положительный результат (т. е. улучшение эксплуатационных свойств изделий, изготовленных из модифицированных материалов) может быть получен только при определенном соотношении продуктов, образующихся в результате этих двух процессов, что достигается при вполне определенном значении поглощенной дозы для каждого вида материала [8–11].

Ввиду вышеизложенного в данной работе представляет интерес изучение процессов, протекающих в эластомерных композициях под действием гамма-облучения ( $\gamma$ -кванты) за счет изготовления резин с различной степенью вулканизации ( $t_{90}$  – оптимальная степень вулканизации 90% и  $t_{80}$  – степень вулканизации составляет 80%).

Ранее [12] проводились исследования теплотехнических и эксплуатационных свойств эластомерных композиций для протектора карьерных шин после воздействия различных доз ионизирующего излучения (ускоренных электронов). Определено, что модификация композиций

данным видом облучения способствует улучшению износостойкости резин и уменьшению теплообразования в объеме изделия.

**Основная часть.** Цель данной работы – установление влияния различных доз  $\gamma$ -квантов на эксплуатационные свойства эластомерных композиций, предназначенных для изготовления протектора летних легковых шин с различной степенью вулканизации ( $t_{80}$  и  $t_{90}$ ).

В качестве объектов исследования выступала промышленная эластомерная композиция на основе комбинации синтетического изопренового (СКИ-3), бутадиенового (СКД) и бутадиен-стирольного (БСК) каучуков общего назначения (табл. 1).

Таблица 1

**Рецептура эластомерной композиции для протектора летней легковой шины**

Наименование ингредиентов	Содержание ингредиентов, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука
СКИ-3	50,0
СКД	20,0
БСК	30,0
Сера	1,8
Масло И-40	17,5
Наполнитель N339	65,0
Остальные ингредиенты	35,4
<i>Итого</i>	221,3

Модификация исследуемых эластомерных композиций осуществлялась с помощью гамма-установки «Исследователь» с источником  $^{60}\text{Co}$ , мощностью экспозиционной дозы 3,7 кГр/ч, междозовым интервалом 10 кГр – 10, 20, 30, 40, 50 кГр.

Вулканизацию эластомерных композиций на основе комбинации каучуков общего назначения проводили при температуре 143°C в течение 30 мин согласно ГОСТ 12535–84 [13]. Стойкость резин к разрастанию трещин при многократном продольном изгибе определяли согласно ГОСТ 9983–74 [14]. Определение сопротивления резин истиранию при скольжении осуществляли согласно ГОСТ 426–77 [15]. Определение теплообразования в резине при многократном сжатии проводили в соответствии с ГОСТ 20418–75 [16]. С целью установления зависимости между степенью вулканизации и эксплуатационными характеристиками вулканизаторов на основе исследуемой эластомерной композиции определяли параметры вулканизации при  $t_{80}$  и  $t_{90}$ . При проведении испытаний на вибрационном реометре материал подвергается постоянным знакопеременным сдвиговым деформациям, что позволяет записать в процессе испытания одного образца непрерывную

кривую изменения свойств материала, отражающую не только изменение пластоэластических характеристик резиновой смеси, но и ее вулканизационные характеристики.

Для изготовления образцов эластомерных композиций с различной степенью вулканизации определяли основные кинетические параметры процесса вулканизации резиновой смеси на основе СКИ-3+СКД+БСК (табл. 2).

Таблица 2  
Кинетические параметры вулканизации исследуемой резины

Образец	$M_L$ , дН · м	$M_H$ , дН · м	$t_{s2}$ , мин	$t_{c(90)}$ , мин
Резиновая смесь	2,6	15,9	9,9	18,6

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;  $t_{c(90)}$  – оптимальное время вулканизации, мин.

В ходе исследований определено, что оптимальное время вулканизации ( $t_{90}$ ) исследованных резин составляет 18,6 мин, а  $t_{80}$  – 16,5 мин.

Большинство изделий из эластомеров при эксплуатации подвергается воздействию механических сил. Способность материалов сопротивляться механическим воздействиям определяется комплексом эксплуатационных свойств. На данное сопротивление большое влияние оказывают тип и микроструктура каучука, тип вулканизирующей системы и характер образующихся при вулканизации структур [17].

На рис. 1 представлены результаты исследований влияния различных доз  $\gamma$ -квантов на сопротивление истиранию при скольжении исследуемых резин со степенью сшивания  $t_{80}$  и  $t_{90}$  соответственно.

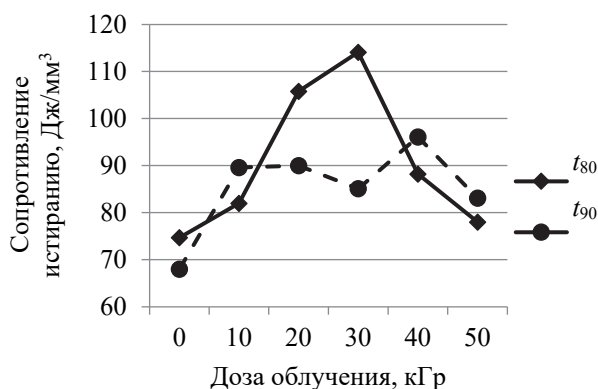


Рис. 1. Зависимости изменения показателя сопротивления истиранию резин с различной степенью вулканизации от поглощенной дозы  $\gamma$ -квантов

Установлено, что радиационная модификация резин с различной степенью вулканизации  $\gamma$ -квантами во всех исследуемых дозировках способствует увеличению показателя сопротивления истиранию при скольжении. Так, для эластомерных композиций со степенью вулканизации  $t_{80}$  данный показатель повысился на 9,0–34,5%, а для  $t_{90}$  – на 18,2–29,2% по сравнению с резинами без модификации.

Стоит отметить, что наилучшее сопротивление истиранию имеет образец со степенью вулканизации  $t_{80}$ , облученный  $\gamma$ -квантами в дозировке 30 кГр, что согласуется с ранее полученными результатами исследований упругопрочностных свойств эластомерных композиций для протектора легковых шин [12].

В процессе эксплуатации большая часть резиновых изделий работает в условиях циклических нагружений при возникающих многократных деформациях растяжения, сжатия, сдвига, изгиба, кручения. В этих жестких условиях в резине протекают сложные физические и химические процессы, которые отрицательно сказываются на эксплуатационных свойствах материала. При многократных деформациях накапливаются гистерезисные потери, из-за которых происходит объемный разогрев материала изнутри. Теплота выделяется в результате внутреннего трения при многократном деформировании. Повышение температуры, безусловно, резко ускоряет физико-химические процессы, активно воздействующие на утомление резин.

Теплообразование исследуемых эластомерных композиций (табл. 3) изучалось на флексометре типа Гудрича при постоянном значении амплитуды сжатия с частотой 25 Гц и амплитудой 6 мм. Испытание заключается в циклическом сжатии цилиндрического образца при заданной деформации и частоте в течение определенного времени и измерении при этом его температуры. Испытание проводилось в течение 10 мин.

Таблица 3  
Теплообразование в исследуемых резинах при многократном сжатии

Доза облучения, кГр	Температура, °С	
	$t_{80}$	$t_{90}$
0	71	71
10	73	71
20	72	74
30	73	72
40	72	74
50	73	72

Определено, что воздействие ионизирующего излучения на эластомерные композиции с различной степенью вулканизации фактически не оказывает влияния на изменение температуры в объеме

материала при циклических нагружениях (изменение составляет до 3°C, или менее 5%). Таким образом, можно сделать вывод, что  $\gamma$ -кванты, в отличие от ускоренных электронов, не изменяют степень насыщения, т. е. не воздействуют на С–С-связи.

Результаты исследования резин на сопротивление разрастанию трещин при изгибе представлены на рис. 2.

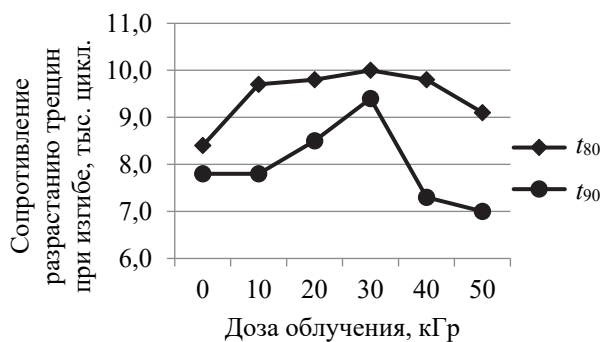


Рис. 2. Зависимости изменения показателя сопротивления образованию и разрастанию трещин при многократном изгибе резин с различной степенью вулканизации от поглощенной дозы  $\gamma$ -квантов

Испытания проводились при температуре 25°C.

При исследовании влияния различных доз  $\gamma$ -квантов на сопротивление разрастанию трещин при изгибе было установлено, что наиболее высокие результаты наблюдаются для резин со степенью вулканизации  $t_{80}$ , модифицированных на гамма-установке с мощностью дозы 30 кГр.

В случае композиций со степенью вулканизации  $t_{90}$  определено снижение количества циклов при многократном сжатии, особенно при высоких дозах облучения.

**Заключение.** Таким образом, в результате исследований установлено, что применение  $\gamma$ -квантов для модификации эластомерных композиций на основе комбинации каучуков, предназначенных для изготовления протектора легкой шины, целесообразно в случае резин со степенью вулканизации  $t_{80}$  и поглощенной дозой облучения 30 кГр, поскольку в данном случае улучшается сопротивление истиранию при скольжении (на 34,5%) и образованию и разрастанию трещин при многократном изгибе (на 22,0%) эластомерных композиций.

### Список литературы

1. Кабанов В. А. Энциклопедия полимеров В 3 т. Т. 2. М.: Советская энциклопедия, 1974. 287 с.
2. Laser surface texturing of polymers for biomedical applications / A. Riveiro [et al.] // *Frontiers in Physics*. 2018. Vol. 6. P. 1–17. DOI: 10.3389/fphy.2018.00016.
3. Electron beam (EB) radiation curing – a unique technique to introduce mixed crosslinks in cured rubber matrix to improve quality and productivity / S. K. Chakraborty [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. 2011. Vol. 122. P. 3227–3236.
4. Radiation vulcanization of natural rubber with polyfunctional monomers / E. Manaila [et al.] // *Polymer Bulletin*. 2014. Vol. 71. P. 57–82.
5. Bhowmick A. K., Vijayabaskar V. Electron beam curing of elastomers // *Rubber Chemistry and Technology*. 2006. Vol. 79. P. 402–428.
6. Cleland M. R., Parks L. A., Cheng S. Applications for radiation processing of materials // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B*. 2003. Vol. 208. P. 66–73.
7. Радиационная модификация полимерных материалов / Г. Н. Пьянков [и др.]. М.: Техника, 1969. 232 с.
8. Influence of gamma irradiation on the molecular weight distribution and related properties of a polymer: study through simulation and experiment / M. Saha [et al.] // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2014. Vol. 23, no. 2. URL: <https://www.researchgate.net/publication/268806977> (дата обращения: 13.03.2024).
9. Irradiated chitosan nanoparticle as a water-based antioxidant and reducing agent for a green synthesis of gold nanoplateforms / W. Pasanphan [et al.] // *Radiation Physics and Chemistry*. 2015. Vol. 106. P. 360–370. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2014.08.
10. Comparison of molecular structure and rheological properties of electron-beam- and gamma-irradiated polypropylene / D. Auhl [et al.] // *Macromolecules*. 2012. Vol. 45, no. 4. P. 2057–2065. DOI: 10.1021/ma202265w.
11. Influence of the CO<sub>2</sub> antisolvent effect on ultrasound-induced polymer scission kinetics / M. W. A. Kuijpers [et al.] // *Macromolecules*. 2005. Vol. 38, no. 4. P. 1493–1499. DOI: 10.1021/ma048895d.
12. Elastomer modification by means of ionizing radiation / V. Bobrova [et al.] // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Slovakia, 2019*. Vol. 776, no. 1. URL: <https://www.researchgate.net/publication/340387794> (дата обращения: 26.03.2024).
13. Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре: ГОСТ 12535–84. М.: Изд-во стандартов, 1985. 33 с.
14. Резина. Методы испытаний на многократный продольный изгиб образцов с прямой канавкой: ГОСТ 9983–74. М.: Изд-во стандартов, 1989. 7 с.

15. Резина. Метод определения сопротивления истиранию при скольжении: ГОСТ 426–77. М.: Изд-во стандартов, 2002. 6 с.
16. Резина. Методы определения теплообразования, остаточной деформации и усталостной выносливости при многократном сжатии: ГОСТ 20418–75. М.: Изд-во стандартов, 1976. 12 с.
17. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Киров: ВятГУ; Омск: филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.

### References

1. Kabanov V. A. *Entsiklopediya polimerov* [Encyclopedia of polymers]. Vol. 2. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1974. 287 p. (In Russian).
2. Riveiro A., Maçon A. L. B., del Val J., Comesaña R., Pou, J. Laser surface texturing of polymers for biomedical applications. *Frontiers in Physics*, 2018, vol. 6, pp. 1–17. DOI: 10.3389/fphy.2018.00016.
3. Chakraborty S. K., Sabharwal S., Das P. K., Sarma K. S. S., Manjula A. K. Electron beam (EB) radiation curing – a unique technique to introduce mixed crosslinks in cured rubber matrix to improve quality and productivity. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, vol. 122, pp. 3227–3236.
4. Manaila E., Craciun G., Stelescu M.-D., Ighigeanu D., Ficaï M. Radiation vulcanization of natural rubber with polyfunctional monomers. *Polymer Bulletin*, 2014, vol. 71, pp. 57–82.
5. Bhowmick A. K., Vijayabaskar V. Electron beam curing of elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, 2006, vol. 79, pp. 402–428.
6. Cleland M. R., Parks L. A., Cheng S. Applications for radiation processing of materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B*, 2003, vol. 208, pp. 66–73.
7. Pyankov G. N. *Radiatsionnaya modifikatsiya polimernykh materialov* [Radiation modification of polymer materials]. Moscow, Tekhnika Publ., 1969. 232 p.
8. Saha M., Mukhopadhyay M., Ray R., Ballabh T. K., Tarafdar S. Influence of gamma irradiation on the molecular weight distribution and related properties of a polymer: study through simulation and experiment. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2014, vol. 23, no. 2. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/268806977> (accessed 13.03.2024).
9. Pasanphan W., Rattanawongwiboon T., Choofong S., Güven O. Irradiated chitosan nanoparticle as a water-based antioxidant and reducing agent for a green synthesis of gold nanoplatfoms. *Radiation Physics and Chemistry*, 2015, vol. 106, pp. 360–370. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2014.08.
10. Auhl D., Stadler F. J., Münstedt H. Comparison of molecular structure and rheological properties of electron-beam- and gamma-irradiated polypropylene. *Macromolecules*, 2012, vol. 45, no. 4, pp. 2057–2065. DOI: 10.1021/ma202265w.
11. Kuijpers M. W. A., Prickaerts R. M. H., Kemmere M. F., Keurentjes J. T. F. Influence of the CO<sub>2</sub> antisolvent effect on ultrasound-induced polymer scission kinetics. *Macromolecules*, 2005, vol. 38, no. 4, pp. 1493–1499. DOI: 10.1021/ma048895d.
12. Bobrova V., Kasperovich A., Mozyrev A., Krmela J., Kremelova V. Elastomer modification by means of ionizing radiation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Slovakia, 2019, vol. 776, no. 1. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/340387794> (accessed 26.03.2024).
13. GOST 12535–84. Rubber compounds. Method for determining vulcanization characteristics using a vulcanometer. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1985. 33 p. (In Russian).
14. GOST 9983–74. Rubber. Test methods for multiple longitudinal bending of straight-groove samples. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1989. 7 p. (In Russian).
15. GOST 426–77. Rubber. Method for determining sliding abrasion resistance. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 2002. 6 p. (In Russian).
16. GOST 20418–75. Rubber. Methods for determining heat generation, residual deformation and fatigue endurance under repeated compression. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1976. 12 p. (In Russian).
17. Zhovner N. A., Chirkova N. V., Hlebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove elastomerov* [Structure and properties of elastomer-based materials]. Kirov, VyatGU Publ.; Omsk, filial RosZITLP Publ., 2003. 276 p. (In Russian).

### Информация об авторах

**Боброва Валерия Владимировна** – кандидат технических наук, научный сотрудник кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lerik\_bobrik94@mail.ru

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

**Точилин Евгений Владимирович** – инженер-электроник 1-й категории. Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (220072, г. Минск, ул. Петруся Бровки, Республика Беларусь).

#### **Information about the authors**

**Bobrova Valeriya Vladimirovna** – PhD (Engineering), Researcher, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lerik\_bobrik94@mail.ru

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

**Tochilin Evgeniy Vladimirovich** – electronics engineer of the 1st category. Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Materials Science (19, Petrusya Brovki str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

*Поступила 01.04.2024*



УДК 665.6

**М. И. Рахманова<sup>1</sup>, В. С. Францкевич<sup>2</sup>, Х. С. Нурмухамедов<sup>3</sup>, Э. Т. Мавланов<sup>3</sup>,  
С. Х. Нишанова<sup>3</sup>, Р. И. Ланкин<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Ургенчский государственный университет (Республика Узбекистан)

<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет

<sup>3</sup>Ташкентский химико-технологический институт (Республика Узбекистан)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ТЕПЛА В ТРУБЧАТО-РЕШЕТЧАТЫХ НАСАДКАХ С РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ**

В данной работе представлено экспериментальное исследование зависимости интенсивности теплообмена  $Nu$  от безразмерной относительной глубины  $h/D$  плавно очерченных спиральных канавок при омывании при абсорбции аммиака аммонизированным рассолом. Известно, что теплообменные процессы имеют значительную роль во многих энергетических устройствах и технологических процессах. При интенсификации теплообмена увеличивается количество тепла и, соответственно, уменьшаются габаритные размеры теплообменника. Применение дискретно расположенных кольцевых выступов является одним из наиболее эффективных и исследованных способов интенсификации переноса тепла. Следует отметить, что накатка кольцевых каналов не увеличивает наружный диаметр труб, позволяя использовать данные трубы в тесных пучках, и не меняет существующей технологии сборки теплообменных аппаратов. В качестве экспериментального участка использовались гладкие и спирально-накатанные трубы из нержавеющей стали X18N10T с плавно очерченными канавками снаружи и соответствующими выступами внутри. Экспериментально доказано, что при увеличении значений относительной глубины турбулизатора  $h/D$  перенос тепла возрастает для всех исследованных шагов размещения турбулизаторов  $t/D$ . Анализ экспериментальных данных показывает, что при переходном режиме  $Re$ , глубине канавок  $h/D$  от 0,003 до 0,095 и  $t/D = 0,77$  интенсивность теплообмена возрастает от 141,5 до 155,1. Сопоставление экспериментальных данных показывает рост переноса тепла в пределах 1,088–1,130 раза.

Из анализа данных видно, что снижение шага размещения турбулизаторов  $t/D$  с 3,0 до 0,025 приводит к увеличению интенсивности теплообмена  $Nu$  со 123,3 до 176,9. Делаются выводы, что уменьшить холодильную и увеличить абсорбционную зону можно только путем интенсификации теплообмена.

**Ключевые слова:** хемосорбция, турбулизатор, интенсивность теплообмена, трубчато-решетчатая насадка, спирально-накатанная труба, глубина канавки, шаг размещения.

**Для цитирования:** Рахманова М. И., Францкевич В. С., Нурмухамедов Х. С., Мавланов Э. Т., Нишанова С. Х., Ланкин Р. И. Исследование переноса тепла в трубчато-решетчатых насадках с развитой поверхностью // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 36–42.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-5.

**M. I. Rakhmanova<sup>1</sup>, V. S. Frantskevich<sup>2</sup>, H. S. Nurmukhamedov<sup>3</sup>, E. T. Mavlanov<sup>3</sup>,  
S. H. Nishanova<sup>3</sup>, R. I. Lankin<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Urgench State University (Republic of Uzbekistan)

<sup>2</sup>Belarusian State Technological University

<sup>3</sup>Tashkent Institute of Chemical Technology (Republic of Uzbekistan)

### **STUDY OF HEAT TRANSFER IN TUBULAR-LATTING NOZZLES WITH A DEVELOPED SURFACE**

This paper presents an experimental study of the dependence of the heat transfer intensity  $Nu$  on the dimensionless relative depth  $h/D$  of smoothly contoured spiral grooves during washing during the absorption of ammonia by ammoniated brine. Everyone knows that heat exchange processes play a significant role in many energy devices and technological processes. With intensification of heat exchange, the amount of heat increases, and accordingly, the overall dimensions of the heat exchanger decrease. The use of discretely located annular protrusions is one of the most effective and studied methods for intensifying heat transfer. It should be noted that rolling of ring channels does not increase the outer diameter of the pipes, allowing the use of these pipes in close bundles and does not change the existing technology for assembling heat exchangers. Smooth and spiral-rolled pipes made of X18N10T stainless steel with smoothly contoured grooves on the outside and similar protrusions on the inside were used as an experimental section. It has been experimentally proven that an in-crease in the values of the relative depth of the turbulator  $h/D$  heat transfer in-creases for all the studied

placement steps of the turbulator  $t/D$ . Analysis of experimental data shows that in the transition mode  $Re$ , groove depths  $h/D$  from 0.003 to 0.095 and  $t/D = 0,77$ , the heat transfer intensity increases from 141.5 to 155.1. A comparison of experimental data shows an increase in heat transfer in the range of 1.088–1.130 times.

From the data analysis it is clear that reducing the turbulator placement step  $t/D$  from 3.0 to 0.025 leads to an increase in the heat transfer intensity  $Nu$  from 123.3 to 176.9. Conclusions can be drawn to reduce the refrigeration zone and increase the absorption zone only by intensifying heat exchange.

**Keywords:** chemisorption, turbulator, heat exchange intensity, intensity, heat transfer, nozzle, spiral-rolled tube, groove depth, placement step.

**For citation:** Rakhmanova M. I., Frantskevich V. S., Nurmukhamedov H. S., Mavlanov E. T., Nishanova S. H., Lankin R. I. Study of heat transfer in tubular-lattings nozzles with a developed surface. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geology*, 2024, no. 2 (283), pp. 36–42 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-5.

**Введение.** Энерго- и ресурсосбережение можно рассматривать как оптимизацию энергетических и материальных потоков существующих технологических процессов для производства продуктов, а более широко – как поиск новых путей рационального использования энергии, тепла и сырья для получения тех же, а также новых продуктов. Достижение положительных результатов при экономии энергетических ресурсов возможно только при анализе промышленного энергоиспользования, уровней полезного использования энергии, тепла и энергетических потерь на различных промышленных предприятиях, определении основных, наиболее эффективных путей экономии тепла, энергетических ресурсов в промышленности [1, 2].

В современных условиях и в перспективе одним из важных путей повышения экономичности энерготехнологических установок является совершенствование теплообменного оборудования с помощью внедрения эффективных способов интенсификации теплообмена. Посредством интенсификации теплообмена увеличивается количество тепла, передаваемого через единицу поверхности теплообмена и, соответственно, уменьшаются массогабаритные показатели теплообменника; достигается более выгодное соотношение между передаваемым количеством тепла и мощностью, затрачиваемой на прокачивание теплоносителей. Высокое техническое качество интенсифицированного теплообменного оборудования улучшает общие характеристики энерготехнологических установок [3].

Теплообменные процессы играют большую роль во многих энергетических устройствах и технологической аппаратуре. Теплоэнергетика, ядерная и нетрадиционная энергетика, авиационная и ракетно-космическая техника, химические, пищевые и криогенные технологии – лишь некоторые области, в которых интенсивно используются теплообменные аппараты.

Использование дискретно расположенных кольцевых выступов является одним из наиболее эффективных и исследованных способов интенсификации переноса тепла. Стоит отметить,

что накатка кольцевых каналов достаточно технологична, так как не увеличивает наружный диаметр труб, позволяя использовать данные трубы в тесных пучках, и не меняет существующей технологии сборки теплообменных аппаратов. Кольцевые диафрагмы и канавки турбулизируют поток в пристенном слое и обеспечивают интенсификацию теплообмена как снаружи, так и внутри труб [4].

При закрутке потока местные пристеночные скорости увеличиваются, и общая структура течения изменяется. Закрутка потока в трубах осуществляется при использовании закрученных лент и шнеков, при этом она поддерживается непрерывно по всей длине трубы, что обеспечивает постоянство соотношения тангенциальной и осевой составляющей скорости.

При закрутке потока лентой в поперечном сечении жидкость перетекает от периферии к центру в результате действия градиента давления. Кроме того, жидкость из пограничного слоя проникает в ядра потока. Эти движения приводят к возникновению четырех вихревых областей, которые способствуют усилению теплообмена и совместно с действием центробежных сил уменьшают толщину пограничного слоя. Вихревое смешение также способствует возникновению турбулентного течения при меньших числах  $Re$  [5, 6].

Трубчатые поверхности теплообмена с волнистыми стенками, состоящие из участков конфузоров и диффузоров, изготавливаются путем накатки специальными роликами. Углы расширения диффузоров и конфузоров выбираются по условию получения потока с нестационарными отрывными явлениями. Такие отрывы потока интенсифицируют теплообмен.

Внешняя турбулентность при градиенте давления способствует интенсификации теплообмена. Указанные условия реализуются в рассматриваемом случае следующим образом: турбулентность генерируется в диффузионной области и благоприятно воздействует в конфузорной области. Данные трубы характеризуются относительно низким сопротивлением и высоким теплообменом.

Теплосъем при равном сопротивлении увеличивается приблизительно в 1,5 раза [2, 7].

Методы интенсификации можно разделить на пассивные (не требующие прямых затрат энергии), активные (требующие подвода энергии извне) и комбинированные [8, 9]. Применительно к течению однофазных теплоносителей используются: шероховатые поверхности; развитие поверхности за счет оребрения; закрутка потока завихрителями, установленными на входе в канал; вибрация поверхности; пульсация теплоносителя; воздействие на поток электростатических полей. Высокоэффективным часто оказывается применение комбинированных методов интенсификации (сочетание турбулизаторов с оребрением поверхностей; применение труб с шероховатыми стенками и вставками из витых лент и др.).

**Основная часть.** Работа посвящена поиску эффективных форм поверхностей и различным способам интенсификации конвективного теплообмена [4, 7, 9, 10, 11].

В связи с этим актуальным направлением совершенствования теплообменников является интенсификация теплоотдачи за счет внесения изменений в их конструкцию [12, 13, 14]. Увеличение коэффициентов теплоотдачи позволит снизить габариты теплообменного аппарата и повысить технико-экономические показатели процесса [13, 15, 16].

В трубах со спиральными выступами интенсификация обусловлена совместным действием двух факторов: турбулизацией и разрушением пристеночного слоя течения выступами и закруткой пристеночного потока под действием выступов [6]. Интенсифицирующее воздействие частичной закрутки течения низким выступом (только пристеночной зоны) реализуется через увеличение пристеночной скорости потока. Этот способ, вероятно, следует отнести к комбинированным способам интенсификации теплообмена, так как на поток одновременно действует турбулизация и закрутка.

Прочностные и вибрационные качества накатанных труб почти не уступают гладким трубам, по мнению авторов [17]. Загрязняемость труб со спиральными выступами одинакова с гладкими по весу отложений на  $1 \text{ м}^2$  поверхности. Равноценно у них и влияние загрязняемости на снижение тепловой эффективности [6].

Спиральные выступы в трубе можно образовывать посредством установки в них пружинных вставок из проволоки. При малых шагах проволоочной спирали может нарушаться тепловой контакт выступа (проволоки) с поверхностью трубы, поэтому эффект увеличения поверхности теплообмена за счет выступов может существенно падать по сравнению с его проявлением при спиральной накатке. Этот недостаток снижает тепловую эффективность пружинных вставок при малых

шагах относительно накатанных спиральных выступов. При достаточно больших шагах влияние указанного фактора незначительно. Увеличение диаметра проволоки вставки  $h$  всегда приводит к росту гидравлического сопротивления трубы.

Сравнение, проведенное в работе [18], показывает, что наилучшими показателями характеризуются пружинные вставки с относительно большим шагом и диаметром проволоки ( $t/D = 3,1$ ;  $2h/D = 0,435$ ).

Теплообмен и гидродинамика в каналах, образованных пучками витых труб, и в витых трубах определяются конструктивными особенностями этих труб [7].

Течение в пучках витых труб является пространственным [19], т. е. наряду с продольной составляющей вектора скорости здесь имеют место поперечные составляющие скорости, которые значительно увеличивают интенсивность межканального перемешивания в пучке. Высокий уровень турбулентности потока, конвективный перенос в масштабе ячейки и организованный перенос в масштабе диаметра пучка благодаря спиральной закрутке потока витыми трубами являются механизмами, определяющими особенности поперечного перемешивания потока в пучке по сравнению с явлениями переноса в круглой прямой трубе.

Любое воздействие на жидкостный или газожидкостный поток сопряжено со значительными энергетическими затратами. Поэтому важным обстоятельством является воздействие на вязкий пристенный слой путем нанесения макрошероховатостей в виде плавно очерченных выступов внутри и канавок снаружи труб.

Объектом исследования являются трубчато-решетчатая насадка из труб с развитой поверхностью и процесс отвода теплоты реакции в холодильных зонах абсорберов.

Исследования по изучению теплообмена при течении жидкостей в трубчато-решетчатой насадке [20] проводились на экспериментальной установке, представляющей собой циркуляционный контур, работающий в условиях постоянства теплового потока. Основными элементами установки являются экспериментальный участок, холодильник, емкости для холодного и горячего теплоносителей, насосы и соединительные трубы с измерителями расхода и температуры и с регулирующими вентилями.

В качестве экспериментального участка использовались гладкие и спирально-накатанные трубы из нержавеющей стали X18H10T с плавно очерченными канавками снаружи и аналогичными выступами внутри. Экспериментальный участок имел длину  $l = 2000$  мм и диаметр  $D = 20 \times 1$  мм. Относительная глубина канавок составляла  $h/S = 0,009-0,095$ , и обеспечивалось

число Рейнольдса  $Re = (0,25-0,98) \cdot 10^4$ . Измерение температуры стенки осуществлялось хромель-копелевыми термопарами с проволокой диаметром 0,1 мм, равномерно распределенными и зачеканенными в трубе: первая и последняя термопара устанавливались на расстоянии от торца трубы с отступом 100 мм, а остальные термопары – через каждые 150 мм. Погрешности измерения расходов и температур –  $\pm 2,4$  и  $\pm 0,39\%$  соответственно.

В каждом эксперименте проверялся тепловой баланс, и тепловые потери в диапазоне изменения режимных параметров не превышали  $\pm 3\%$ . Экспериментальные данные обрабатывались известными методами.

*Обсуждение результатов исследований.* Зависимость интенсивности теплообмена  $Nu$  от безразмерной относительной глубины  $h/D$  плавно очерченных спиральных канавок при омывании при абсорбции аммиака аммонизированным рассолом представлена на рисунке.

Из функциональной зависимости  $Nu = f(h/D)$  видно, что при увеличении значений относительной глубины турбулизатора  $h/D$  перенос тепла возрастает для всех исследованных шагов размещения турбулизаторов  $t/D$ .

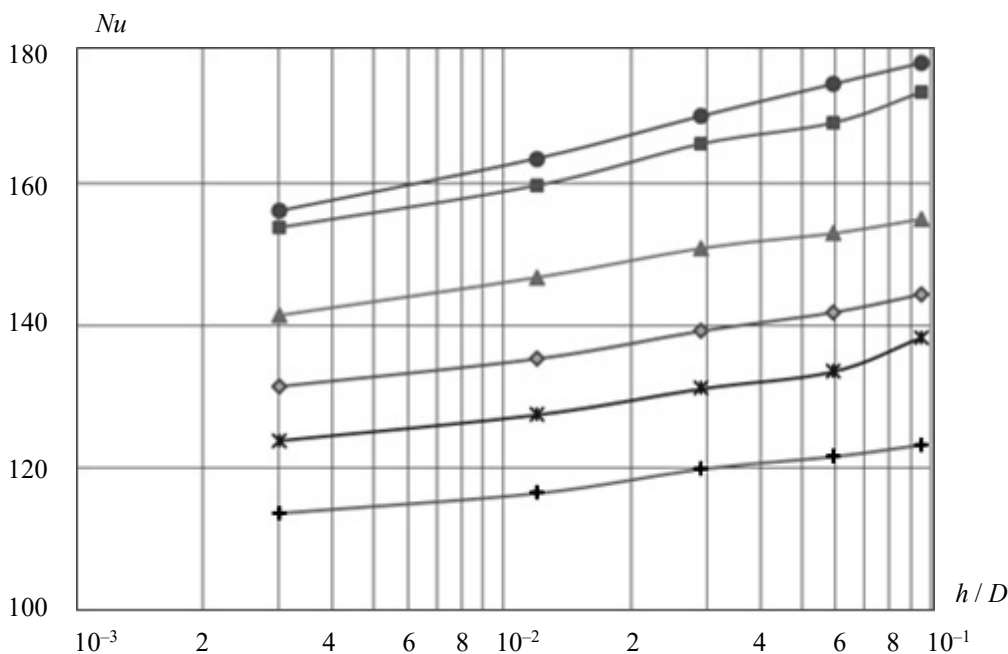
При числах Рейнольдса, соответствующих переходному режиму течения потока, и шаге размещения турбулизаторов с повышением численных значений безразмерной глубины канавок  $h/D$  от 0,003 до 0,095 и  $t/D = 0,77$  интенсивность теп-

лообмена  $Nu$  возрастает от 141,5 до 155,1. Сравнение экспериментальных данных показывает рост переноса тепла в пределах 1,088–1,130 раза. Однако вместе с тем надо отметить и повышение гидравлического сопротивления с ростом переноса тепла, что диктует выявление оптимальных конструктивных параметров нанесения турбулизаторов.

Влияние шага размещения плавно очерченных турбулизаторов можно рассмотреть на примере для  $h/D = 0,095$ . Как видно из графика, снижение численных значений безразмерного шага размещения турбулизаторов  $t/D$  с 3,0 до 0,025 приводит к увеличению интенсивности теплообмена  $Nu$  со 123,3 до 176,9. Влияние шага размещения турбулизаторов по длине трубы значительно по сравнению с безразмерной глубиной плавно очерченных канавок снаружи и выступов внутри.

Анализ графика  $Nu = f(h/D)$  показывает, с учетом изменения гидравлического сопротивления с ростом глубины канавок (или выступов), что оптимальная область приходится на интервал безразмерной высоты  $h/D \approx 0,004-0,080$ , в которой интенсивность теплоотдачи больше, чем гидравлическое сопротивление.

Вместе с тем необходимо отметить, что в оптимальной области глубины накатки плавно очерченных канавок интенсификация теплоотдачи приходится на умеренный рост гидравлического сопротивления.



Зависимость интенсивности теплообмена от безразмерной относительной глубины  $h/D$  плавно очерченных спиральных канавок при омывании при абсорбции аммиака аммонизированным рассолом:  
 ● –  $t/D = 0,025$ ; ■ –  $t/D = 0,052$ ; ▲ –  $t/D = 0,077$ ;  
 ◆ –  $t/D = 1,0$ ; \* –  $t/D = 2,0$ ; + –  $t/D = 3,0$

**Заключение.** Большинство промышленных абсорберов в производстве кальцинированной соды в основном состоят из двух зон: абсорбционной и холодильной, причем соотношение этих частей в основном 0,55 : 0,45.

Необходимость отвода теплоты экзотермической реакции при контакте газовой и жидкой фаз требует больших теплообменных поверхностей и расхода охлаждающей воды. Удовлетворение вышеуказанными устройствами возможно только путем интенсификации теплообмена, которая позволит уменьшить холодильную и увеличить абсорбционную зоны. Применение трубчато-решетчатых насадок из труб с развитой поверхностью теплообмена, в частности спирально-

накатанных, имеет следующие достоинства: технология нанесения плавного очерченного турбулизатора проста; нанесение спиралевидных, плавного очерченных канавок снаружи и аналогичных выступов-турбулизаторов внутри не влияет на наружный диаметр трубы и соответственно технология сборки не меняется; в спирально-накатанных трубах поток жидкости осуществляет не только поступательное, но и вращательное движение; интенсификация теплообмена сопровождается умеренным ростом гидравлического сопротивления; применение подобных труб в химическом аппаратостроении позволит снизить металлоемкость и создать компактные теплообменные устройства и аппараты.

### Список литературы

1. Нурмухамедов Х. С., Темиров О. Ш., Туробжонов С. М. ва б. Газларни кайта ишлаш технологияси, жараён ва курилмалари. Ташкент: Шарк, 2016. 856 б.
2. Лаптев А. Г., Николаев Н. А., Башаров М. М. Методы интенсификации и моделирования тепломассообменных процессов. М.: Теплотехник, 2011. 335 с.
3. Москичев Ю. А., Григоричев А. К., Павлов О. С. Теоретические основы химической технологии. М.; СПб: Лан, 2016. 272 с.
4. Эффективные теплообменные поверхности / Э. К. Калинин [и др.]. М.: Машиностроение, 1999. 423 с.
5. Тарасевич С. Э., Злобин А. В., Яковлев А. Б. Гидродинамика и теплообмен при движении однофазной жидкости в трубах с искусственной шероховатостью // ТВТ. 2015. Т. 53. Вып. 6. С. 938–952.
6. Разработка фундаментальных основ создания прототипов энергоэффективных теплообменников с поверхностной интенсификацией теплообмена / А. И. Леонтьев [и др.] // Труды четвертой Российской национальной конференции по теплообмену. 2006. Т. 6. С. 253–257.
7. Интенсификация тепло- и массообмена на макро-, микро- и наномасштабах / Б. В. Дзюбенко [и др.]; ред. Ю. А. Кузма-Кичта. М.: ЦНИИАтоминформ, 2008. 532 с.
8. Попов И. А., Гортышов Ю. Ф., Олимпиев В. В. Промышленное применение интенсификации теплообмена – современное состояние проблемы (обзор) // Теплоэнергетика. 2012. № 1. С. 3–14.
9. Bejan A., Kraus A. D. Heat transfer handbook. Hoboken, N. J.: John Wiley & Sons, Inc, 2003. 1427 p.
10. Гортышов Ю. Ф., Олимпиев В. В., Байгалиев Б. Е. Теплогидравлический расчет и проектирование оборудования с интенсифицированным теплообменом. Казань: Казан. гос. техн. ун-т, 2004. 432 с.
11. Rohsenow W. M., Hartnett J. P., Cho Y. I. Handbook of heat transfer. New York: Mc. Graw-Hill Professional, 1998. 1344 p.
12. Цветков Ф. Ф., Григорьев Б. А. Тепломассообмен. М.: МЭИ, 2005. 550 с.
13. Бальчугов А. В., Кустов Б. О. Разработка нового аппарата воздушного охлаждения // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. 2019. Т. 1, № 16. С. 55–58.
14. Горобец В. Г. Теплообмен и оптимальные геометрические поверхности с интенсификаторами в виде полуцилиндрических выступов (или впадин) // Труды четвертой Российской национальной конференции по теплообмену. 2006. Т. 6. С. 187–191.
15. Хикматова Н. Г. Способы повышения эффективности работы теплообменников // International scientific and practical conference world science. 2017. Vol. 1, no. 1 (17). P. 12–14.
16. Макеев А. Н., Широков М. С. Теплообменные аппараты с подвижной поверхностью теплообмена // Современные тенденции развития науки и технологий. 2017. № 1. С. 93–97.
17. Бродов Ю. М., Рябчиков А. Ю., Аронсон К. Э. Исследование ряда методов интенсификации теплообмена в энергетических теплообменных аппаратах // Труды третьей Российской национальной конференции по теплообмену. 2002. Т. 6. С. 49–56.
18. Мигай В. К. Повышение эффективности современных теплообменников. Л.: Энергия, 1980. 144 с.
19. Дзюбенко Б. В., Попов А. А. Интенсификация теплообмена и анализ методов сравнения теплогидравлической эффективности теплопередающих поверхностей // Проблемы газодинамики и теплообмена в энергетических установках: труды XV школы-семинара молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А. И. Леонтьева. 2005. Т. 1. С. 63–66.
20. Карбонизационная колонна: пат. UZ 06102 / Х. С. Нурмухамедов, Э. Т. Мавланов, С. Г. Закиров, К. Ф. Каримов, О. Ш. Темиров. Опубл. 23.12.2019.

## References

1. Nurmukhamedov Kh. S., Temirov O. Sh., Turobzhonov S. M. va b. *Gazlarni kajta ishlash texnologiyasi, zharayon va kurilmalari* [Gas processing technology, processes and devices]. Tashkent, Sharq Publ., 2016. 856 p. (In Uzbek).
2. Laptev A. G., Nikolaev N. A., Basharov M. M. *Metody intensivatsii i modelirovaniya teplomassoobmennykh processov* [Methods of intensification and modeling of heat and mass transfer processes]. Moscow, Teplotekhnika Publ., 2011. 335 p. (In Russian).
3. Moskichev Yu. A., Grigorichev A. K., Pavlov O. S. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical foundations of chemical technology]. Moscow, St. Petersburg, Lan Publ., 2016. 272 p. (In Russian).
4. Kalinin E. K., Dreitzer G. A., Myakochin A. S., Kopp A. N. *Effektivnyye teploobmennyye poverkhnosti* [Effective heat transfer surfaces]. Moscow, Mashinostroeniye Publ., 1999. 423 p. (In Russian).
5. Tarasevich S. E., Zlobin A. V., Yakovlev A. B. Hydrodynamics and heat transfer during the movement of a single-phase fluid in pipes with artificial roughness. *TVT* [High Temp.], 2015, vol. 53, no. 6, pp. 938–952 (In Russian).
6. Leontiev A. I., Gortyshov Yu. F. Development of fundamental principles for creating prototypes of energy-efficient heat exchangers with surface intensification of heat transfer. *Trudy chetvertoy Rossiyskoy natsional'noy konferentsii po teploobmenu* [Proceedings of the fourth Russian national conference on heat transfer], 2006, vol. 6, pp. 253–257 (In Russian).
7. Dzyubenko B. V. *Intensifikatsiya teplo- i massoobmena na makro-, mikro- i nanomasshtabakh* [Intensification of heat and mass transfer on macro-, micro- and nanoscales]. Moscow, TsNIIatominform Publ., 2008. 532 p. (In Russian).
8. Popov I. A., Gortyshov Yu. F., Olimp'ev V. V. Industrial application of heat transfer intensification – the current state of the problem (review). *Teploenergetika* [Thermal power engineering], 2012, no. 1, pp. 3–14 (In Russian).
9. Bejan A., Kraus A. D. *Heat transfer handbook*. Hoboken, N. J., John Wiley & Sons, Inc, 2003. 1427 p.
10. Gortyshov Yu. F., Olimp'ev V. V., Baygaliev B. E. *Teplogidravlicheskiy raschet i proektirovaniye oborudovaniya s intensivirovannym teploobmenom* [Thermohydraulic calculation and design of equipment with intensified heat transfer.]. Kazan, Kazan State Tech. Univ. Publ., 2004. 432 p. (In Russian).
11. Rohsenow W. M., Hartnett J. P., Cho Y. I. *Handbook of heat transfer*. New York, Mc. Graw-Hill Professional, 1998. 1344 p.
12. Tsvetkov F. F., Grigoriev B. A. *Teplomassoobmen* [Heat and mass transfer]. Moscow, MEI Publ., 2005. 550 p. (In Russian).
13. Balchugov A. V., Kustov B. O. Development of a new air cooling device. *Sbornik nauchnykh trudov Angarskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Collection of scientific works of Angarsk State Technical University], 2019, vol. 1, no. 16, pp. 55–58 (In Russian).
14. Gorobets V. G. Heat transfer and optimal geometric surfaces with intensifiers in the form of semi-cylindrical protrusions (or depressions). *Trudy chetvertoy Rossiyskoy natsional'noy konferentsii po teploobmenu* [Proceedings of the fourth Russian national conference on heat transfer], 2019, vol. 6, pp. 187–191 (In Russian).
15. Khikmatova N. G. Methods for increasing the efficiency of heat exchangers. *International scientific and practical conference world science*, 2017, vol. 1, no. 1, pp. 12–14 (In Russian).
16. Makeev A. N., Shirov M. S. Heat exchangers with a moving heat exchange surface. *Sovremennyye tendentsii razvitiyya nauki i tekhnologii* [Modern trends in the development of science and technology], 2017, no. 1, pp. 93–97 (In Russian).
17. Brodov Yu. M., Ryabchikov A. Yu., Aronson K. E. Study of a number of methods for intensifying heat transfer in energy heat exchangers. *Trudy tret'yey Rossiyskoy natsional'noy konferentsii po teploobmenu* [Proceedings of the third Russian national conference on heat transfer], 2002, vol. 6, pp. 49–56 (In Russian).
18. Migai V. K. *Povysheniye effektivnosti sovremennykh teploobmennikov* [Increasing the efficiency of modern heat exchangers]. Leningrad, Energy Publ., 1980. 144 p. (In Russian).
19. Dzyubenko B. V., Popov A. A. Intensification of heat transfer and analysis of methods for comparing the thermohydraulic efficiency of heat transfer surfaces. *Problemy gazodinamiki i teploobmena v energeticheskikh ustanovkakh: trudy XV shkoly-seminara molodykh uchenykh i spetsialistov pod rukovodstvom akademika RAN A. I. Leont'eva* [Problems of gas dynamics and heat transfer in power plants: proceedings of the XV school-seminar of young scientists and specialists under the leadership of Academician of the Russian Academy of Sciences A. I. Leontiev], 2005, vol. 1, pp. 63–66 (In Russian).
20. Nurmukhamedov Kh. S., Mavlanov E. T., Zakirov S. G., Karimov K. F., Temirov O. Sh. Carbonization column. Patent UZ 06102, 2019 (In Russian).

### Информация об авторах

**Рахманова Мухаббат Исмаиловна** – старший преподаватель кафедры пищевых технологий. Ургенчский государственный университет (220100, г. Ургенч, ул. Х. Алимджана, 14, Республика Узбекистан). E-mail: muxabbatrahmanova76@gmail.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: fvs\_maxp@belstu.by

**Нурмухамедов Хабибулла Сагдуллаевич** – профессор кафедры технологических машин и оборудования. Ташкентский химико-технологический институт (100011, г. Ташкент, ул. Навои, 32, Республика Узбекистан). E-mail: haasbek1952@gmail.com

**Мавланов Элбек Тулкинович** – кандидат технических наук, доцент кафедры технологических машин и оборудования. Ташкентский химико-технологический институт (100011, г. Ташкент, ул. Навои, 32, Республика Узбекистан). E-mail: elbek198181@gmail.com

**Нишанова Садокат Хабибуллаевна** – старший преподаватель кафедры технологических машин и оборудования. Ташкентский химико-технологический институт (100011, г. Ташкент, ул. Навои, 32, Республика Узбекистан). E-mail: sadosha1811@gmail.com

**Ланкин Роман Игоревич** – ассистент кафедры машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: roman1471@icloud.com

### Information about the authors

**Rakhmanova Mukhabbat Ismailovna** – Senior Lecturer, the Department of Food Technologies. Urgench State University (14, Kh. Alimdjani str., 220100, Urgench, Republic of Uzbekistan). E-mail: muxabbatrahmanova76@gmail.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: fvs\_maxp@belstu.by

**Nurmukhamedov Habibulla Sagdullayevich** – Professor, the Department of Technological Machines and Equipment. Tashkent Institute of Chemical Technology (32, Navoi str., 100011, Tashkent, Republic of Uzbekistan). E-mail: haasbek1952@gmail.com

**Mavlanov Elbek Tulkinovich** – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Technological Machines and Equipment. Tashkent Institute of Chemical Technology (32, Navoi str., 100011, Tashkent, Republic of Uzbekistan). E-mail: elbek198181@gmail.com

**Nishanova Sadokat Habibullayevna** – Senior Lecturer, the Department of Technological Machines and Equipment. Tashkent Institute of Chemical Technology (32, Navoi str., 100011, Tashkent, Republic of Uzbekistan). E-mail: sadosha1811@gmail.com

**Lankin Roman Igorevich** – Assistant Lecturer, the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., Minsk, 220006, Republic of Belarus). E-mail: roman1471@icloud.com

*Поступила 13.06.2024*

УДК 665.6

**Ш. С. Рахимжанова<sup>1</sup>, А. А. Худайбердиев<sup>2</sup>, Г. Н. Хакимова<sup>1</sup>, В. С. Францкевич<sup>3</sup>, Р. И. Ланкин<sup>3</sup>**<sup>1</sup>Ташкентский химико-технологический институт (Республика Узбекистан)<sup>2</sup>Наманганский инженерно-технологический институт (Республика Узбекистан)<sup>3</sup>Белорусский государственный технологический университет**МЕТОДИКА УТОЧНЕННОГО РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТИ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ ТРУБЧАТОГО АППАРАТА ДЛЯ ПОДОГРЕВА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

Исходя из текущего состояния ресурсной базы и растущих потребностей страны в нефтегазовых ресурсах, внедрения современных технологий поддержания и интенсификации добычи и переработки нефти и газа приоритетным является повышение энергоэффективности топливно-энергетического комплекса. В этом направлении разработана математическая модель процесса тепловой подготовки нефтегазоконденсатной смеси к перегонке, позволяющая определить энергетически оптимальную поверхность теплообмена аппаратов, приведены основные результаты расчетов оптимальных значений длины теплопередающих труб. Статья посвящена развитию методики оптимального расчета и проектирования аппаратов для тепловой подготовки (подогрева) углеводородного сырья к первичной перегонке на основе системного анализа и математического моделирования данного процесса. Сформулирована целевая функция критерия оптимальности в виде системы уравнений. Методика расчета поверхности теплопередачи трубчатых теплообменных аппаратов для подогрева углеводородов, основанного на анализе кривых распределения температуры нефтяного сырья по длине трубного пучка аппаратов, способствует выявлению резерва увеличения тепловой мощности аппаратов при заданной их производительности или же степени возможного уменьшения поверхности теплопередачи в стадии их проектирования. Одной из рекомендаций по повышению эффективности эксплуатируемых теплообменных аппаратов является увеличение их производительности, что приводит к удлинению длины активного участка подогрева сырья в трубах в среднем в два раза.

**Ключевые слова:** технологическая себестоимость, нефтегазоконденсатная смесь, топливная фракция, нефтепереработка, моделирование, оптимизация, энергоэффективность.

**Для цитирования:** Рахимжанова Ш. С., Худайбердиев А. А., Хакимова Г. Н., Францкевич В. С., Ланкин Р. И. Методика уточненного расчета поверхности теплопередачи трубчатого аппарата для подогрева углеводородного сырья // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 43–49.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-6.

**Sh. S. Rakhimzhanova<sup>1</sup>, A. A. Hudayberdiyev<sup>2</sup>, G. N. Hakimova<sup>1</sup>, V. S. Frantskevich<sup>3</sup>, R. I. Lankin<sup>3</sup>**<sup>1</sup>Tashkent Institute of Chemical Technology (Republic of Uzbekistan)<sup>2</sup>Namangan Institute of Engineering and Technology (Republic of Uzbekistan)<sup>3</sup>Belarusian State Technological University**METHOD FOR REFINED CALCULATION OF THE HEAT TRANSFER SURFACE OF A TUBULAR DEVICE FOR HEATING HYDROCARBON RAW MATERIALS**

Based on the current state of the resource base and the country's growing needs for oil and gas resources, the introduction of modern technologies for maintaining and intensifying oil and gas production and processing, the priority is to increase the energy efficiency of the fuel and energy complex. In this direction, a mathematical model of the process of thermal preparation of an oil-gas-condensate mixture for distillation has been developed, which makes it possible to determine the energetically optimal heat exchange surface of the apparatus, and the main results of calculations for determining the optimal lengths of heat transfer pipes are presented. The article is devoted to the development of a methodology for optimal calculation and design of devices for thermal preparation (heating) of hydrocarbon raw materials for primary distillation based on system analysis and mathematical modeling of this process. The objective function of the optimality criterion is formulated in the form of a system of equations. The method for calculating the heat transfer surface of tubular heat exchange devices for preheating hydrocarbons, based on the analysis of the temperature distribution curves of crude oil along the length of the tube bundle of the devices, helps to identify the reserve for increasing the thermal power of the devices at a given performance or the degree of possible reduction in the heat transfer surface in stage of their design. One of the recommendations for increasing the efficiency of operating heat exchangers is to increase their productivity, which leads to an average increase in the length of the active section of heating the raw materials in the tubes by a factor of two.



**Keywords:** technological cost, oil and gas condensate mixture, fuel fraction, oil refining, modeling, optimization, energy efficiency.

**For citation:** Rakhimzhanova Sh. S., Hudayberdyev A. A., Hakimova G. N., Frantskevich V. S., Lankin R. I. Method for refined calculation of the heat transfer surface of a tubular device for heating hydrocarbon raw materials. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geology*, 2024, no. 2 (283), pp. 43–49 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-6.

**Введение.** Основу современного подхода к разработке энергосберегающих технологий и аппаратов нефтепереработки составляет системный анализ [1, 2]. В соответствии с общей стратегией данного метода исследования задача оптимального расчета процессов и аппаратов подогрева нефтяного сырья рассматривается как сложная химико-технологическая система (ХТС). Такая задача решается во взаимосвязи с процессами перегонки сырья, конденсации паров фракций и охлаждения дистиллятов, протекающих в составных аппаратах нефтеперегонной установки, и направлена к единой цели – разработке компактной высокоэффективной технологической схемы установки атмосферной перегонки нефти. Одним из основных этапов решения данной задачи, несомненно, является разработка адекватной математической модели процесса, протекающего в трубчатых аппаратах трех этапов тепловой подготовки нефтяного сырья атмосферной нефтеперегонной установки НПЗ [3–6].

**Основная часть. Методика.** Используя методы системного анализа, нами произведена поблочная декомпозиция исследуемого процесса теплообмена на «элементарные» явления, протекающие в конструктивных зонах трубчатого теплообменника по траектории движения потока подогреваемой жидкости и распространения тепловой энергии [7].

На основании системного анализа процессов, протекающих внутри теплопередающих труб аппаратов, получена следующая математическая модель статики процесса подогрева [8], включающая в себя выражения изменения температуры сырья  $t$  по длине  $l$  горизонтальных труб (1) и показателей его физических и теплофизических свойств – плотности  $\rho$  (2) и теплоемкости  $c$  (3):

$$\frac{G \cdot d(ct)}{dl} = \alpha_2 \cdot \pi \cdot d_{\text{вн}} \cdot n \cdot (t_{\text{ст}} - t); \quad (1)$$

$$\rho_4^t = 1000 \cdot \rho_4^{20} - \frac{0,58}{\rho_4^{20}} \cdot (t - 20) - \frac{\left[ t - 1200 \cdot (\rho_4^{20} - 0,68) \right]}{1000} \cdot (t - 20); \quad (2)$$

$$c = 1,5072 + \frac{T - 223}{100} \times (1,7182 - 1,5072 \cdot \rho_4^{20}); \quad (3)$$

$$t_2 \leq t_{\text{огр}}, \quad (4)$$

где  $G$  – расход сырья, определяется из материального баланса процесса перегонки, кг/с;  $c$  – теплоемкость сырья при его температуре  $t$ , Дж/(кг · К);  $\alpha_2$  – коэффициент теплоотдачи от стенки труб к нагреваемой жидкости, Вт/(м<sup>2</sup> · К);  $d_{\text{вн}}$  – внутренний диаметр теплопередающих труб, м;  $n$  – число труб в аппарате, шт.;  $t_{\text{ст}}$  – температура внутренней поверхности стенки труб, °С;  $\rho_4^t$  – плотность сырья при  $t$ , кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_4^{20}$  – плотность сырья при 20°С кг/м<sup>3</sup>;  $T = t + 273,15$ , К;  $t_2$  – температура нагретого в аппарате сырья, °С;  $t_{\text{огр}}$  – технологическое ограничение к величине  $t_2$ .

Полученная модель статики процесса подогрева углеводородного сырья позволяет исследовать характер непрерывного распределения его температуры по длине труб теплообменных аппаратов, спроектировать аппараты с оптимальной поверхностью теплопередачи и анализировать степень эффективности работы эксплуатируемых в НПЗ аппаратов при заданных технологических параметрах нефтеперегонной установки.

Уравнение (1) характеризует изменения температуры нефтяного сырья  $t$  по длине горизонтальных труб  $l$  при известных значениях конструктивно-технологических параметров теплообменников –  $G$ ,  $d_{\text{вн}}$ ,  $l$  и  $n$ . Температура подогреваемого сырья  $t$  зависит от давления греющего теплоносителя (дистиллятов фракций в паровом или жидком состоянии) в аппарате  $p$ , а ее значения на выходе из аппарата  $t_2$  принимают в соответствии с требованиями технологического регламента работы нефтеперегонной установки НПЗ. Температура стенки трубок  $t_{\text{ст}}$  зависит от температуры горячего теплоносителя (например, дистиллятов фракций в жидком или паровом состоянии).

Температурное изменение плотности углеводородного сырья при  $t = 20–250^\circ\text{C}$  определяется по уравнению (2) [4, 5]. Теплоемкость сырья, с учетом его температуры  $T$  и относительной плотности  $\rho_4^{20}$ , рассчитывается по формуле (3) [4, 5].

Предложенная модель статики процесса подогрева углеводородного сырья в трубчатом теплообменнике исследуется по следующему алгоритму.

1. Задаются численные значения конструктивно-технологических параметров процесса: внутренний диаметр  $d_{\text{вн}}$  теплопередающих труб, их общее число  $n$  в аппарате, длина одной трубки  $l$ ; массовый расход подогреваемого сырья  $G$ , его плотность  $\rho_4^{20}$ , температура на входе в аппарат  $t_1$  и на выходе из него  $t_2$ ; технологические параметры

греющего теплоносителя (дистиллятов фракций) в межтрубном пространстве – давление  $p_d$ , расход  $G_d$  и его начальная  $t_{d1}$  и конечная  $t_{d2}$  температуры.

2. Используя опытные данные, задают значение плотности сырья  $\rho_4^{20}$ , его температуры  $t_1$  на входе в аппарат при рабочем давлении  $P$ .

3. Подставляя значения  $t_1$  и  $\rho_4^{20}$  в формулу (2), определяют плотность сырья  $\rho_4$ .

4. При значениях параметров  $T = t_1 + 273,15$  и  $\rho_4^{20}$  рассчитывают значения теплоемкости углеводородного сырья  $c$ .

5. Температуру стенки трубок  $t_{ст}$  определяют в зависимости от температуры греющего теплоносителя (дистиллятов фракций)  $t_d$  и принимают равной  $t_{ст2} = (t_d - 5)^\circ\text{C}$  [9].

6. Рассчитывают значения коэффициента теплоотдачи от стенки труб к нагреваемой жидкости  $\alpha_2$  ( $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ ) по уточненной методике расчета [10], используя данные экспериментов, в зависимости от гидродинамического режима потока в трубном пространстве теплообменника.

7. Подставляя значения параметров  $c$ ,  $t_{ст}$ ,  $t_1$  и  $\alpha_2$  в формулу (1), определяют соответствующую длину участка  $l_{j-1}$  теплообменных трубок, где  $j = 1, 2, 3, \dots, n$ .

8. Задается величина приращения температуры сырья  $\Delta t = t_j - t_{j-1}$ .

9. С учетом прироста температуры  $t_j = t_{j-1} + \Delta t$ , проверяя соблюдения условия ограничения по температуре сырья на выходе из теплообменника  $t_j < t_{зд}$ , производят повторный расчет по пунктам 2–8.

10. При заданных значениях рабочего давления в аппарате  $p$  расчет ведут до  $t_j \leq t_{огр}$ , обеспечивающей достижение регламентированной температуры подогрева сырья  $t_j = t_{огр}$ .

Описанный выше алгоритм позволит исследовать на компьютере изменения температуры подогреваемой жидкости по длине труб (трубного пучка) теплообменника.

При проектировании энергетически оптимальной конструкции трубчатого аппарата для подогрева нефтяного сырья, с учетом ограничений по производительности  $G$  и температуре подогреваемого сырья  $t_j$ , в качестве критерия оптимальности выбирается его минимальная теплопередающая поверхность  $F_{\min}$ :

$$R_{\text{опт}} \rightarrow \min F(d_{\text{вн}}, n, l), \quad (5)$$

при известных значениях диаметра  $d_{\text{вн}}$ , числа  $n$  и длины  $l$  трубок в аппарате.

Поскольку оптимальная поверхность аппарата  $F_{\text{опт}} = \pi \cdot d_{\text{вн}} \cdot n \cdot l_{\text{опт}}$ , то при достижении  $t_j = t_{\text{огт}}$  устанавливается оптимальная длина теплопередающих труб  $l_{\text{опт}}$ , соответствующая заданным значениям конструктивно-технологических параметров ( $d_{\text{вн}}$ ,  $n$ ,  $G$ ,  $t_{\text{огт}}$ ,  $P$ ) теплообменника.

*Результаты и их обсуждение.* По разработанному выше алгоритму реализации предложенной математической модели исследована

статика процесса подогрева местной нефти и смесей нефти и газового конденсата (при различных соотношениях компонентов) теплом дистиллятов фракций в жидком и паровом состояниях, осуществляемого в промышленных трубчатых теплообменниках Бухарского НПЗ [11].

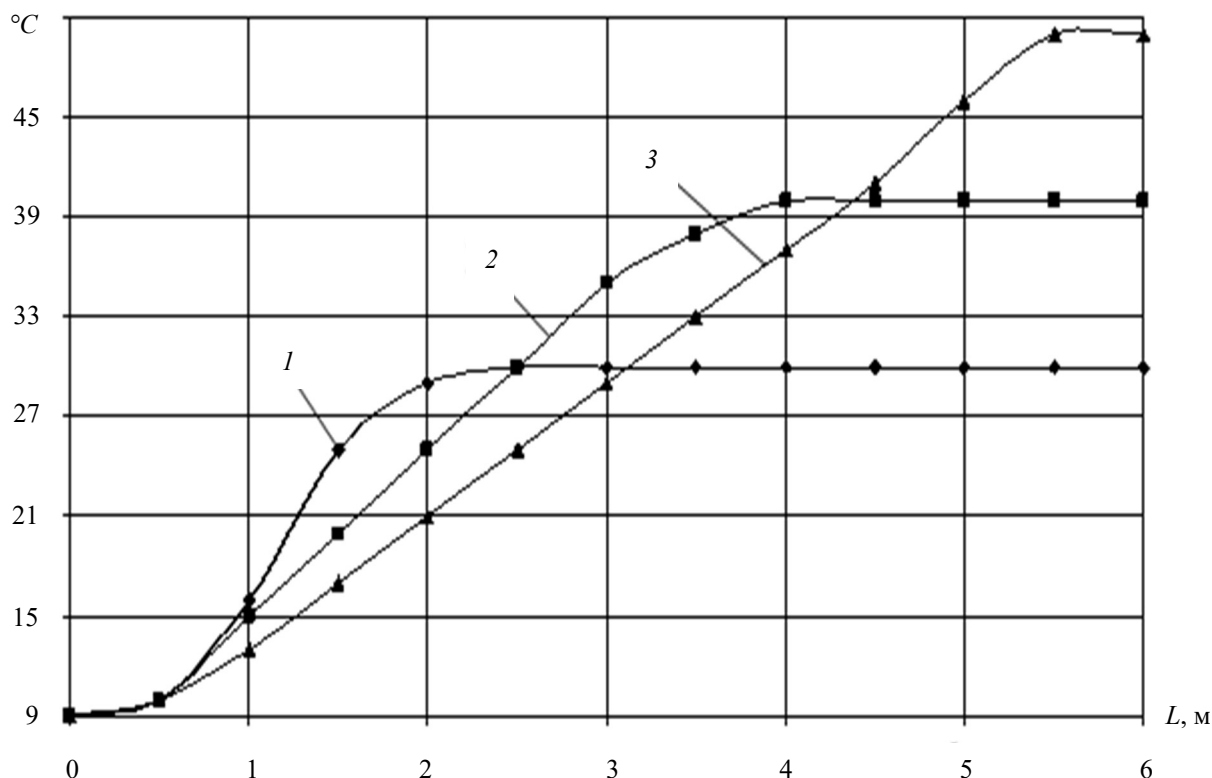
Ниже приведены результаты исследования статике процесса подогрева прямогонного газойля, используемого в качестве сырья для установки гидроочистки дизельного топлива Бухарского НПЗ [12]. Подогрев сырья в аппарате осуществляется потоком гидроочищенного дизельного топлива (продукта), подлежащего охлаждению. Используемый для этой цели теплообменник с 13Е07А имеет следующие конструктивные параметры: внутренний диаметр теплопередающих трубок  $d_{\text{вн}} = 0,02$  м, общее их количество  $n = 202$  шт. и длина одной трубки  $L = 6$  м. Измеренная плотность нагреваемого сырья при  $20^\circ\text{C}$  равна  $\rho_{20} = 780$   $\text{кг}/\text{м}^3$ , а его теплоемкость составляет  $c_{20} = 1921$   $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$ .

Согласно технологическому регламенту [12] минимальная проектная производительность теплообменника по сырью составляет  $V_{20} = 67$   $\text{м}^3/\text{ч}$ . Сырье в аппарате подогревается от  $t_{r1} = 9^\circ\text{C}$  до  $t_{r2} = 28^\circ\text{C}$  (зимнее условие). При этом горячий поток продукта, подаваемый в межтрубное пространство аппарата, отдавая свое тепло сырью, охлаждается от  $t_{dt1} = 99^\circ\text{C}$  до  $t_{dt2} = 80^\circ\text{C}$ . Среднее расчетное значение коэффициента теплоотдачи в аппарате  $\alpha_2 = 202$   $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ .

По результатам исследования построена кривая распределения температуры газойля  $t$  по длине труб  $l$  теплообменника (рисунок) при расходе сырья  $67$   $\text{м}^3/\text{ч}$  (кривая 1).

Как видим, температура газойля плавно повышается с нарастающей скоростью с параболической закономерностью (до  $l = 2$  м). В дальнейшем с уменьшением перепада температур между теплоносителями  $\Delta t = t_{dt1} - t_{r2}$  темп изменения температуры газойля уменьшается и приобретает экспоненциальный вид. Из кривой распределения температуры прямогонного газойля (кривая 1) видно, что для достижения заданной температуры его подогрева  $t_{r2} = 28^\circ\text{C}$  нужен участок теплопередающих трубок длиной  $l = 1,67$  м, что составляет 28% от общей длины пучка труб ( $l = 6$  м) аппарата. Это указывает на недостаточное использование тепловой мощности данного теплообменника. Основной процесс подогрева протекает в первой четверти участка рабочих трубок, что наводит на мысль о наличии возможности дальнейшего увеличения тепловой эффективности теплообменника 13Е07А.

С целью выявления возможности увеличения эффективности теплообменника расчет математической модели статике процесса был произведен для значений расхода газойля  $100,5$  (среднее проектное) и  $134$   $\text{м}^3/\text{ч}$  (максимальное проектное), что в  $1,5$  и  $2,0$  раза превышает его минимальное значение.



Распределение температуры газойля  $t$  по длине пучка труб  $L$  теплообменника 13E07A при различной его объемной производительности  $V$ :  
 $1 - 67 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;  $2 - 100,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;  $3 - 134 \text{ м}^3/\text{ч}$

Как видно из кривых 2 и 3 рисунка, отражающих результаты расчетов, длина активных участков подогрева газойля растянулась на 4 и 5,6 м при шестиметровой длине труб аппарата. При этом увеличение производительности теплообменника в 1,5 раза (до  $100,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ ) приводит к повышению температуры газойля от  $9$  до  $39^\circ\text{C}$  (против первоначального  $28^\circ\text{C}$ ) при длине труб  $l = 3,45 \text{ м}$  (кривая 2). Дальнейшее увеличение производительности теплообменника до  $134 \text{ м}^3/\text{ч}$  способствует подъему температуры прямогонного газойля от  $9$  до  $45^\circ\text{C}$ . В этом случае необходимая длина теплообменных труб составляет  $l = 5,6 \text{ м}$ .

Анализ кривых распределения температуры сырья по длине трубного пучка показывает, что при заданной производительности теплообменника поверхность его теплопередачи может быть сокращена на 9–39%. Для повышения эффективности эксплуатации аппарата рекомендуется увеличить его производительность, что способствует растяжению длины участка активного подогрева сырья в трубках на 67–93%.

По предлагаемой выше методике уточненного расчета поверхности теплопередачи трубчатых аппаратов-подогревателей нами также исследована статика процессов подогрева нефтяного сырья в теплообменнике Т-3 установки ЭЛОУ-1 [11] и трубчатых аппаратов 10E-02 [12], 10E-03 [13, 14] и 10E-07 первого этапа тепловой

подготовки нефтегазоконденсатной смеси установки атмосферной перегонки Бухарского НПЗ.

В нижеследующей таблице приведены основные результаты расчетов по определению оптимальных значений поверхности теплопередачи  $F_{\text{опт}}$  вышеперечисленных теплообменников. Расчеты выполнены с учетом данных технологического регламента установки атмосферной перегонки нефти предприятия и технических паспортов аппаратов. Последние снабжены теплопередающими трубками диаметром  $d = 20/25 \text{ мм}$ .

Данные таблицы показывают, что оптимальное значение  $l_{\text{опт}}$ , а соответственно и  $F_{\text{опт}}$  рассматриваемых теплообменников зависит главным образом от их производительности  $G$ , температурного режима и величины  $\Delta t_{\text{ср}}$ .

Величина  $\Delta F$  указывает, насколько можно сократить необходимую поверхность теплопередачи аппарата при заданной его производительности (в стадии проектирования) или же дополнительно увеличить его тепловую мощность (в стадии эксплуатации). Например, при трех режимах по производительности и  $l = 6 \text{ м}$  запас поверхности нагрева теплообменника 13E07A составляет  $\Delta F = 9\text{--}67\%$ . Аппарат Т-3 при заданной производительности  $G = 63 \text{ м}^3/\text{ч}$ , имея рабочую длину трубного пучка  $l = 7,77 \text{ м}$ , обладает запасом поверхности теплообмена  $\Delta F = 22,8\%$ .

**Результаты расчетов оптимальной теплопередающей поверхности  $F_{\text{опт}}$  и оптимальной длины теплопередающих труб  $l_{\text{опт}}$  отдельных теплообменников нефтеперегонной установки Бухарского НПЗ**

Марка аппарата	Расход сырья $G$ , м <sup>3</sup> /ч или т/ч*	Температура, °С				$\alpha_2$ , Вт/м <sup>2</sup> · К; или К, Вт/м <sup>2</sup> · К	Поверхность теплообмена			
		сырья		теплоносителя			$F$ , м <sup>2</sup>	$F_{\text{опт}}$ , м <sup>2</sup>	$\Delta F$ , %	$l_{\text{опт}}$ , м
		$t_1$	$t_2$	$t_{\text{д1}}$	$t_{\text{д2}}$					
10Е07А ( $l = 6$ м, $n = 202$ шт.)	67	9	28	99	80	202	95,1	51,0	66,7	1,7
	100,5	9	39	99	80	202	95,1	102,0	33,3	4,0
	134	9	45	99	80	202	95,1	142,8	9,0	5,6
Т-3 ( $l = 7771$ мм, $n = 907$ шт.)	63 (мин.)	105	120	160	160	18,3	498	389,6	22,8	6,0
	109 (средн.)	105	120	160	160	31,6	–	–	50	9,0
	147 (макс.)	105	120	160	160	42,5	–	–	22,8	11,0
10Е-02 ( $l = 4800$ мм, $n = 580$ шт.)	105,5*	25,6	49	148	148	526,4	197	221,9	102	2,0
10Е-03 ( $l = 6000$ мм, $n = 1106$ шт.)	105,5*	49	96	165	152	238	468,8	445,6	58,3	2,5
10Е-04 ( $l = 6000$ мм, $n = 644$ шт.)	105,5*	96	111,7	136,6	114,4	270	273	216,5	64,7	4,4
10Е-07 ( $l = 6000$ мм, $n = 524$ шт.)	105,5*	126	142	171	167	662,5	222	135	135	3,0

**Заключение.** Таким образом, предложенная методика уточненного расчета поверхности теплопередачи трубчатых теплообменных аппаратов для подогрева углеводородов, основанного на анализе кривых распределения температуры нефтяного сырья по длине трубного пучка аппаратов, способствует выявлению резерва увеличения тепловой мощности аппаратов при заданной

их производительности или же степени возможного уменьшения поверхности теплопередачи в стадии их проектирования. Одной из рекомендаций по повышению эффективности эксплуатируемых теплообменных аппаратов является увеличение их производительности, что приводит к удлинению активного участка подогрева сырья в трубах в среднем в два раза.

#### Список литературы

1. Кафаров В. В., Дорохов И. Н. Системный анализ процессов химической технологии: основы стратегии: монография. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Юрайт, 2018. 499 с.
2. Артыков А. Компьютерные методы анализа и синтеза химико-технологических систем: учеб. для магистрантов технологических специальностей. Ташкент: Voris, 2012. 160 с.
3. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. СПб.: Недра, 2013. 544 с.
4. Технология переработки нефти. В 2 ч. Ч. I. Первичная переработка нефти / О. Ф. Глаголева [и др.]. М.: Химия, КолосС, 2006. 400 с.
5. Мановян А. К. Технология первичной переработки нефти и природного газа: учеб. пособие для вузов. 2-е изд. М.: Химия, 2001. 568 с.
6. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии: учеб. для вузов / А. И. Скоболо [и др.]. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Недра-Бизнесцентр, 2000. 677 с.
7. Худайбердиев А. А. Интенсификация подогрева нефтяного сырья: монография. Ташкент: Navroz, 2019. 213 с.
8. Hudayberdiev A. A. Study of the static of the process of heating hydrocarbon raw materials in tubular apparatus // Chemical technology. Control and management. 2019. No. 1 (85). P. 63–67.
9. Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии: учеб. пособие для вузов / под ред. П. Г. Романкова. 10-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1987. 576 с.

10. Khudayberdiev A. A., Rakhimjanova Sh. S. Technique for refined calculation of heat exchange during condensation of vapors of fractions of oil and gas condensate mixture in the shell and pipe apparatus // *Scientific and technical journal of Namangan institute of engineering and technology*. 2021. Vol. 6, issue 4. P. 126–133.
11. Худайбердиев А. А. Анализ эффективности работы трубчатых теплообменников нефтепереработки // *Журнал нефти и газа Узбекистана*. 2019. № 2. С. 49–52.
12. Khudayberdiev A. A., Rakhimjanova Sh. S., Shomansurov F. F. Modelling and optimization of the process of heating an oil and gas condensate mixture by hydrocarbon heat carriers in a shell and tube apparatus // *Scientific and technical journal of Namangan institute of engineering and technology*. 2022. Vol. 7, issue 4. P. 113–122.
13. Оптимизация процесса подогрева нефтегазоконденсатной смеси парами нефти в теплообменнике-конденсаторе 10E-03 установки первичной перегонки нефти / А. А. Худайбердиев [и др.]. // *Universum: технические науки*. 2022. № 4 (97), ч. 10. С. 10–16.
14. Моделирование статистики процесса подогрева нефтегазоконденсатной смеси при конденсации паров нефти в горизонтальном кожухотрубчатом аппарате / А. А. Худайбердиев [и др.]. // *Universum: технические науки*. 2022. № 4 (97), ч. 10. С. 17–21.

### References

1. Kafarov V. V., Dorokhov I. N. *Sistemnyy analiz protsessov khimicheskoy tekhnologii: osnovy strategii: monografiya* [System analysis of chemical technology processes: fundamentals of strategy: monograph]. Moscow, Yurayt Publ., 2018. 499 p. (In Russian).
2. Artykov A. *Komp'yuternye metody analiza i sinteza khimiko-tekhnologicheskikh sistem: uchebnik dlya magistrantov tekhnologicheskikh special'nostey* [Computer methods of analysis and synthesis of chemical technological systems: a textbook for undergraduates in technological specialties]. Tashkent, Voris Publ., 2012. 160 p. (In Russian).
3. Ahmetov S. A. *Tekhnologiya glubokoy pererabotki nefiti i gaza: uchebnoe posobie dlya vuzov* [Technology of deep oil and gas processing: textbook for universities]. St. Petersburg, Nedra Publ., 2013. 544 p. (In Russian).
4. Glagoleva O. F., Kapustin V. M., Gyul'misaryan T. G., Chernysheva E. A., Rogachev S. G., Smirnova L. A., Yaushev T. P., Kozhevnikova Yu. V., Maslovskaya E. A. *Tekhnologiya pererabotki nefiti. V 2 chastyakh. Chast' I. Pervichnaya pererabotka nefiti* [Oil refining technology. In 2 parts. Part I. Primary oil processing]. Moscow, Khimiya Publ., 2006. 400 p. (In Russian).
5. Manovyan A. K. *Tekhnologiya pervichnoy pererabotki nefiti i prirodnogo gaza: uchebnoe posobie dlya vuzov* [Technology of primary processing of oil and natural gas: textbook for universities]. Moscow, Khimiya Publ., 2001. 568 p. (In Russian).
6. Skoblo A. I., Molokanov Yu. K., Vladimirov A. I., Shchelkunov V. A. *Processy i apparaty neftegazopererabotki i neftekhimii: uchebnik dlya vuzov* [Processes and apparatus of oil and gas refining and petrochemistry: textbook for universities]. Moscow, Nedra-Biznescentr Publ., 2001. 568 p. (In Russian).
7. Hudayberdiev A. A. *Intensifikatsiya podogreva neftyanogo syr'ya: monografiya* [Intensification of heating of oil raw materials: monograph]. Tashkent, Navroz Publ., 2019. 213 p. (In Russian).
8. Hudayberdiev A. A. Study of the static of the process of heating hydrocarbon raw materials in tubular apparatus. *Chemical technology. Control and management*, 2019, no. 1 (85), pp. 63–67.
9. Pavlov K. F., Romankov P. G., Noskov A. A. *Primery i zadachi po kursu protsessov i apparatov khimicheskoy tekhnologii: uchebnoe posobie dlya vuzov* [Examples and tasks on the course of processes and apparatuses of chemical technology: textbook for universities]. Leningrad, Khimiya Publ., 1987. 576 p. (In Russian).
10. Khudayberdiev A. A., Rakhimjanova Sh. S. Technique for refined calculation of heat exchange during condensation of vapors of fractions of oil and gas condensate mixture in the shell and pipe apparatus. *Scientific and technical journal of Namangan institute of engineering and technology*, 2021, vol. 6, issue 4, pp. 126–133.
11. Hudayberdiev A. A. Analysis of the efficiency of tubular heat exchangers in oil refining. *Zhurnal nefiti i gaza Uzbekistana* [Journal of oil and gas of Uzbekistan], 2019, no. 2, pp. 49–52 (In Russian).
12. Khudayberdiev A. A., Rakhimjanova Sh. S., Shomansurov F. F. Modelling and optimization of the process of heating an oil and gas condensate mixture by hydrocarbon heat carriers in a shell and tube apparatus. *Scientific and technical journal of Namangan institute of engineering and technology*, 2022, vol. 7, issue 4, pp. 113–122.
13. Khudayberdiev A. A., Artikov A., Rakhimzhanova Sh. S., Shomansurov F. F. Optimization of the process of heating an oil-gas-condensate mixture with naphtha vapor in the heat exchanger-condenser 10E-03 of a primary oil distillation installation. *Universum: tekhnicheskie nauki* [Universum: technical sciences], 2022, no. 4 (97), part 10, pp. 10–16 (In Russian).
14. Khudayberdiev A. A., Rakhimzhanova Sh. S., Shomansurov F. F., Shafatov N. F. Simulation of the statics of the process of heating an oil-gas-condensate mixture during condensation of naphtha vapor in a horizontal shell-and-tube apparatus. *Universum: tekhnicheskie nauki* [Universum: technical sciences], 2022, no. 4 (97), part 10, pp. 17–21 (In Russian).

### Информация об авторах

**Рахимжанова Шахноза Саиданваровна** – преподаватель кафедры технологических машин и оборудования. Ташкентский химико-технологический институт (100011, г. Ташкент, ул. Навои, 32, Республика Узбекистан). E-mail: shaku.76@mail.ru

**Худайбердиев Абсалом Абдуганиевич** – доктор технических наук, профессор. Наманганский инженерно-технологический институт (160115, г. Наманган, ул. Касансай дом, 7, Республика Узбекистан). E-mail: jarayon@mail.ru

**Хакимова Гулноз Нигмановна** – кандидат технических наук, доцент, заведующая кафедрой технологических машин и оборудования. Ташкентский химико-технологический институт (100011, г. Ташкент, ул. Навои, 32, Республика Узбекистан). E-mail: hakimova\_67@mail.ru

**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: fvs\_maxp@belstu.by

**Ланкин Роман Игоревич** – ассистент кафедры машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: roman1471@icloud.com

### Information about the authors

**Rakhimzhanova Shakhnoza Saidanvarovna** – Lecturer, the Department of Technological Machines and Equipment. Tashkent Institute of Chemical Technology (32, Navoi str., 100011, Tashkent, Republic of Uzbekistan). E-mail: shaku.76@mail.ru

**Hudayberdiyev Absalom Abduganiyevich** – DSc (Engineering), Professor. Namangan Institute of Engineering and Technology (7, Kasansaj dom str., 160115, Namangan, Republic of Uzbekistan). E-mail: jarayon@mail.ru

**Hakimova Gulnoz Nigmanovna** – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Technological Machines and Equipment. Tashkent Institute of Chemical Technology (32, Navoi str., 100011, Tashkent, Republic of Uzbekistan). E-mail: hakimova\_67@mail.ru

**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: fvs\_maxp@belstu.by

**Lankin Roman Igorevich** – Assistant Lecturer, the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., Minsk, 220006, Republic of Belarus). E-mail: roman1471@icloud.com

*Поступила 13.06.2024*

УДК 621.926.88

**Е. Г. Федарович, А. Э. Левданский, А. А. Ковалева, Х. С. Нурмухамедов**  
Белорусский государственный технологический университет  
Ташкентский химико-технологический институт (Республика Узбекистан)

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ТУРБУЛЕНТНОСТИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УДАРНО-ЦЕНТРОБЕЖНОЙ МЕЛЬНИЦЫ**

В статье рассмотрена аэродинамика ударно-центробежной мельницы. Посредством численного трехмерного моделирования проведены теоретические исследования использования математических моделей турбулентности для определения газодинамических характеристик ударно-центробежной мельницы. В работе исследовались наиболее распространенные в настоящее время модели турбулентности с двумя дифференциальными уравнениями: стандартная модель турбулентности  $k$ - $\epsilon$ , модель Baseline, модель Shear Stress Transport. Трехмерное численное моделирование включало в себя построение трехмерной геометрической модели ударно-центробежной мельницы с заданием расчетной области, построение гексагональной расчетной сетки в полученной расчетной области, задание граничных условий на входном и выходном патрубках и проведение вычислений с последующей обработкой полученных данных. Определены аэродинамические характеристики воздушного потока ударно-центробежной мельницы, такие как массовый расход воздуха, степень повышения давления, температура воздуха, средняя скорость воздушного потока в входном патрубке, средняя скорость воздушного потока на внутренних и внешних кромках разгонных лопаток. Построены графические зависимости влияния частоты вращения рабочего органа мельницы на скорость воздушного потока в рабочей камере мельницы, а также на значения кинетической энергии турбулентности. На основании значений кинетической энергии турбулентности дана характеристика структуры воздушного потока в межлопаточной области при использовании исследуемых моделей турбулентности. Представлено сравнение теоретических и экспериментальных данных определения массового расхода воздуха в выходном патрубке ударно-центробежной мельницы при разной частоте вращения ротора. По результатам проведенных теоретических исследований сделан вывод о пригодности исследуемых моделей турбулентности для моделирования аэродинамики в ударно-центробежной мельнице.

**Ключевые слова:** ударно-центробежная мельница, моделирование, модель турбулентности, воздушный поток, кинетическая энергия турбулентности.

**Для цитирования:** Федарович Е. Г., Левданский А. Э., Ковалева А. А., Нурмухамедов Х. С. Использование математических моделей турбулентности для определения газодинамических характеристик ударно-центробежной мельницы // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 50–58.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-7.

**E. G. Fedarovich, A. E. Levdanski, A. A. Kovaleva, H. S. Nurmukhamedov**  
Belarusian State Technological University  
Tashkent Institute of Chemical Technology (Republic of Uzbekistan)

### **USING MATHEMATICAL MODELS OF TURBULENCE TO DETERMINE GAS DYNAMIC CHARACTERISTICS IMPACT CENTRIFUGAL MILL**

The article discusses the aerodynamics of an impact centrifugal mill. Using three-dimensional numerical modeling, theoretical studies were carried out on the use of mathematical models of turbulence to determine the gas-dynamic characteristics of an impact centrifugal mill. The work examined the currently most common turbulence models with two differential equations: the standard  $k$ - $\epsilon$  turbulence model, the Baseline model, and the Shear Stress Transport model. Three-dimensional numerical modeling included the construction of a three-dimensional geometric model of an impact centrifugal mill with the definition of a computational domain, the construction of a hexagonal computational mesh in the resulting computational domain, the definition of boundary conditions on the inlet and outlet pipes and carrying out calculations with subsequent processing of the obtained data. The aerodynamic characteristics of the air flow of an impact centrifugal mill are determined, such as mass air flow, degree of pressure increase, air temperature, average air flow speed in the inlet pipe, average air flow speed at the inner and outer edges of the accelerating blades. Graphic dependences of the influence of the speed of rotation of the mill working body on the speed of air flow in the working chamber of the mill, as well as on the values of the kinetic energy of turbulence, were constructed.

Based on the values of kinetic energy of turbulence, a characteristic is given of the structure of the air flow in the interblade region using the studied turbulence models. A comparison of theoretical and experimental data is presented for determining the mass air flow rate in the outlet pipe of an impact centrifugal mill at different rotor speeds. Based on the results of the theoretical studies, a conclusion was made about the suitability of the studied turbulence models for simulating aerodynamics in a centrifugal impact mill.

**Keywords:** centrifugal impact mill, modeling, turbulence model, air flow, kinetic energy turbulence.

**For citation:** Fedarovich E. G., Levdanski A. E., Kovaleva A. A., Nurmukhamedov H. S. Using mathematical models of turbulence to determine gas dynamic characteristics impact centrifugal mill. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Genecology*, 2024, no. 2 (283), pp. 50–58 (In Russian). DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-7.

**Введение.** Центробежные мельницы представляют собой устройства, в которых измельчение осуществляется за счет ускорения частиц материала рабочим органом мельницы с их последующим ударом об отбойную поверхность. Перемещение твердых частиц в рабочей камере мельницы во многом определяется характером движения воздушных масс. В большинстве случаев при проектировании ударно-центробежных мельниц воздух играет роль транспортирующей среды твердых частиц. Скорость воздуха в рабочей камере мельницы определяет дисперсность конечного продукта измельчения, так как чем меньше размер частиц, тем больше аэродинамическое воздействие потока воздуха влияет на их траекторию. При достижении определенной дисперсности твердые частицы потоком воздуха выводятся из мельницы. Кроме того, аэродинамическое воздействие потока влияет на распределение твердых частиц разного размера по поверхности разгонных лопаток и на образование застойных зон в рабочей камере мельницы. В результате, ввиду вышесказанного, определение характера движения воздушных потоков в ударно-центробежных мельницах является важной задачей. Одним из широко распространенных современных методов, позволяющих решить данную задачу, является численное моделирование [1–3].

В последние годы все большее распространение получили методы вычислительной газодинамики, основанные на решении осредненных по Рейнольдсу уравнений Навье – Стокса. Множество открытых источников [4–6] предоставляют примеры, где данные методы применяются для анализа работы центробежных насосов, вентиляторов и компрессоров. Однако особенностям расчета газодинамических характеристик центробежных мельниц уделено крайне мало внимания, а значит, остается открытым вопрос о выборе оптимальных параметров при моделировании физических процессов.

Для достаточно точного описания характера движения воздушного потока в рабочей камере центробежной мельницы необходимо учитывать наличие турбулентных потоков.

В настоящее время известно большое количество моделей турбулентности, использующихся для решения определенных типов задач. Существуют модели, описывающие турбулентность в потоке с помощью одной переменной величины, для которой строится дифференциальное уравнение переноса. К таким можно отнести модели Колмогорова – Прандтля, Брэдшоу – Атвелла – Ферриса, Спалларта – Аллмареса. Однако ввиду их применимости только к простым конфигурациям потока наиболее широкое распространение получили модели с двумя дифференциальными уравнениями типов  $k-\omega$  и  $k-\varepsilon$  [7].

Выбор модели турбулентности является важной задачей численного моделирования, так как оказывает существенное влияние на результаты вычислений. Целью настоящего исследования является проведение численного трехмерного моделирования движения воздушного потока в рабочей камере мельницы с использованием современных моделей турбулентности, проведение сравнительной характеристики результатов численного моделирования в зависимости от выбранной модели турбулентности и сопоставление полученных результатов с данными экспериментальных исследований.

**Основная часть.** Численное моделирование аэродинамики в ударно-центробежной мельнице проводилось при помощи использования трех различных моделей турбулентности: стандартная модель турбулентности  $k-\varepsilon$  [8], модель Baseline (BSL- $k-\omega$ ) [9], модель Shear Stress Transport (SST) [10].

Каждая из перечисленных моделей имеет свойственные ей допущения, позволяющие решить проблему замыкания турбулентности путем нахождения неизвестных переменных в уравнении Рейнольдса [8].

В стандартной модели  $k-\varepsilon$  предполагается, что поток полностью турбулентный, а влияние молекулярной вязкости незначительно. Вводится понятие кинетической энергии турбулентности  $k$  и диссипации  $\varepsilon$ . Модель BSL  $k-\omega$  представляет собой гибридную модель  $k-\varepsilon$  и  $k-\omega$  и учитывает влияние вязкости на характеристики турбулентности в окрестности стенки.



Диссипация турбулентности  $\omega$  в данной модели представляет собой отношение  $\epsilon$  к  $k$ . Модель сдвиговых напряжений Ментера SST дополнительно учитывает перенос сдвиговых напряжений. В ней вводятся два дополнительных дифференциальных уравнения для пережимаемости течения и местного числа Рейнольдса.

Объектом исследования являлась ударно-центробежная мельница, предназначенная для измельчения кусковых и сыпучих материалов [11] (рис. 1).

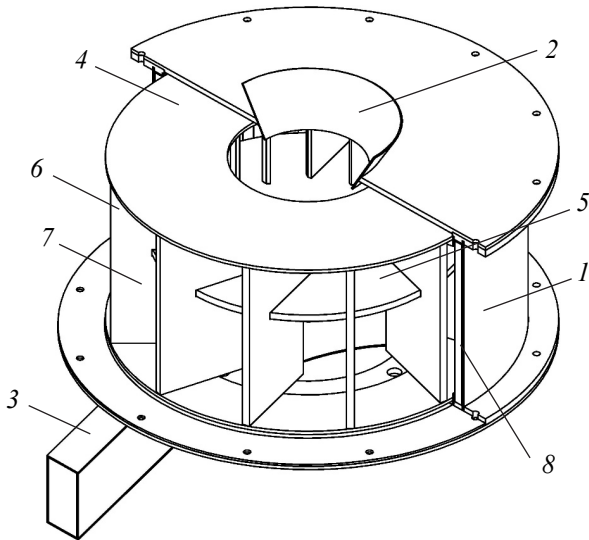


Рис. 1. Трехмерная модель ударно-центробежной мельницы:  
1 – корпус; 2 – загрузочный патрубок;  
3 – разгрузочный патрубок; 4 – ротор; 5 – диск ротора; 6 – разгонные лопатки; 7 – отбойные лопатки; 8 – отбойная поверхность

Численное трехмерное моделирование включало в себя следующие этапы:

- построение трехмерной модели ударно-центробежной мельницы с заданием расчетной области;

- построение трехмерной гексагональной расчетной сетки с размером ячеек 0,005 м. В пристеночных областях расчетная сетка представляла собой призматические слои толщиной 0,0025 м (рис. 2) для более точного расчета пограничного ламинарного слоя;

- задание начальных и граничных условий: полное давление в входном патрубке 101 325 Па, плотность газа 1,16 кг/м<sup>3</sup>, температура газа на входе устанавливалась 288,15 К, частота вращения рабочего органа мельницы  $n$  (ротора) задавалась 600, 1200, 1800, 2400 и 3000 об/мин;

- проведение непосредственно вычислений и обработка результатов. Критерием сходимости решения системы уравнений Рейнольдса являлась величина остатка разности значений

мгновенных скоростей для каждого уравнения в конце каждой итерации. Максимальный уровень остаточной разности рекомендуется принимать не выше  $5 \cdot 10^{-4}$  [12]. В данной работе было принято значение  $1 \cdot 10^{-4}$ .

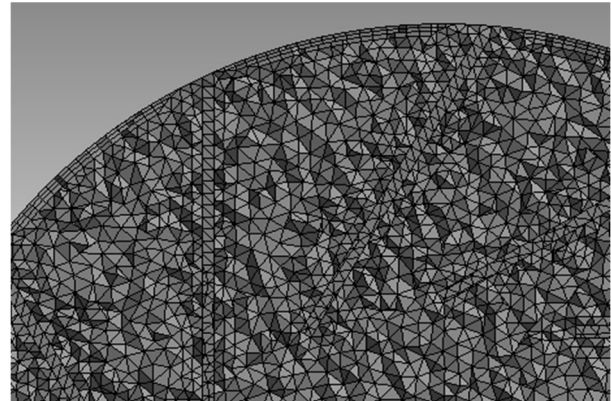


Рис. 2. Трехмерная расчетная сетка

Определение влияния моделей турбулентности на результаты вычислений проводилось сравнением следующих величин: средняя скорость воздушного потока в входном патрубке мельницы  $v_{ср,вх}$ , м/с; средняя скорость воздушного потока на концах разгонных лопаток  $v_{ср,к}$ , м/с; средняя скорость воздушного потока на внутренних кромках разгонных лопаток  $v_{ср,в}$ , м/с; кинетическая энергия турбулентности в плоскости, пересекающей разгонные лопатки параллельно диску ротора  $k$ , м<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>; массовый расход воздуха на входе в мельницу  $Q$ , кг/с; степень повышения давления  $\lambda$ ; температура газа на выходе из мельницы  $T$ , К.

Результаты трехмерного моделирования сведены в таблицу.

Как видно из представленной таблицы, применение разных моделей турбулентности не оказывает существенного влияния на такие параметры, как расход воздуха  $Q$ , степень повышения давления  $\lambda$  и температура воздуха на выходе из мельницы  $T$ , которые различаются в зависимости от выбранной модели не более чем на 2,0%.

Для более полного понимания влияния моделей турбулентности на результаты трехмерного моделирования были построены графические зависимости изменения средней скорости воздушного потока в рабочей камере мельницы по сечению, пересекающему разгонные лопатки параллельно диску ротора на различном расстоянии от оси вращения ротора  $d$ , м (рис. 3).

Рассматривая полученные результаты, представленные на графических зависимостях (рис. 3), рабочую камеру мельницы, в зависимости от скорости воздушного потока, условно можно разделить на четыре участка.

**Результаты трехмерного моделирования**

Модель турбулентности	$n$ , об/мин	$v_{ср,вх}$ , М/с	$v_{ср,к}$ , М/с	$v_{ср,в}$ , М/с	$Q$ , кг/с	$\lambda$	$T$ , К
$k-\varepsilon$	600	2,10	11,70	3,13	0,019	1,0015	288,25
	1200	4,10	25,88	5,59	0,037	1,0062	288,53
	1800	6,52	38,44	8,74	0,059	1,014	289,07
	2400	8,91	50,30	11,50	0,081	1,023	289,75
	3000	10,98	66,01	14,52	0,100	1,038	290,66
BSL- $k-\omega$	600	2,082	10,33	3,18	0,019	1,0015	288,25
	1200	4,13	26,56	5,68	0,037	1,0061	288,53
	1800	6,33	39,06	8,55	0,058	1,014	288,98
	2400	8,20	52,00	11,17	0,076	1,027	289,63
	3000	10,41	64,46	13,92	0,096	1,041	290,54
SST	600	2,14	11,21	3,06	0,019	1,0015	288,25
	1200	4,38	25,22	5,92	0,040	1,0060	288,54
	1800	6,60	38,00	8,82	0,061	1,014	289,03
	2400	8,52	51,12	11,65	0,078	1,025	289,72
	3000	11,034	64,05	14,56	0,100	1,039	290,66

I. Попадая в рабочую камеру мельницы через входной патрубков, скорость воздушного потока снижается в сравнении с  $v_{ср,вх}$  ввиду увеличения живого сечения потока в центре ротора. Далее, по мере перемещения потока от центра ротора, скорость потока несколько возрастает – до 12,5 м/с при  $n = 3000$  об/мин и до 2,5 м/с при  $n = 600$  об/мин.

II. Перед тем как воздушный поток попадает в межлопаточную область, образованную разгон-

ными лопатками, за счет повышения сопротивления потока внутренними кромками разгонных лопаток его скорость несколько снижается.

III. Далее проходя через зазор, образованный разгонными лопатками, скорость воздушного потока значительно возрастает. Резкий скачок скорости наблюдается на расстоянии до 0,02 м от внутренних кромок разгонных лопаток (рис. 3,  $z$ , область А).

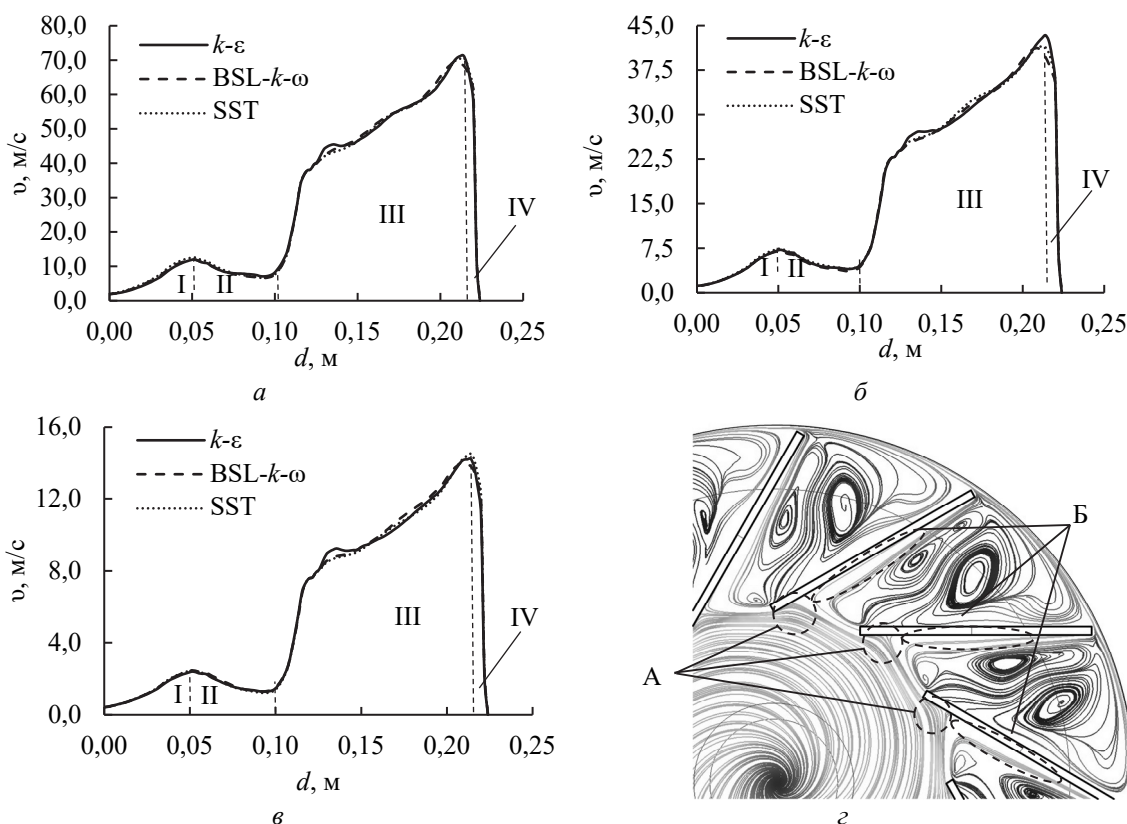


Рис. 3. Средняя скорость воздушного потока по сечению мельницы, пересекающему разгонные лопатки параллельно диску ротора:

$a$  – частота вращения ротора 3000 об/мин;  $b$  – частота вращения ротора 1800 об/мин;  $v$  – частота вращения ротора 600 об/мин;  $z$  – линии тока в рабочем колесе при использовании модели SST

При частоте вращения ротора 3000 об/мин скорость потока увеличилась на 29,2 м/с, при  $n = 1200$  об/мин – на 17,7 м/с. Данное явление возникает при ударном обтекании внутренних кромок лопаток, когда направление струйки тока на входе в межлопаточную область отличается от среднего направления потока. В представленном случае, так как критическая струйка тока находится на задней стороне лопатки, угол атаки отрицательный. В результате поскольку лопатки имеют некоторую толщину, снижая тем самым площадь проходного сечения, критическая струйка тока разгоняется, что отображается на графических зависимостях резким скачком скорости. Далее из-за разности давлений на передней и задней поверхности лопаток струйка поворачивается в сторону задней поверхности, где давление меньше. В итоге критическая струйка закручивается в противоположную сторону вращению рабочего колеса и наблюдается отрыв потока (рис. 3, 2, область Б). Рост скорости замедляется и достигает максимума на внешних кромках разгонных лопаток. Рассматривая рис. 3, 2, стоит отметить, что поток в межлопаточном пространстве четко разграничен на две области. Область, находящаяся ближе к задней поверхности лопатки, называется «след», а большая часть потока, приближенная к передней поверхности лопатки, – «струя», что говорит о правильном представлении течения потока в межлопаточном канале [13].

IV. После достижения максимальной скорости воздушный поток перемещается в область, ограниченную внешними кромками разгонных лопаток и отбойной поверхностью мельницы, где его скорость резко снижается ввиду увеличения живого сечения на выходе из разгонных лопаток.

Анализируя влияние выбора моделей турбулентности на полученные результаты численного моделирования, установлено, что модель  $k-\epsilon$  характеризуется некорректным отображением области отрыва потока на задней поверхности лопатки в сравнении с моделями BSL- $k-\omega$  и SST. Неточность расчетов заключается в росте скорости потока после его отрыва в области пониженного давления, что на графических зависимостях отображается пиком на расстоянии от центра ротора  $d = 0,14$  м. При использовании модели  $k-\epsilon$ , при высоких значениях частоты вращения ротора 1800–3000 об/мин, наблюдается отсутствие пограничного слоя вблизи отбойной поверхности без характерного для пограничного слоя постепенного уменьшения скорости, как это видно для моделей BSL- $k-\omega$  и SST. В результате средняя скорость воздушного потока при использовании модели  $k-\epsilon$  вблизи поверхности

стенки завышена на 1–2 м/с в сравнении с моделями BSL- $k-\omega$  и SST.

Чтобы оценить качественное влияние исследуемых моделей турбулентности на структуру потока, нами была определена кинетическая энергия турбулентности  $k$  в том же сечении мельницы. Данный параметр был введен Л. Прандтлем и представляет собой среднеквадратичную пульсацию скорости ( $\text{м}^2/\text{с}^2$ ). Полученные при моделировании графические зависимости (рис. 4) показывают, что воздушный поток, вне зависимости от выбора модели турбулентности, характеризуется двумя максимумами кинетической энергии турбулентности: на входе в межлопаточную область и на участке между разгонными лопатками и отбойной поверхностью. При этом высота максимумов и характер кривой значительно зависят от выбора модели турбулентности.

Первый максимум кинетической энергии наблюдается на входе в межлопаточную область. Данный вид кривой говорит о наличии завихрений потока на входе в межлопаточную область, что согласуется с представлениями об ударном обтекании лопаток. Далее значения  $k$  резко снижаются и вдоль всей поверхности разгонных лопаток не превышают  $0,7 \text{ м}^2/\text{с}^2$  для частот вращения ротора 1800–3000 об/мин.

Отсутствие роста кинетической энергии вдоль разгонной лопатки говорит о наличии стационарного потока без возмущений, что является некорректным в области пониженного давления при отрыве потока. Однако стоит отметить, что при меньших значениях  $n$  (600–1200 об/мин) на графических зависимостях наблюдается некоторый рост кинетической энергии вдоль лопатки, который говорит о большей достоверности данной модели при меньших значениях скорости потока.

Второй максимум связан со структурой потока на выходе из межлопаточного канала, а именно с существенной вихревой составляющей «следа».

При использовании моделей BSL- $k-\omega$  и SST вид кривых, представленных на рис. 4, существенно отличается от ранее рассмотренной стандартной модели  $k-\epsilon$ . Указанные модели характеризуются значительно большим максимумом кинетической энергии на входе в межлопаточную область, при этом значения  $k$ , полученные при использовании SST, превышают значения, полученные для BSL- $k-\omega$  модели. Отличительной особенностью данных моделей от  $k-\epsilon$  модели является рост кинетической энергии вдоль всей поверхности разгонной лопатки при  $n$  больше 1800 об/мин. В данном случае модели описывают турбулентность потока в областях пониженного давления на задней поверхности лопатки.

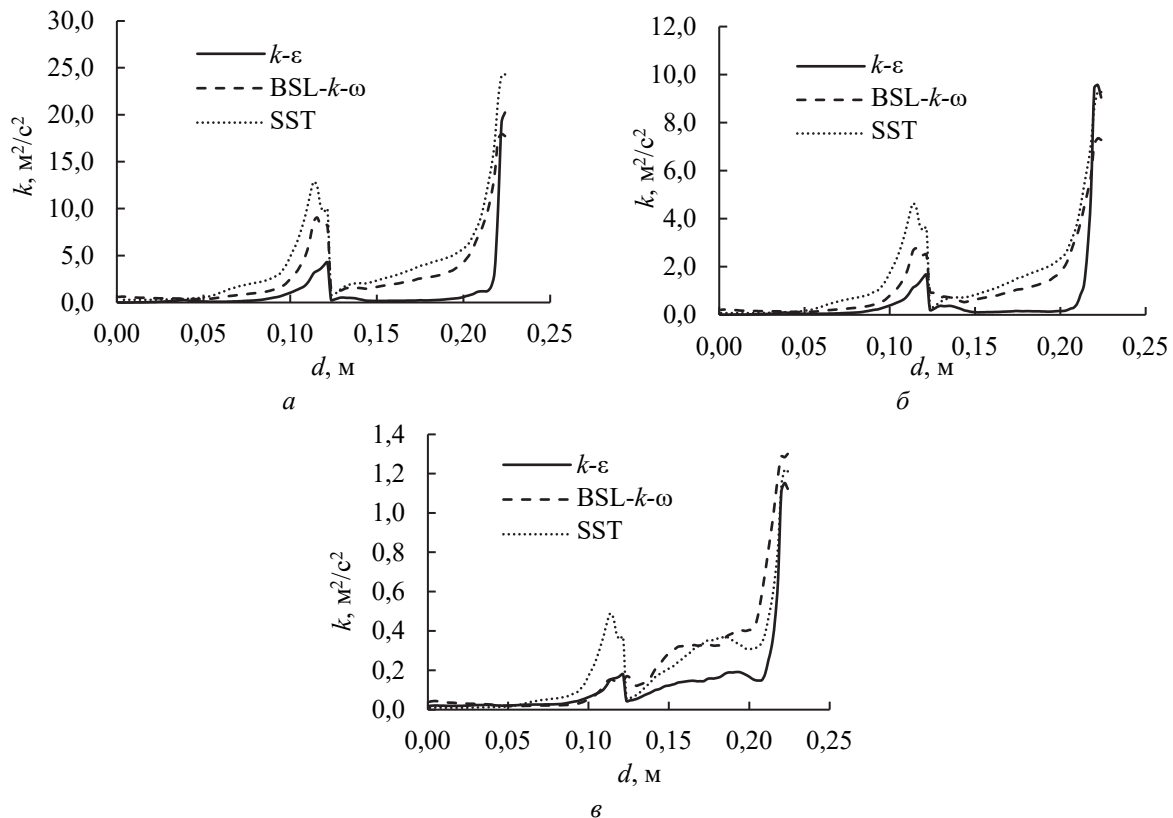


Рис. 4. Значения кинетической энергии турбулентности в сечении мельницы:  
 а – частота вращения ротора 3000 об/мин; б – частота вращения ротора 1800 об/мин;  
 в – частота вращения ротора 600 об/мин

На рис. 5 показано изменение кинетической энергии в данном сечении в зависимости от выбранной модели турбулентности при частоте вращения ротора 3000 об/мин.

При использовании модели  $k-\varepsilon$  в сечении рабочего органа мельницы наблюдается наличие двух основных областей завихрений: на входе в межлопаточный канал (рис. 5, а, область А) и на выходе из него (рис. 5, а, область Б), что согласуется с ранее сделанными выводами о структуре потока при использовании данной модели. Образовавшиеся вихри имеют небольшую площадь относительно других моделей, турбулентность в области пониженного давления отсутствует.

Использование модели  $BSL-k-\omega$  позволяет более качественно оценить турбулентность потока в межлопаточном канале. Результаты, полученные при помощи данной модели турбулентности, показывают более развитую турбулентную область на входе в межлопаточный канал и в его наиболее узком месте, так называемом конфузурном участке, после которого отрыв потока от задней поверхности лопатки приводит к образованию вихрей, о чем говорит их более вытянутая форма (рис. 5, б, область А) в сравнении с моделью  $k-\varepsilon$ .

Вдоль области пониженного давления турбулентность проявляется незначительно и отчетливо наблюдается ближе к наружным кром-

кам разгонных лопаток (рис. 5, б, область Г), где аналогично входу в межлопаточный канал происходит отрыв потока за счет разности давлений на наружной и задней поверхности лопатки. Под действием разности давлений критические струйки тока подсасываются к наружной стороне лопатки и приобретают угол потока больше его среднего угла [14].

Стоит отметить наличие завихрений в области, близкой к наружной поверхности лопатки (рис. 5, б, область В). Данный участок свидетельствует о турбулентности основного потока в межлопаточном канале.

В модели SST, в сравнении с ранее перечисленными  $k-\varepsilon$  и  $BSL-k-\omega$ , завихрения в области пониженного давления ярко выражены вдоль всей задней поверхности лопатки (рис. 5, в, область А), что наиболее корректно описывает структуру воздушного потока в межлопаточном канале при ударном обтекании. Практически аналогично с моделью  $BSL-k-\omega$  описывается турбулентность потока на выходе из межлопаточной области, вблизи отбойной поверхности присутствует активная турбулентность (рис. 5, в, область Б).

Практической частью исследований являлось определение массового расхода воздуха ударно-центробежной мельницы и сопоставление теоретических данных с экспериментальными.

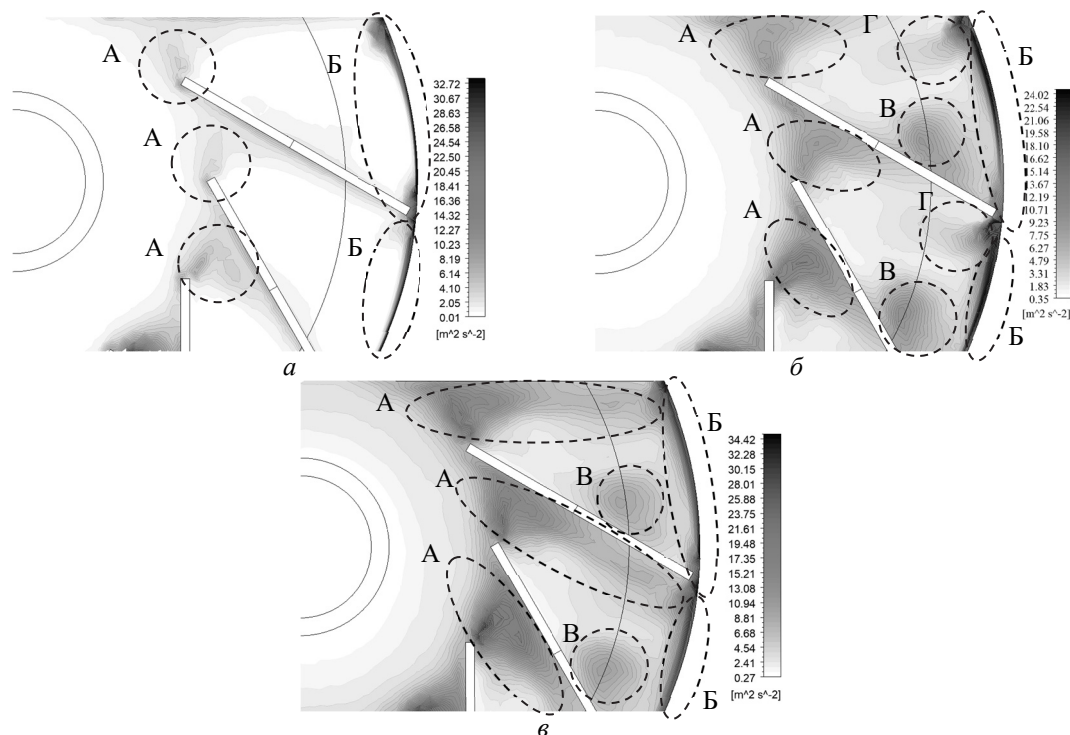


Рис. 5. Изменение кинетической энергии турбулентности в сечении мельницы:  
 а – при использовании стандартной модели  $k-\varepsilon$ ; б – при использовании BSL- $k-\omega$  модели;  
 в – при использовании SST модели

Определение массового расхода воздуха осуществляли на выходе из мельницы с помощью измерительной диафрагмы ДКС (диафрагма камерная стандартная) с диаметром условного прохода 50 мм. Расчет осуществляли по ГОСТ 8.586.1–2005. На рис. 6 представлена графическая зависимость влияния частоты вращения ротора мельницы на массовый расход воздуха в мельнице.

Проведенные экспериментальные исследования показывают достаточно высокую точность произведенного численного моделирования. Рассматривая, к примеру, модель турбулентности BSL- $k-\omega$ , установили, что разница между теоретическими и экспериментальными данными не превышает 0,0036 м/с.

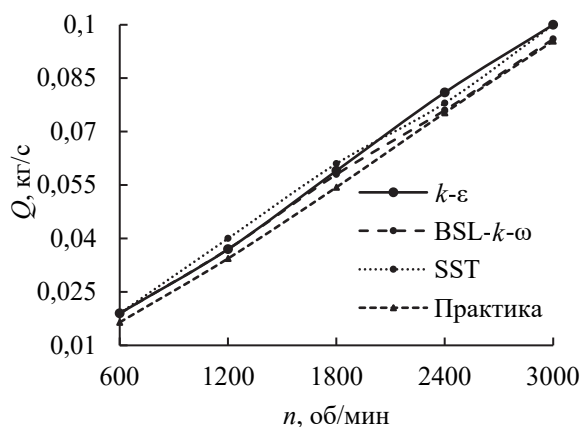


Рис. 6. Изменение массового расхода воздуха в зависимости от частоты вращения ротора

**Заключение.** Подводя итоги проведенных исследований трехмерного численного моделирования аэродинамики ударно-центробежной мельницы, можно сформулировать следующие выводы:

- экспериментально доказано, что использование численного моделирования, основанного на решении осредненных по Рейнольдсу уравнений Навье – Стокса, для расчета аэродинамических параметров ударно-центробежной мельницы является целесообразным;

- использование разных моделей турбулентности может оказывать существенное влияние на структуру воздушного потока в рабочей камере мельницы;

- наиболее корректно характер движения воздушного потока в рабочей камере ударно-центробежной мельницы описывает модель турбулентности SST. Результаты, полученные при помощи данной модели, согласуются с теоретическими представлениями и практическими исследованиями движения воздушного потока в межлопаточном канале центробежных машин. Модель позволяет оценить турбулентность потока в области низкого давления при отрыве потока от поверхности лопатки, определить траекторию движения критических струек тока на входе в межлопаточный канал при ударном обтекании лопаток.

Полученные результаты трехмерного моделирования аэродинамики ударно-центробежной мельницы послужат основой для дальнейших исследований влияния воздушного потока на траекторию движения твердых частиц в рабочей камере мельницы.



### Список литературы

1. Bai Y., Appiah D., Tao Y. Computational turbulent flow characteristics in a centrifugal pump // *AIP Advances*. 2022. Vol. 12, issue 7. 14 p. DOI: 10.1063/5.0100915.
2. Duraisamy K., Iaccarino G., Xiao H. Turbulence modeling in the age of data // *Annul Review of Fluid Mechanics*. 2019. Vol. 51. P. 357–377. DOI: 10.1146/annurev-fluid-010518-040547.
3. Турубаев Р. Р., Шваб А. В. Численное исследование аэродинамики закрученного турбулентного течения и процесса классификации частиц в вихревой камере центробежного аппарата // *Вестник Томского государственного университета*. 2020. № 65: Математика и механика. С. 137–147. DOI: 10.17223/19988621/65/11.
4. Новицкий Б. Б. Сравнение методов замыкания при моделировании течения в малоразмерном центробежном компрессоре // *Наука и образование (МГТУ им. Н. Э. Баумана)*. 2015. № 6. С. 67–82. DOI: 10.7463/0615.0778604.
5. Карлов А. М., Куфтов А. Ф. Отработка методики численного моделирования трехмерного вязкого течения в осерадиальном колесе центробежного компрессора в программном комплексе ANSYS CFX // *Наука и образование (МГТУ им. Н. Э. Баумана)*. 2012. № 11. С. 69–80. DOI: 10.7463/1112.0465832.
6. Гамбургер Д. М. Численное моделирование течения вязкого газа в центробежной компрессорной ступени: методика и результаты: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.04.06. СПб., 2009. 16 с.
7. Белов И. А., Исаев С. А. Моделирование турбулентных течений: учеб. пособие. СПб.: БГТУ, 2001. 108 с.
8. Коркодинов Я. А. Обзор семейства  $k$ - $\epsilon$  моделей для моделирования турбулентности // *Вестник Пермского национального политехнического университета*. 2013. Т. 15. № 2: Машиностроение, материаловедение. С. 5–16.
9. Wilcox D. C. Reassessment of the scale determining equation for advanced turbulence models // *AIAA Journal*. 1988. Vol. 26, no. 11. P. 1299–1310. DOI: 10.2514/3.10041.
10. Применение различных моделей турбулентности для расчета несжимаемых внутренних течений / П. А. Баранов [и др.] // *Ученые записки ЦАГИ*. 2017. Т. 48, № 1. С. 26–36. DOI: 10.1615/TsAGISciJ.2017020750.
11. Вихревая мельница: пат. KZ 34889 / А. Э. Левданский, Э. И. Левданский, Е. Г. Федарович, В. Г. Голубев, Д. Сарсенбекулы, Д. К. Жумадуллаев. Оpubл. 19.02.2021.
12. Галеркин Ю. Б., Гамбургер Д. М., Епифанов А. А. Анализ течения в центробежных компрессорных ступенях методами вычислительной гидрогазодинамики // *Компрессорная техника и пневматика*. 2019. № 3. С. 22–32.
13. Селезнев К. П., Галеркин Ю. Б. Центробежные компрессоры. СПб.: Машиностроение, 1982. 271 с.
14. Галеркин Ю. Б. Турбокомпрессоры. Рабочий процесс, расчет и проектирование проточной части. М.: Информационный издательский центр КХТ, 2010. 762 с.

### References

1. Bai Y., Appiah D., Tao Y. Computational turbulent flow characteristics in a centrifugal pump. *AIP Advances*, 2022, vol. 12, issue 7, 14 p. DOI: 10.1063/5.0100915.
2. Duraisamy K., Iaccarino G., Xiao H. Turbulence modeling in the age of data. *Annul Review of Fluid Mechanics*, 2019, vol. 51, pp. 357–377. DOI: 10.1146/annurev-fluid-010518-040547.
3. Turubaev R. R., Shvab A. V. Numerical study of swirling turbulent flow aerodynamics and classification of particles in a vortex chamber of a centrifugal machine. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta* [Tomsk State University Journal], 2020, no. 65: Mathematics and Mechanics, pp. 137–147 (In Russian). DOI: 10.17223/19988621/65/11.
4. Novitskiy B. B. Comparison of turbulence models in simulation on flow in small-size centrifugal compressor. *Nauka i obrazovanie (MGTU im. N. E. Bauman)* [Science and education (Bauman MSTU)], 2015, no. 6, pp. 67–82. DOI: 10.7463/0615.0778604.
5. Karlov A. M., Kuflov A. F. Working off the methodology of numerical simulation of three-dimensional viscous flow in axially radial impeller os centrifugal compressor using ANSYS CFX. *Nauka i obrazovanie (MGTU im. N. E. Bauman)* [Science and education (Bauman MSTU)], 2012, no. 11, pp. 69–80. DOI: 10.7463/1112.0465832.
6. Gamburger D. M. *Chislennoye modelirovaniye techeniya vyazkogo gaza v centrobezhnoy kompressornoy stupeni: metodika i rezul'taty: avtoreferat dissertatsii kandidata tehnikeskikh nauk* [Numerical modeling of viscous gas flow in a centrifugal compressor stage: methodology and results: abstract of the dissertation PhD (Engineering)]. St. Petersburg, 2009. 16 p. (In Russian).
7. Belov I. A., Isaev S. A. *Modelirovaniye turbulentykh techeniy: uchebnoe posobie* [Modeling of turbulent flows: a tutorial]. St. Petersburg, Baltic State Technical University Publ., 2001. 108 p. (In Russian).

8. Korkodinov I. A. The review of set of  $k$ - $\varepsilon$  models for modeling turbulence. *Vestnik Permskogo natsional'nogo politehnicheskogo universiteta* [Bulletin of Perm National Polytechnic University], 2013, vol. 15, no. 2: Mechanical engineering, materials science, pp. 5–16 (In Russian).

9. Wilcox D. C. Reassessment of the scale determining equation for advanced turbulence models. *AIAA journal*, 1988, vol. 26, no. 11, pp. 1299–1310. DOI: 10.2514/3.10041.

10. Baranov P. A., Guvernyuk S. V., Zubin M. A., Isaev S. A., Usachov A. E. Application of various models of turbulence for calculation of incompressible internal flows. *Uchenye zapiski TSAGI* [TsAGI science journal], 2017, vol. 48, no. 1, pp. 26–36 (In Russian). DOI: 10.1615/TsAGISciJ.2017020750.

11. Levdanskiy A. E., Levdanskiy E. I., Fedarovich E. G., Golubev V. G., Sarsenbekuly D., Zhumadulaev D. K. Vortex mill. Patent KZ 34889, 2021 (In Russian).

12. Galerkin Yu. B., Hamburger D. M., Epifanov A. A. Analysis of flow in centrifugal compressor stages using computational fluid dynamics methods. *Kompressornaya tekhnika i pnevmatika* [Compressor technology and pneumatics], 2019, no. 3, pp. 22–32 (In Russian).

13. Seleznev K. P., Galerkin Yu. B. *Centrobezhnyye kompressory* [Centrifugal compressors]. St. Petersburg, Mashinostroyeniye Publ., 1982. 271 p. (In Russian).

14. Galerkin Yu. B. *Turbokompressory. Rabochiy process, raschet i proektirovaniye protochnoy chasti* [Turbochargers. Workflow, calculation and design of the flow path]. Moscow, Information Publishing Center Compressor and Chemical Engineering Publ., 2010. 762 p. (In Russian).

### Информация об авторах

**Федарович Евгений Геннадьевич** – аспирант кафедры процессов и аппаратов химических производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zhenya.fedorovich.1999@mail.ru

**Левданский Александр Эдуардович** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой процессов и аппаратов химических производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: alex\_levdansky@mail.ru

**Ковалева Анастасия Александровна** – аспирант кафедры процессов и аппаратов химических производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nastya.covaleva1969@mail.ru

**Нурмухамедов Хабибулла Сагдуллаевич** – профессор кафедры технологических машин и оборудования. Ташкентский химико-технологический институт (100011, г. Ташкент, ул. Навои, 32, Республика Узбекистан). E-mail: has-bek@mail.ru

### Information about the authors

**Fedarovich Evgeniy Gennad'yevich** – PhD student, the Department of Processes and Apparatus for Chemical Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zhenya.fedorovich.1999@mail.ru

**Levdanski Alexander Eduardovich** – DSc (Engineering), Professor, Head of the Department of Processes and Apparatus for Chemical Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alex\_levdansky@mail.ru

**Kovaleva Anastasiya Aleksandrovna** – PhD student, the Department of Processes and Apparatus for Chemical Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nastya.covaleva1969@mail.ru

**Nurmukhamedov Habibulla Sagdullayevich** – Professor, the Department of Technological Machines and Equipment. Tashkent Institute of Chemical Technology (32, Navoi str., 100011, Tashkent, Republic of Uzbekistan). E-mail: has-bek@mail.ru

Поступила 06.05.2024

УДК 678.046.3

**О. М. Касперович, А. В. Касперович, А. Ф. Петрушеня, А. Г. Любимов,  
Л. А. Ленартович, Д. И. Семёнова**

Белорусский государственный технологический университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ  
С ПОВЫШЕННОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ  
НА СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

В настоящей работе исследованы физико-механические и технологические характеристики полимерных композиционных материалов на основе линейного полиэтилена низкой плотности с различными дисперсными наполнителями, обладающими повышенной теплопроводностью, такими как оксид цинка, алюминиевая пудра, карбид кремния и нитрид бора, с целью дальнейших разработок в области повышения теплопроводности полимеров и создания полимерных композиционных материалов с заданным комплексом свойств. Были проанализированы результаты введения наполнителей в полимер в широком концентрационном диапазоне – от 5 до 60 мас. %. Также вследствие различного влияния наполнителей на свойства полимерной композиции был проведен эксперимент по совместному введению некоторых наполнителей. В ходе работы исследовались такие характеристики полимерных композиций, как прочность и относительное удлинение при разрыве, предел текучести при растяжении, модуль упругости при растяжении, а также оценивались твердость по Шору, плотность и показатель текучести расплава, поскольку он является важным показателем перерабатываемости разработанных композиций. В ходе исследований была определена оптимальная концентрация каждого типа наполнителя, а также оценена возможность создания высоконаполненных композиций на основе термопластов с целью создания оптимальных условий для максимального теплопереноса.

**Ключевые слова:** полимерная композиция, теплопроводность, термопластичная матрица, дисперсный наполнитель, перерабатываемость.

**Для цитирования:** Касперович О. М., Касперович А. В., Петрушеня А. Ф., Любимов А. Г., Ленартович Л. А., Семёнова Д. И. Исследование влияния дисперсных наполнителей с повышенной теплопроводностью на свойства термопластичных полимеров // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283) С. 59–64.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-8.

**V. M. Kasperovich, A. V. Kasperovich, A. F. Petrushenya, A. G. Liubimau,  
L. A. Lenartovich, D. I. Semenova**

Belarusian State Technological University

**INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF DISPERSED FILLERS  
WITH INCREASED THERMAL CONDUCTIVITY  
ON THE PROPERTIES OF THERMOPLASTIC POLYMERS**

In the present work the physico-mechanical and technological characteristics of polymer composite materials based on linear low-density polyethylene with various dispersed fillers with increased thermal conductivity, such as zinc oxide, aluminium powder, silicon carbide and boron nitride, have been investigated for the purpose of further developments in the field of increasing the thermal conductivity of polymers and creating polymer composites with a given complex of properties. The results of introduction of fillers into the polymer in a wide concentration range from 5 to 60 wt. % were analysed. Also due to the different influence of fillers on the properties of polymer composition, an experiment on the joint introduction of some fillers was carried out. In the course of work such characteristics of polymer compositions as strength and relative elongation at break, tensile yield strength, tensile modulus of elasticity, as well as Shore hardness, density and melt flow index were investigated, as it is an important indicator of recyclability of developed compositions. In the course of the research, the optimum concentration of each type of filler was determined and the possibility of creating highly filled compositions based on thermoplastics was evaluated in order to create optimal conditions for maximum heat transfer.

**Keywords:** polymer composition, thermal conductivity, thermoplastic matrix, dispersed filler, recyclability.

**For citation:** Kasperovich V. M., Kasperovich A. V., Petrushenya A. F., Liubimau A. G., Lenartovich L. A., Semenova D. I. Investigation of the influence of dispersed fillers with increased thermal conductivity on the properties of thermoplastic polymers. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 2 (283), pp. 59–64 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-8.



**Введение.** Полимеры широко используются в промышленности и в повседневной жизни из-за их высокой технологичности, малого веса и низкой стоимости, однако большинство полимеров являются теплоизоляторами и имеют теплопроводность от 0,1 до 0,5 Вт/(м · К) [1].

Проблема отвода тепла, выделяющегося при работе полупроводниковых приборов и устройств (например, микросхем, компонентов компьютерной техники и светодиодных источников света), в последние годы становится доминирующей. Низкая теплопроводность может привести к сильным локальным перегревам материала в экстремальных условиях эксплуатации и, как следствие, к его разрушению.

Повышение коэффициентов теплопроводности и температуропроводности полимерных материалов возможно за счет модификации свойств базовых полимеров путем введения микро-, субмикро- или наноразмерных наполнителей с высокой теплопроводностью [2, 3]. При этом следует учесть, что теплопроводящие полимеры дешевле, легче и технологичнее металлических конструкций, они устойчивы к агрессивным средам, обладают низкой электропроводностью, что имеет определяющее значение в некоторых применениях.

Среди дисперсных наполнителей с повышенной теплопроводностью наиболее распространенными являются металлические частицы, наполнители на основе углерода, а также керамика, в частности частицы оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ), карбида кремния (SiC) и гексагонального нитрида бора (BN) [4, 5].

Применение наполнителей в виде различных углеродосодержащих материалов позволяет получить материалы с высокой тепло- и электропроводностью. С другой стороны, наполнение полимерных матриц порошками нитридов, карбидов или оксидов металлов с высоким коэффициентом теплопроводности (BN, SiC, ZnO и  $SiO_2$ ) обеспечивает хорошие диэлектрические свойства наряду с высокой теплопроводностью [6].

Среди различных типов керамических наполнителей для полимеров, изучаемых в настоящее время, BN занимает одно из первых мест [7–9]. При этом электроизоляционные характеристики при добавлении частиц BN к полимерам существенно не изменяются.

Применение таких теплопроводящих дисперсных наполнителей позволяет отказаться от использования металлов при изготовлении теплоотводящих элементов конструкций. Замена дорогостоящих металлов теплопроводящими полимерными композициями дает возможность значительно снизить себестоимость полупроводниковых приборов и устройств и сократить импорт теплопроводящих полимерных материалов.

**Основная часть.** Цель работы – оценить влияние наполнителей, воздействующих на теплопроводность полимерной матрицы, на физико-механические и

технологические свойства композиций и определить концентрационный диапазон их введения.

В качестве объектов исследования были использованы смеси на основе полиэтилена марки M3204RUP, который представляет собой линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), доступный в форме порошка, наполненные гексагональным нитридом бора (BN) с массовой долей BN не менее 98,0%, прошедшим через сито со стороной ячейки в свету 100 мкм по ДСТУ ISO 3310-1:2007 не менее 90%; карбидом кремния (SiC) марки 63C F2000 с размером частиц 0,9–1,5 мкм; алюминиевой пудрой марки ПАП-2 с размером частиц 20–30 мкм и насыпной плотностью 0,15–0,3 г/см<sup>3</sup>, а также оксидом цинка (ZnO) с размером частиц 21–23 нм.

В работе изучена возможность введения наполнителя в достаточно большом процентном соотношении. Известно, что процесс теплопереноса может быть достигнут при высоких степенях наполнения, поскольку при низких концентрациях вероятность контакта между частицами мала, с увеличением она монотонно повышается, образуя в системе непрерывные пространственные цепочки, по которым и осуществляется перенос тепла.

Предполагая возможные технологические сложности, связанные со значительным увеличением вязкости и абразивным износом оборудования, было принято решение применить технологию прессования для получения экспериментальных образцов.

Получение смеси проводилось по авторской методике. Подготовленную навеску из полимера и наполнителя высушивали, перетирали вручную в ступке в течение 10–15 мин и «спекали» с помощью вискозиметра, продавливая через стандартный капилляр с внутренним диаметром ( $2,095 \pm 0,005$ ) мм при температуре обогреваемого цилиндра 180–190°C с последующим механическим нарезанием экструдата на гранулы. Полученные гранулы загружали в формообразующую конструкцию для прессования.

Таким образом были приготовлены композиции с содержанием наполнителей от 5 до 60 мас. %.

Испытания на одноосное растяжение проводили в соответствии с ГОСТ 11262 [10] на тензометре Instron серии 2020 при температуре ( $23 \pm 2$ )°C при скорости раздвижения зажимов 100 мм/мин. Твердость по Шору определялась в соответствии с ГОСТ 24621 [11] по шкале D. Определение плотности композиций производилось методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 15139 [12]. Измерение показателя текучести расплава (ПТР) осуществляется в соответствии с ГОСТ 11645 [13] при температуре 230°C и массе груза 1,25 кг на капилляре длиной 8 мм с внутренним диаметром 2,095 мм. Расчет усадки вели в соответствии с ГОСТ 18616 [14].

Исследовано влияние массового содержания алюминиевой пудры, оксида цинка, нитрида бора и карбида кремния на прочностные, деформационные

и технологические характеристики композиционных материалов.

На основе полученных данных можно сделать следующие выводы: композиции на основе линейного полиэтилена и алюминиевой пудры обладают удовлетворительными прочностными свойствами при небольшом содержании наполнителя (до 10–20 мас. %) по сравнению с образцами на основе чистого полимера. При этом деформационные характеристики монотонно снижаются при увеличении содержания наполнителя.

Для композиций, полученных путем добавления наночастиц оксида цинка в ЛПЭНП, наблюдается улучшение деформационных свойств при содержании наполнителя в количестве до 15 мас. % (рис. 1) и улучшение прочностных характеристик при больших концентрациях наполнителя (до 40 мас. %). Прочность при разрыве возрастает с 10,5 до 15 МПа (рис. 2).

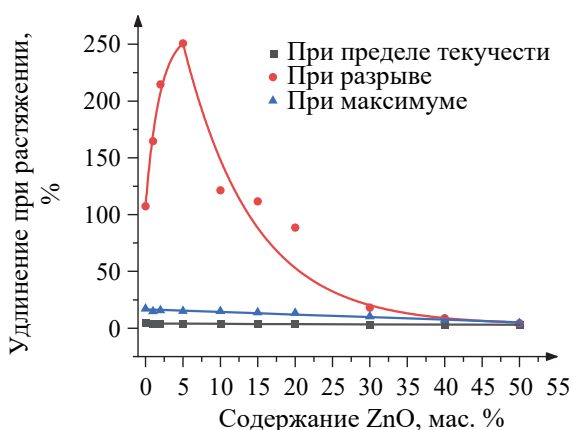


Рис. 1. Деформационные характеристики композиций с разным содержанием оксида цинка

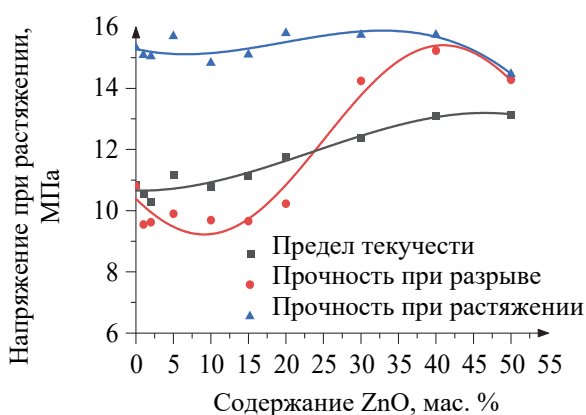


Рис. 2. Прочностные характеристики композиций с разным содержанием оксида цинка

Также при увеличении содержания наночастиц оксида цинка наблюдается устойчивый рост твердости композиций, которая достигает своего максимального значения при концентрации наполнителя 50 мас. %.

Увеличение содержания алюминиевой пудры практически не оказывает влияния на твердость композиций, приводя к незначительному ее увеличению при концентрациях алюминиевой пудры до 20 мас. % и несущественно снижая ее при больших концентрациях.

В то же время введение и алюминиевой пудры, и оксида цинка приводит к увеличению модуля упругости при растяжении практически в два раза, как показано на рис. 3.

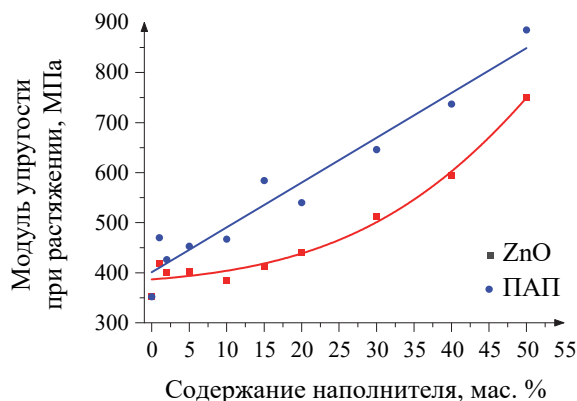


Рис. 3. Зависимость модуля упругости при растяжении от массового содержания алюминиевой пудры и оксида цинка в композициях

Для обоих наполнителей наблюдается увеличение плотности и пористости композиций при повышении их содержания. Для наночастиц оксида цинка показания пористости оказываются больше, чем для частиц алюминиевой пудры. Это подтверждает предположение, выдвинутое в работе [15], о том, что межфазное взаимодействие между оксидом цинка и полиолефинами очень слабое.

Усадка композиций с оксидом цинка практически при любых концентрациях наполнителя имела повышенное значение по сравнению с усадкой чистого ЛПЭНП, что также косвенно может свидетельствовать о снижении межмолекулярного взаимодействия в композиции.

Усадка композиций с алюминиевой пудрой при наполнении до 10–15 мас. % увеличивается, а при дальнейшем увеличении содержания наполнителя – уменьшается.

Показатель текучести расплава монотонно снижается при введении обоих наполнителей. При этом снижение ПТР было более выражено для композиций с алюминиевой пудрой (до 0,3 г/10 мин при 50%-ном наполнении). Для оксида цинка значения ПТР сохранялись на уровне 2–3 г/10 мин даже при степени наполнения 50 мас. %.

Таким образом установлено, что увеличение содержания алюминиевой пудры в качестве наполнителя в композициях на основе ЛПЭНП приводит к снижению таких физико-механических свойств композиций, как прочность при разрыве,

предел текучести, относительное удлинение при растяжении, что можно объяснить плохим распределением частиц в полимерной матрице, недостаточной смачиваемостью их полимером, формированием дефектных граничных слоев, увеличением вероятности контакта частиц наполнителя друг с другом, а в предельном случае – агломерацией частиц, приводящей к снижению прочностных характеристик.

Для композиций, наполненных оксидом цинка, отмечалось «пластифицирующее» воздействие наполнителя при введении в малых количествах (до 5 мас. %), когда наблюдается значительное увеличение относительного удлинения при разрыве (с 110 до 250%). Также при больших степенях наполнения (до 40%) прослеживается монотонный рост прочностных показателей и модуля упругости.

Наиболее перспективными с точки зрения теплопроводящих свойств являются нитрид бора и карбид кремния. Теплопроводность нитрида бора достигает 1700–2000 Вт/(м · К), в то время как электропроводность композиционного материала остается минимальной.

Было изучено влияние нитрида бора и карбида кремния на физико-механические и технологические характеристики полиэтиленовых композиций. В ходе исследований были получены следующие результаты.

Введение нитрида бора приводит к закономерному изменению деформационно-прочностных свойств. Так, при введении до 10 мас. % нитрида бора происходит упрочнение композиции, прочность при разрыве возрастает на 38%, одновременно увеличивается модуль упругости на 36%, однако при этом происходит резкое уменьшение деформационных характеристик, относительное удлинение снижается с 506,7 до 17,7%.

При дальнейшем увеличении содержания наполнителя происходит потеря эластичности композиции, относительное удлинение снижается до 2,9%, но при этом значительно возрастает модуль упругости – до 780 МПа.

Введение карбида кремния, напротив, не так резко влияет на деформационные свойства композиции (введение 5 мас. % карбида кремния уменьшает относительное удлинение лишь до 121,4%), однако при этом происходит уменьшение прочности при разрыве, в то время как у нитрида бора наблюдалось увеличение этого показателя на 38%. Модуль упругости практически сохраняет свои значения при 5%-ном введении карбида кремния, в то время как при введении нитрида бора происходит значительное увеличение этого показателя.

Таким образом, нитрид бора и карбид кремния оказывают различное влияние на полимерную

матрицу, и каждый из них формирует определенный комплекс деформационно-прочностных свойств.

Поскольку для изменения теплопроводящих свойств композиции, как известно из литературных источников, требуется введение значительного количества наполнителя, нами была изготовлена композиция с содержанием карбида кремния 60 мас. %. При этом наблюдалось увеличение прочности при разрыве и значительный, практически в 4 раза, рост модуля упругости, значение которого составило 1790 МПа. Но при этом следует отметить, что относительное удлинение при разрыве составило всего 1,4%, в то время как при введении 60 мас. % нитрида бора измерить деформационно-прочностные свойства не представлялось возможным, поскольку наполнитель недостаточно смачивался полимерной матрицей и образец получался рыхлым.

Карбид кремния лучше нитрида бора распределяется в полимерной матрице и способствует ее кристаллизации, о чем свидетельствует сохранение значительной прочности при растяжении, увеличение предела текучести. Нагрузка при этом равномерно распределяется в объеме изделия и не создает напряженного состояния в полимере.

Поскольку исследуемые наполнители имеют различное влияние на полимерную матрицу, был проведен эксперимент по их совместному введению. При различных соотношениях наполнителей наблюдалось преимущественное влияние того или иного компонента на деформационно-прочностные свойства. В целом совместное применение наполнителей не привело к значительному изменению свойств. Нитрид бора позволяет скомпенсировать уменьшение прочности при разрыве композиций с карбидом кремния, и совместное использование наполнителей повысило прочность при разрыве, а также привело к повышению модуля упругости.

Интересный результат был получен при введении нитрида бора в количестве 10 мас. % в композицию, содержащую 30 мас. % алюминиевой пудры. При незначительном снижении прочностных характеристик модуль упругости вырос с 646 до 1312 МПа.

Таким образом, нитрид бора можно вводить в композиции с другими дисперсными наполнителями для повышения прочности при разрыве и модуля упругости при растяжении.

**Заключение.** Введение всех типов наполнителей приводило к снижению показателя текучести расплава, однако даже при максимальных концентрациях наполнителя ПТР оставался достаточным для переработки этих композиций стандартными методами.

### Список литературы

1. Enhancement of conductivity by diameter control of polyimide-based electrospun carbon nanofibers / N. T. Xuyen [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. 2007. Vol. 111. P. 11 350–11 353.
2. Factors affecting thermal conductivities of the polymers and polymer composites: a review / Y. Guo [et al.] // *Compos. Sci. Technol.* 2020. Vol. 193. Article 108134.
3. Wang Z.-C., Aldinger F., Riedel R. Novel silicon-boron-carbon-nitrogen materials thermally stable up to 2200°C // *Journal of the American Ceramic Society*. 2001. Vol. 84, no. 10. P. 2179–2183.
4. Han Z., Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: a review // *Prog. Polym. Sci.* 2011. Vol. 36. P. 914–944.
5. Development of stable boron nitride nanotube and hexagonal boron nitride dispersions for electrophoretic deposition / B. J. Mapleback [et al.] // *Langmuir*. 2020. Vol. 36. P. 3425–3438.
6. Design and characteristics of a newly developed cavity-up plastic and ceramic laminated thin BGA package / H. Asai [et al.] // *IEEE Trans. Adv. Packag.* 1999. Vol. 22. P. 460–467.
7. Exfoliated hexagonal boron nitride-based polymer nanocomposite with enhanced thermal conductivity for electronic encapsulation / Z. Lin [et al.] // *Compos. Sci. Technol.* 2014. Vol. 90. P. 123–128.
8. Enhanced thermal-mechanical properties of polymer composites with hybrid boron nitride nanofillers / H. Yan [et al.] // *Appl. Phys. A*. 2014. Vol. 114. P. 331–337.
9. Wang X., Wu P. Preparation of highly thermally conductive polymer composite at low filler content via a self-assembly process between polystyrene microspheres and boron nitride nanosheets // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9. P. 19 934–19 944.
10. Пластмассы. Метод испытания на растяжение: ГОСТ 11262–2017. М.: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2018. 24 с.
11. Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (твердость по Шору): ГОСТ 24621–2015. М.: Стандартиформ, 2016. 11 с.
12. Пластмассы. Метод определения плотности (объемной массы): ГОСТ 15139–69. М.: Издательство стандартов, 1988. 18 с.
13. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов: ГОСТ 11645–73. М.: Издательство стандартов, 1994. 12 с.
14. Пластмассы. Метод определения усадки: ГОСТ 18616–80. М.: Издательство стандартов, 1980. 10 с.
15. Polyolefin/ZnO composites prepared by melt processing / A. Anžlovar [et al.] // *Molecules*. 2019. Vol. 24 (13). Article 2432.

### References

1. Xuyen N. T., Ra E. J., Geng H.-Z., Kim K. K., An K. H., Lee Y. H. Enhancement of conductivity by diameter control of polyimide-based electrospun carbon nanofibers. *J. Phys. Chem. B*, 2007, vol. 111, pp. 11 350–11 353.
2. Guo Y., Ruan K., Shi X., Yang X., Gu J. Factors affecting thermal conductivities of the polymers and polymer composites: a review. *Compos. Sci. Technol.*, 2020, vol. 193, article 108134.
3. Wang Z.-C., Aldinger F., Riedel R. Novel silicon-boron-carbon-nitrogen materials thermally stable up to 2200°C. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, vol. 84, no. 10, pp. 2179–2183.
4. Han Z., Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: a review. *Prog. Polym. Sci.*, 2011, vol. 36, pp. 914–944.
5. Mapleback B. J., Brack N., Thomson L., Spencer M. J. S., Osborne D. A., Doshi S., Thostenson E. T., Rider A. N. Development of stable boron nitride nanotube and hexagonal boron nitride dispersions for electrophoretic deposition. *Langmuir*, 2020, vol. 36, pp. 3425–3438.
6. Asai H., Yano K., Iyogi K., Iwase N., Fujiwara T. Design and characteristics of a newly developed cavity-up plastic and ceramic laminated thin BGA package. *IEEE Trans. Adv. Packag.*, 1999, vol. 22, pp. 460–467.
7. Lin Z., Mcnamara A., Liu Y., Moon K., Wong C. P. Exfoliated hexagonal boron nitride-based polymer nanocomposite with enhanced thermal conductivity for electronic encapsulation. *Compos. Sci. Technol.*, 2014, vol. 90, pp. 123–128.
8. Yan H., Tang Y., Su J., Yang X. Enhanced thermal-mechanical properties of polymer composites with hybrid boron nitride nanofillers. *Appl. Phys. A*, 2014, vol. 114, pp. 331–337.
9. Wang X., Wu P. Preparation of highly thermally conductive polymer composite at low filler content via a self-assembly process between polystyrene microspheres and boron nitride nanosheets. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, pp. 19 934–19 944.

10. GOST 11262–2017. Plastics. Determination of tensile properties. Moscow, Interstate council for standardization, metrology and certification Publ., 2018. 24 p. (In Russian).

11. GOST 24621–2015. Plastics and ebonite. Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness). Moscow, Standartinform Publ., 2016. 11 p. (In Russian).

12. GOST 15139–69. Plastics. Methods for the determination of density (mass density). Moscow, Publishing house of standards Publ., 1988. 14 p. (In Russian).

13. GOST 11645–73. Plastics. Determination of flow index of thermoplastics melt by extrusion plastometer. Moscow, Publishing house of standards Publ., 1994. 12 p. (In Russian).

14. GOST 18616–80. Plastics. Method of determination of shrinkage. Moscow, Publishing house of standards Publ., 1980. 10 p. (In Russian).

15. Anžlovar A., Primožič M., Švab I., Leitgeb M., Knez Ž., Žagar E. Polyolefin/ZnO composites prepared by melt processing. *Molecules*, 2019, vol. 24 (13), article 2432.

### Информация об авторах

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

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

**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: petraf@belstu.by

**Любимов Александр Геннадьевич** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lubimov@belstu.by

**Ленартович Лилия Алексеевна** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lenartovich@belstu.by

**Семёнова Дарья Ивановна** – магистрант кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dashenka.semenova.02@gmail.com

### Information about the authors

**Kasperovich Volha Michailovna** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kasperovichvolha@yandex.by

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

**Petrushenya Alexander Fedorovich** – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., Minsk, 220006, Republic of Belarus). E-mail: petraf@belstu.by

**Liubimau Aleksandr Gennadievich** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., Minsk, 220006, Republic of Belarus). E-mail: lubimov@belstu.by

**Lenartovich Liliya Alekseevna** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lenartovich@belstu.by

**Semenova Dar'ya Ivanovna** – Master's degree student, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dashenka.semenova.02@gmail.com

Поступила 02.07.2024

УДК 678.7-036

**Л. А. Ленартович, Н. Р. Прокопчук, О. М. Касперович,  
А. Ф. Петрушеня, А. Г. Любимов**

Белорусский государственный технологический университет

### **ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ (ОБЗОР)**

Введение в полимерную матрицу дисперсных веществ органической или неорганической природы осуществляется с целью улучшения физико-химических, механических, термических, электрических, трибологических свойств. В настоящее время возрастает интерес к композициям, обладающим бактерицидными, огнестойкими, теплопроводящими, антифрикционными свойствами. Одним из перспективных направлений является разработка многофункциональных композиций, обеспечивающих одновременно повышение нескольких важных эксплуатационных характеристик при сохранении физико-механических свойств. Использование соединений металлов в полимерных матрицах может приводить к значительному повышению всех описанных характеристик. Целью данной работы является анализ влияния наноксидов металлов на свойства полимерных материалов. Наночастицы оксидов металлов имеют большие поверхностные заряды, которые связывают поверхность с полярными полимерами посредством электростатических взаимодействий. Они могут формировать одинарные связи металл – кислород с функциональными гидроксильными и карбоксильными группами в полимере, одинарные координационные связи металл – азот с функциональными группами на основе азота или водородные связи, таким образом оказывая влияние на весь комплекс свойств полимера. Наночастицы благодаря своим размерам могут выступать в роли зародышей кристаллообразования, таким образом влияя на количество образующихся кристаллов и их размер, а кристаллическое строение полимеров непосредственно связано с прочностью, т. е. способностью противостоять разрушению под действием нагрузки. Использование нанодобавок позволяет придать материалам антибактериальные свойства, а именно эффективную антибактериальную активность как против грамположительных, так и против грамотрицательных бактерий, повысить устойчивость композиций к горению и придать им фотокаталитическую активность.

**Ключевые слова:** полимер, оксид цинка, диоксид титана, наночастицы, полиэтилентерефталат.

**Для цитирования:** Ленартович Л. А., Прокопчук Н. Р., Касперович О. М., Петрушеня А. Ф., Любимов А. Г. Влияние наночастиц оксидов металлов на свойства полимерных материалов (обзор) // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 65–76.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-9.

**L. A. Lenartovich, N. R. Prokopchuk, V. M. Kasperovich,  
A. F. Petrushenya, A. G. Liubimau**

Belarusian State Technological University

### **EFFECT OF METAL OXIDE NANOPARTICLES ON POLYMER MATERIAL PROPERTIES (REVIEW)**

The introduction of dispersed substances of organic or inorganic nature into the polymer matrix is carried out with the aim of changing the physicochemical, mechanical, thermal, electrical and tribological properties. Currently, there is increasing interest in compositions with bactericidal, fire-resistant, and heat-conducting properties. One of the promising directions is the development of multifunctional compositions that simultaneously provide an increase in several important performance characteristics while maintaining physical and mechanical properties. The use of metal compounds in polymer matrices can lead to a significant increase in the described characteristics. The purpose of this work is to analyze the influence of metal nanooxides on various properties of polymer materials. Metal oxide nanoparticles have large surface charges that bind the surface to polymers through electrostatic interactions. They can also form metal-oxygen single bonds with alcohol functional groups in the polymer, metal-nitrogen single coordination bonds with nitrogen-based functional groups, or hydrogen bonds, thereby influencing the entire range of properties of the polymer. Due to their size, nanoparticles can act as nuclei for crystal formation, thus influencing the number of crystals formed and their size. And the crystalline structure of polymers is directly related to strength, i.e. ability to resist destruction under load. The use of nanoadditives makes it possible to impart antibacterial properties, increase the resistance to combustion and impart photocatalytic activity.

**Keywords:** polymer, zinc oxide, titanium dioxide, nanoparticles, polyethylene terephthalate.

**For citation:** Lenartovich L. A., Prokopchuk N. R., Kasperovich O. M., Petrushenya A. F., Liubimau A. G. Effect of metal oxide nanoparticles on polymer material properties (review). *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 2 (283), pp. 65–76 (In Russian). DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-9.

**Введение.** Одной из важнейших областей применения полиэтилентерефталата (ПЭТ) является изготовление волокон и тканей на их основе. Ассортимент используемых в промышленных масштабах синтетических волокон достаточно узок, что накладывает определенные ограничения на спектр свойств материалов и композитов на их основе. Создание новых волокнообразующих полимеров – высокочрезвычайно затратный комплекс мероприятий, целесообразный лишь для решения специальных задач особой важности. Наиболее рациональным путем расширения спектра свойств волокон и материалов на их основе, а также качественного улучшения их характеристик является модифицирование волокнистых материалов. Трудность решения этой задачи определяется особенностями структуры синтетических волокон (высокой степенью ориентации и плотностью упаковки макромолекул в надмолекулярных образованиях, отсутствием пористости, низкой химической активностью и др.). В настоящее время благодаря успешному развитию нанотехнологий открылась возможность реализации не только поверхностного, но и объемного модифицирования синтетических волокон с использованием наноразмерных материалов, в частности наночастиц углеродных нанотрубок, фуллеренов, металлов (серебро, медь, железо, марганец, никель), их производных ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ) и других соединений ( $\text{SiO}_2$ , природные минералы, например магнетит, трепел, шунгит, доломит и др.) [1–6].

До сих пор преобладающим способом модификации синтетических текстильных материалов остается сорбция их поверхностью наночастиц из соответствующих суспензий, например модифицирование ПЭТ волокон бактерицидами по механизму крейзообразования или когда волокна вытягивают в контакте с модифицирующим коллоидным раствором. Разрабатываются также способы объемного модифицирования волокон, основанные на введении в расплав или раствор готового волокнообразующего полимера наноматериалов перед стадией формирования нитей [7]. Однако для полной реализации возможностей наномодифицирования необходимо, чтобы наночастицы были распределены не на поверхности волокон, а во всем их объеме, причем максимально равномерно. Этого можно добиться только вводя наноразмерные материалы на стадии синтеза полимера, когда молекулы мономера последовательно выстраиваются в макромолекулярные цепочки вместе с наночастицами.

**Основная часть.** В последние два десятилетия во всем мире быстрыми темпами развиваются технологии направленного получения и использования наночастиц (НЧ) преимущественно металлов [8–11].

Сегодня наиболее изучены возможности использования НЧ металлов в промышленности: при создании новых катализаторов для нужд нефтехимической промышленности (среди них наиболее перспективны НЧ марганца, алюминия, титана), для создания нового поколения сенсорной и конструкционной керамики, сорбентов (НЧ алюминия), при производстве прозрачных проводящих покрытий (НЧ серебра) [8–10]. Главным наноксидом продолжает оставаться оксид титана ( $\text{TiO}_2$ ). Здания со стенами, покрытыми оксидом титана, обладают свойствами очищения (так называемый «эффект лотоса» – эффект крайне низкой смачиваемости поверхности) [12]. Популярными материалами также являются оксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ) и оксид цинка ( $\text{ZnO}$ ). Последний широко используется в промышленности при нанесении композиционных покрытий с применением кластерных нанодiamondов детонационного синтеза. Можно выделить 4 основные группы приложения НЧ: биоцидные, каталитические, электрические и магнитные свойства.

Использование наночастиц соединений металлов в качестве наполнителей к полимерам позволяет значительно изменять их физико-химические свойства и получать новые материалы с высокими эксплуатационными характеристиками. Перспективно направление применения таких добавок в качестве замедлителей горения полимерных материалов. Проблема производства изделий пониженной горючести является глобальной и обусловила одно из самых актуальных в настоящее время направлений химической и текстильной отраслей промышленности [13].

Текстильные материалы на основе ПЭТ волокон широко применяются во многих отраслях промышленности, сельском хозяйстве и быту. Связано это с уникальными свойствами полиэфирных волокон: помимо высоких технических характеристик (однородность по толщине, высокая прочность, химическая стойкость, устойчивость к многократным деформациям, истиранию) изделия из них характеризуются хорошими воздухопроницаемостью, гигиеничностью и гипоаллергенностью. Почти единственный недостаток изделий из полиэфирных волокон – их высокая горючесть [14]. Достаточно эффективными методами огнезащиты синтетических волокнообразующих полимеров являются: внесение замедлителей горения в

расплав полимера, модификация химического состава монозвеньев и поверхностная обработка волокон на стадии их получения [15–18]. Вместе с тем введение замедлителей горения в реакционную смесь на стадии получения полимера или в его расплав приводит к ухудшению физико-механических и волокнообразующих свойств полимерного материала, а поверхностная пропитка замедлителями горения неустойчива к водным обработкам из-за химической инертности полиэфирного материала и бездефектности поверхности его волокон. Поэтому проблема создания волоконной продукции пониженной горючести в сочетании с высокими физико-механическими показателями является актуальной.

Неорганические соединения металлов с частицами макроразмера активно используются в качестве антипиренов, однако имеют существенный недостаток. Для достижения заданных характеристик необходимо введение более 40 мас. % добавки, что значительно ухудшает эксплуатационные свойства конечного материала и изделия на его основе. Преимущество соединений металлов с частицами наноразмера заключается в их высокой дисперсности (средний размер не превышает 100 нм), которая изменяет межфазное взаимодействие «полимер – наполнитель», позволяет равномерно распределять наполнитель в матрице полимера, а главное, значительно снизить его концентрацию для достижения заданных характеристик. Ранее нами [19] научно обоснована и экспериментально подтверждена возможность существенного упрочнения лабораторных ПЭТ мононитей, модифицированных 0,015 мас. % углеродными нанотрубками, введенными в полимер на стадии его синтеза.

В литературных источниках имеются сведения о снижении горючести полимеров с помощью наночастиц  $TiO_2$  и  $ZnO$ , в частности полипропилена [20]. При этом предполагается, что наночастицы оксидов металлов, введенные в полипропилен в количестве 5 мас. %, подавляют процессы дымообразования за счет образования коксового остатка, влияют на формирование защитной пленки, изолирующей полимер от пламени и кислорода.

В работе [21] показано, что шерстяные и шелковые ткани, обработанные суспензией  $TiO_2$  с концентрацией от 0,5 до 10 г/л в сочетании с обычными антипиренами, проявляют замедление горения. Согласно статье [22], частицы  $TiO_2$  способствуют формированию физического теплоизоляционного барьера, уменьшающего передачу тепла и кислорода между пламенем и волокнами и тем самым снижающего скорость горения. Тепловые свойства текстильных материалов с покрытием  $TiO_2$  исследовали с помощью метода термогравиметрии в атмосфере азота и воздуха [22]. Авторами установлено, что повышенная концен-

трация  $TiO_2$  в покрытии увеличивает термическую стабильность текстильных волокон, что проявляется в повышении температуры разложения и снижении скорости разложения.

Авторами [23] было изучено влияние введения наночастиц  $TiO_2$  и  $ZnO$ , а также их комбинаций на физические, термические, механические и антибактериальные свойства тонкой пленки из смеси ПЭТ и полибутиленсукцината (ПБС). Установлено, что добавление  $TiO_2$  и  $ZnO$  не приводит к значительному увеличению прочности при разрыве, модуля Юнга и относительного удлинения при разрыве, однако ведет к повышению термостабильности смесей ПЭТ/ПБС.

Различные типы нанодобавок используются в качестве антипиренов для текстильных изделий для повышения огнестойкости и минимизации риска возгорания. Применение наночастиц  $MgO$  приводит к значительному повышению огнезащитных свойств. Поэтому  $MgO$  может использоваться для улучшения огнестойкости полимерных волокон [24].

Огнестойкие свойства волокон определялись с помощью предельного кислородного индекса, а также испытаний на вертикальное горение и образование дыма. Результаты показали, что использование  $TiO_2$  увеличивало значение предельного кислородного индекса. Кроме того, покрытие ПЭТ наночастицами  $TiO_2$  значительно ингибировало выделение дыма в течение всего процесса горения, а также плотность дыма обработанных волокон была намного ниже, чем у исходных. Превосходный эффект подавления дыма объясняется образованием вспучивающегося углеродного слоя на поверхности волокон во время горения, который образует физический защитный барьер [25]. В работе также показано, что в результате нанесения  $TiO_2$  на текстильные подложки (в частности – ПЭТ) могут проявляться такие свойства покрытий, как фотокаталитическая самоочистка, антимикробная активность, защита от ультрафиолета, гидрофобность, термическая стабильность, огнестойкость и электропроводность.

В статье [26] установлено комплексное положительное влияние наночастиц  $TiO_2$  на свойства ПЭТ: замедление горения и упрочнение мононитей. Предложен возможный механизм замедления горения и упрочнения, согласно которому наночастицы  $TiO_2$ , усиливая межмолекулярные взаимодействия в ПЭТ, повышают энергии активации процессов термоокислительной, механодеструкции и горения. Одновременное замедление горения и упрочнение ПЭТ наночастицами  $TiO_2$ , введенными в сверхмалых количествах до 0,015 мас. %, практически важно, так как позволяет улучшить эксплуатационные свойства ПЭТ нитей без существенного увеличения их стоимости.



Еще одним вариантом использования наноксидов металлов является получение эффективных и стабильных фотокаталитических покрытий, пригодных для использования в проточных водоочистных системах.

Использование диоксида титана, нанесенного на поверхность ПЭТ листов, в качестве поверхностного слоя может использоваться для очистки воды [27]. Учеными установлено, что переработанные пластиковые бутылки из-под минеральной воды могут быть эффективно использованы в качестве подложек для создания структурированных фотореакторов с пленками  $\text{TiO}_2$ /ПЭТ. Технология, используемая для иммобилизации  $\text{TiO}_2$  на ПЭТ-листе, обеспечивала однородное покрытие и стабильность даже после повторного использования в течение 5 последовательных циклов. Применение фотокаталитических тонких пленок диоксида титана [28], нанесенных на поверхность ПЭТ и фотосенсибилизированных натуральным и безопасным куркумином (куркума), позволило усилить фотокаталитическую деградацию стойких загрязняющих веществ.

Важное значение в производстве тканей имеет придание им специальных свойств, таких как гидрофобность, устойчивость к сминанию, хорошая окрашиваемость, устойчивость к действию воды и других растворителей [29]. В работе исследовали свойства ПЭТ ткани, обработанной коллоидным раствором  $\text{TiO}_2$ , в результате чего ткань стала супергидрофобной, самоочищающейся, проявляющей свойства фотокаталитического разложения красителей.

Известно применение оксидов металлов для изменения электрических свойств тканей. Так, в работе [30] на поверхность ПЭТ ткани было нанесено покрытие, состоящее из нанокompозита полианилин/ $\text{TiO}_2$ . Присутствие наночастиц  $\text{TiO}_2$  существенно повлияло на диэлектрические свойства (диэлектрическую проницаемость и проводимость по переменному току) ПЭТ тканей с покрытием полианилин/ $\text{TiO}_2$ . Ткани из ПЭТ, покрытые нанокompозитом, показали на два порядка более высокую проводимость в измеряемой частотной области по сравнению с тканью из ПЭТ, покрытой только полианилином.

Установлено [31], что предварительно обработанный додецилтриметоксисиланом диоксид титана равномерно распределяется на поверхности ПЭТ волокон. Слой гидрофобных наночастиц находится не только на внешней поверхности, но и в канавках волокон, которые имеют микро- и наношероховатости. Модифицированная ткань обладает превосходной прочностью и способна противостоять внешним повреждениям, таким как истирание, стирка, химическая эрозия и ультрафиолетовое облучение. Более того, несмотря на серьезные физические или химические

повреждения, модифицированная ткань может восстановить свои гидрофобные свойства. Эта уникальная способность к самовосстановлению может значительно продлить срок службы супергидрофобного полиэфинового волокна.

Авторами [32] показано, что обработка текстильных материалов наночастицами  $\text{TiO}_2$  относительно проста, но недостаточная эффективность связывания между некоторыми волокнами и наночастицами  $\text{TiO}_2$  создает проблему, касающуюся стабильности и долговечности нанокompозитных систем во время их эксплуатации. В этой статье рассматриваются некоторые последние достижения в отделке различных текстильных материалов наночастицами  $\text{TiO}_2$ . На данный момент предлагается несколько химических и физико-химических методов функционализации волокон из полиамида и полиэтилентерефталата. Обработка тканей различными формами плазмы рассматривается как один из методов поверхностной модификации волокон, которая, однако, ограничивается тонким слоем на поверхности волокна, оставляя неизменными объемные свойства. Помимо химических изменений, плазменная обработка вызывает морфологические изменения, в результате чего повышается площадь поверхности и шероховатость.

В работе [33] изучено влияние диоксида титана на физико-механические свойства композита на основе джутового волокна и эпоксидной смолы. Установлено, что максимальное увеличение прочности на разрыв и изгиб составляет 30,79 и 38,44% для композита с наполнителем  $\text{TiO}_2$  (2 мас. %) по сравнению с композитом без наполнителя при ориентации джутового тканого волокна под углом  $90^\circ$ .

Серия нанокompозитов ПЭТ/ $\text{TiO}_2$  была приготовлена методом полимеризации *in situ* [34]. Температура кристаллизации расплава росла с увеличением содержания  $\text{TiO}_2$ . Значение температуры плавления, а также кристалличность сначала увеличиваются, а затем уменьшаются с постепенным добавлением  $\text{TiO}_2$ . Скорость кристаллизации, а также кристалличность достигают максимума при использовании 1 мас. %  $\text{TiO}_2$ . Изучение процесса изотермической кристаллизации как чистого ПЭТ, так и нанокompозитов ПЭТ/ $\text{TiO}_2$  показало, что добавление  $\text{TiO}_2$  может значительно повысить скорость кристаллизации ПЭТ.

Авторами статьи [35] нанокompозиты ПЭТ с наночастицами  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  были получены методом литья. Термограммы ДСК показывают кристаллизацию нанокompозитов во время цикла охлаждения. При увеличении скорости охлаждения температура кристаллизации  $T_k$  смещается в сторону более низких температур. Для определения энергии активации кристаллизации

нанокompозитов ПЭТФ-TiO<sub>2</sub>/ZnO была применена модель Киссинджера. Результаты показывают, что наночастицы ZnO являются более предпочтительным зародышеобразователем, чем наночастицы TiO<sub>2</sub> в матрице ПЭТ при отсутствии изотермической кристаллизации.

Современные исследования свидетельствуют о перспективности использования соединений металлов в качестве антибактериальных агентов. В настоящее время в условиях постоянного роста заболеваемости среди населения, вызванного высокой выживаемостью болезнетворных бактерий и вирусов, остро встает вопрос о снижении возможности заражения человека. Болезнетворные бактерии могут распространяться воздушно-капельным путем, а также через предметы общественного пользования (транспорт, общественные заведения, больницы). На многих поверхностях (поручни транспорта, столы и стулья в объектах питания, одежда и т. п.) возможно длительное сохранение бактериями своей жизнеспособности, что приводит к быстрому распространению инфекций. Поэтому исследования, направленные на разработку антимикробных и антибактериальных полимерных материалов, представляют большой интерес [36–38], особенно в медицинской и пищевой промышленности.

Различные металлические наночастицы и наночастицы оксидов металлов являются перспективными для новых противомикробных препаратов, так как они обладают широкой антимикробной активностью в отношении бактерий (как грамположительных, так и грамотрицательных), вирусов, грибков и простейших [39–40]. Механизмы действия антибактериальных металлических/металлоксидных наночастиц довольно разнообразны: повреждение клеточных мембран бактерий, дестабилизация бактериальной клеточной стенки и мембраны, а также гибель бактерий за счет выделения активных форм кислорода, вызывающих повреждение аминокислот, белков, липидов [40–44].

В работе [23] исследована антибактериальная активность тонкой пленки, полученной из смеси ПЭТ/ПБС в соотношении 90 : 10, содержащей TiO<sub>2</sub> или ZnO в количестве 1 и 2 мас. %. В работе рассмотрены два распространенных вида бактерий: *E. coli* (граммотрицательные) и *S. aureus* (грамположительные). В результате исследований установлено, что при взаимодействии материалов с бактериями выделяются активные формы кислорода в присутствии как TiO<sub>2</sub>, так и ZnO. Такие формы кислорода могут выделяться с поверхности ZnO при активации как УФ, так и видимым светом, и вызывать гибель микроорганизмов. Могут образовываться электронно-дырочные пары, которые могут привести к образованию ионов OH<sup>-</sup> и H<sup>+</sup> из молекул воды.

Молекулы растворенного кислорода превращаются в анион-радикалы супероксида (<sup>-</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup>), которые могут реагировать с H<sup>+</sup> с образованием радикалов (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>). Тогда при последующем столкновении с электронами будут генерироваться анионы перекиси водорода (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) и в присутствии ионов водорода превращаться в молекулы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. В дальнейшем такое сильнодействующее химическое вещество, как перекись водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), может мигрировать через клеточную мембрану, вызывая гибель бактерий.

Одними из наиболее распространенных антимикробных добавок являются соединения серебра [45–48]. Так, в статье [49] Ронг Лином и соавторами были исследованы антибактериальные свойства ПЭТ волокон. Четвертичное аммонийное соединение 2-диметил-2-гексадецил-1-метакрилоксиэтиламмония бромид был синтезирован и привит на полиэфирные (ПЭТ) волокна акриловой кислотой методом электронно-лучевого облучения. Привитые волокна пропитывали раствором AgNO<sub>3</sub> для дальнейшего повышения антибактериальной эффективности. Тестирование антибактериальной эффективности показало, что привитые образцы ПЭТ инактивировали весь золотистый стафилококк (*S. aureus*) и кишечную палочку (*E. coli*) за 10 мин. После покрытия ионами серебра антибактериальная эффективность привитого ПЭТ с серебром против *S. aureus* значительно улучшилась.

Придание материалам антибактериальных свойств приобретает особо важное значение для изготовления изделий медицинского назначения. Авторами [50] разработан метод модификации наночастицами серебра с применением обработки ультразвуком. Полученные материалы используются для изготовления медицинских масок. Модификация осуществляется путем помещения текстильного материала в раствор нитрата серебра в смеси вода/этиленгликоль с добавлением гидроксида аммония, после чего материал подвергается ультразвуковому воздействию. Этиленгликоль не восстанавливает серебро до металла, так как образуется устойчивый комплекс [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, концентрация ионов Ag<sup>+</sup> падает, и реакция восстановления протекает очень медленно. Именно в таких условиях происходит образование наноразмерных частиц серебра, размер которых в среднем составляет около 80 нм. При ультразвуковой обработке достигаются достаточные температуры, чтобы происходили плавление и карбонизация волокон ткани в местах контактов с наночастицами серебра, и частицы за счет физической адсорбции удерживаются на поверхности материала. Полученные данным методом текстильные материалы обладают прекрасной антибактериальной активностью, процесс нанесения наночастиц на

поверхность материала проходит в одну стадию и не требует использования токсичных реактивов. Значительным недостатком данного метода модификации является приобретение текстильным материалом выраженного серого цвета, что ограничивает применение данной технологии для производства антибактериальных текстильных материалов светлых оттенков.

Авторами [51] изучена проблема увеличения сроков хранения пищевых продуктов, а именно исследована возможность применения полимерных материалов, содержащих на поверхности наночастицы серебра для создания упаковки с антимикробными свойствами. Проводили исследование модифицированных полиэтиленовых (ПЭ) и полипропиленовых (ПП) пленок на способность проявлять фунгицидную активность по отношению к плесневым грибам рода *Penicillium spp.* и антибактериальную активность в отношении спорообразующих бактерий *Bacillus subtilis*. Для придания исследуемым упаковочным полимерным материалам антимикробных свойств на их поверхность путем распыления наносили растворы наночастиц серебра. Нанесение модифицирующих растворов производили на предварительно обработанные поверхности ПП и ПЭ пленок 3%-ным раствором перекиси водорода и на необработанные ПП и ПЭ пленки. Контрольными образцами являлись исследуемые ПП и ПЭ пленки без нанесения наночастиц. В качестве модифицирующего антимикробного агента использовали коллоидные растворы наноразмерных частиц серебра «Аргитос» («Синтек Нано», РФ) и «Агбион-1» (концерн «Наноиндустрия», РФ). Установлено, что полимерные пленки на основе полиолефинов, обработанные коллоидным раствором наночастиц серебра «Аргитос», обладают только антибактериальными свойствами, в отличие от пленок, обработанных раствором «Агбион-1», проявляющих как фунгицидную, так и антибактериальную активность. Принципиальным отличием исследуемых коллоидных растворов является тип применяемого стабилизатора. В коллоидном растворе «Аргитос» в качестве стабилизатора используется пропиленгликоль, а в растворе «Агбион 1» – поверхностно-активное вещество (ПАВ). В связи с предполагаемым синергетическим эффектом наночастиц серебра и ПАВ раствор «Агбион 1» обладает лучшими антибактериальными и фунгицидными свойствами по сравнению с раствором «Аргитос» при одинаковом содержании наночастиц серебра в растворе. Также показано, что упаковочные материалы с наночастицами серебра, нанесенными без предварительной обработки поверхности полимерного материала перекисью водорода, проявляли лучшие антимикробные свойства, чем предварительно обработанная пленка.

Применение модифицированных пленок увеличивает срок годности упакованной в нее продукции.

В патенте [52] рассматривается способ получения полимерных изделий на основе ПЭТ с антибактериальными свойствами, которые используются в текстильной промышленности, медицине и изделиях специального назначения. Описывается способ получения изделий из ПЭТ путем вытяжки изделия вытянутой формы в адсорбционно-активной жидкой среде, содержащей растворенную соль серебра, и сушки изделия в изометрических условиях с последующей термообработкой изделия при 50°C и выше в течение не менее 5 с. В качестве полимерного изделия вытянутой формы можно использовать пленку, волокно, трубку, стержень, ленту. Предложенный способ позволяет упростить технологию получения полиэтилентерефталатных изделий и повысить их антибактериальные свойства по сравнению с известными.

Также способностью проявлять бактериостатические и бактерицидные свойства характеризуется оксид цинка. Включение частиц ZnO в пряжу придает ей антибактериальные свойства. Исследования [53] показали, что контрольный образец ткани проявляет слабую противомикробную активность, а у модифицированной ПЭТ ткани противомикробная активность увеличивается, что указывает на сильное бактериостатическое свойство ткани, на поверхности которой предотвращается рост бактериальных колоний. Бактерицидная активность (*L*) ПЭТ ткани намного выше (2,33, 2,23) по сравнению с контрольной тканью (0,74, 0,86). Поэтому, когда бактерии вступают в контакт с тканью, их гибель наступает в результате взаимодействия с ZnO, присутствующим на поверхности пряжи. Это бактериостатическое и бактерицидное свойство ткани оказывает влияние на снижение запаха пота. Обычно пот как таковой не имеет никакого запаха. Разложение под действием бактерий жирных кислот и липидов, присутствующих в поте, приводит к образованию молекул, вызывающих неприятный запах. Если предотвратить рост бактерий, можно предотвратить появление запаха пота. Чтобы увидеть влияние ZnO на запах, вызванный потом, из ткани были изготовлены рубашки, которые добровольцы оценили на предмет запаха. Рубашки из многофункциональной ПЭТ ткани, содержащие ZnO, показали значительное подавление запаха пота.

Антибактериальные свойства наночастиц оксида цинка были исследованы Р. Коодали и соавторами в статье [54] с использованием как грамположительных, так и грамотрицательных микроорганизмов. Эти исследования демонстрируют, что наночастицы ZnO обладают широким спектром антибактериальной активности по отношению к различным микроорганизмам, которые обычно

встречаются в окружающей среде. Предполагается, что антибактериальная активность наночастиц ZnO может включать как выработку активных форм кислорода, так и накопление наночастиц в цитоплазме или на внешних мембранах бактерий. В целом экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что наночастицы ZnO могут быть использованы в качестве антибактериальных средств против широкого спектра микроорганизмов для контроля и предотвращения распространения и персистенции бактериальных инфекций. Также установлено [55], что частицы ZnO проявляют эффективную антибактериальную активность как против грамположительных, так и против грамотрицательных бактерий не только для полимерных материалов, но и на хлопчатобумажной ткани, что свидетельствует об универсальности их применения. Разработанный в статье способ нанесения биополиаминовых покрытий обеспечивает не только простой синтез покрытия на гибкой подложке, но и изготовление материалов с антибактериальными свойствами для применения в здравоохранении.

**Заключение.** Представленный обзор свидетельствует о многостороннем положительном

влиянии наноксидов металлов на свойства полимеров. Это проявляется в значительном улучшении физико-механических и антибактериальных свойств, а также в появлении фотокаталитической активности. Данные эффекты позволяют значительно расширить области применения нанодобавок при создании различных тканей и волокон для медицинской промышленности, обладающих бактериостатическими свойствами. Возможно создание специальных гидрофобных и самоочищающихся покрытий. Модифицированные полимерные материалы используются для получения фильтрующих систем при водочистке. Одним из важнейших свойств является повышение устойчивости к горению, что позволяет использовать их для специального применения. Также необходимо отметить защитное действие от ультрафиолетового излучения для повышения электропроводности и термической стабильности полимеров. Таким образом, наночастицы металлов и их производных находят широкое применение при создании полимерных материалов и являются перспективными во многих отраслях промышленности и медицины.

### Список литературы

1. Елисеев А. А., Лукашин А. В. Функциональные наноматериалы / под ред. Ю. Д. Третьякова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 456 с.
2. Михайлов М. Д. Современные проблемы материаловедения. Нанокompозитные материалы: учеб. пособие. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. 208 с.
3. Липин В. А. Нанотехнологии в химической технологии производства полимеров: учеб. пособие. СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2020. 72 с.
4. Полимерные нанокомпозиты / под ред. М. Ю-Винг, Ю. Жонг-Жен. М.: Техносфера, 2011. 687 с.
5. Оптические полимерные нанокомпозиты / Ю. Э. Бурункова [и др.]. СПб.: Университет ИТМО, 2017. 80 с.
6. Функциональные наполнители для пластмасс / под ред. М. Ксантоса; пер. с англ. под ред. В. Н. Кулезнева. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 462 с.
7. Перепелкин К. Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. 380 с.
8. Фостер Л. Нанотехнологии, наука, инновации и возможности. М.: Техносфера, 2008. 352 с.
9. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. 134 с.
10. Сергеев Г. Б. Нанохимия. М.: МГУ, 2007. 148 с.
11. Данилов А. Дуализм наночастиц // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 41, № 5. С. 20–21.
12. Шуленбург М. Нанотехнологии – новинки завтрашнего дня. Люксембург: Служба по официальным изданиям Европейского Сообщества, 2006. 56 с.
13. Пинчук Л. С., Гольдаде В. А. Крейзинг в технологии полиэфирных волокон. Минск: Беларуская навука, 2014. 177 с.
14. Рева О. В., Назарович А. Н., Богданова В. В. Закрепление нетоксичных антипиренов на поверхности полиэфирных волокон // Вестник Университета гражданской защиты МЧС Беларуси. 2019. Т. 3, № 2. С. 107–116.
15. Supercritical fluid flame-retardant processing of polyethylene terephthalate (PET) fiber treated with 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO): Changes in physical properties and flame-retardant performance / O. Jiyeon [et al.] // Journal of CO<sub>2</sub> Utilization. 2021. Vol. 54. 14 p. DOI: 10.1016/j.jcou.2021.101761.
16. Construction of catalyst-free, smoke suppression flame retardant PET fiber via bifunctional metal-organic framework / A. Zhang [et al.] // Polymer Degradation and Stability. 2023. Vol. 216. 10 p. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2023.110457.
17. PET fabric treated with environmental-friendly phosphorus-based compounds for enhanced flame retardancy, thermal stability and anti-dripping performance / D. Fang [et al.] // Composites Part B: Engineering. 2022. Vol. 235. 12 p. DOI: 10.1016/j.compositesb.2022.109791.

18. Flame-retardant and anti-dripping coating for PET fabric with hydroxyl-containing cyclic phosphoramidate / Ch. Zhang [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. 2021. Vol. 192. 18 p. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109699.

19. Упрочнение ПЭТФ нитей многостенными углеродными нанотрубками / Н. Р. Прокопчук [и др.] // *Полимерные материалы и технологии*. 2020. Т. 6, № 4. С. 30–36. DOI: 10.32864/polymmattech-2020-6-4-30-36.

20. Серцова А. А., Юртов Е. В. Наночастицы соединений металлов – замедлители горения для полимерных композиционных материалов // *Получение и модифицирование синтетических волокон и нитей для инновационных материалов, композитов и изделий: тез. докл. Всеросс. науч.-практ. конф., г. Плес Ивановской обл., 2–5 сент. 2015 г., Иваново, 2015*. С. 21.

21. Rashid M. M., Simončič B., Tomšič B. Recent advances in TiO<sub>2</sub>-functionalized textile surfaces // *Surface and Interfaces*. 2021. Vol. 22. P. 1–71. DOI: 10.1016/j.surfin.2020.100890.

22. Carosio F., Alongi J., Frache A. Influence of surface activation by plasma and nanoparticle adsorption on the morphology, thermal stability and combustion behavior of PET fabrics // *European Polymer Journal*. 2011. Vol. 47, no. 5. P. 893–902. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2011.01.009.

23. Effect of TiO<sub>2</sub> and ZnO on thin film properties of PET/PBS blend for food packaging applications // P. Threeropnatkula [et al.] // *Energy Procedia*. 2014. Vol. 56. P. 102–111. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.07.137.

24. Bouhriss A., Gmouth S. The recent advances in nanotechnologies for textile functionalization // *Advances in Functional and Protective Textiles*. 2020. P. 531–568. DOI: 10.1016/B978-0-12-820257-9.00020-5.

25. Manumur R. M., Simoncic B., Tomcsic B. Recent advances in TiO<sub>2</sub>-functionalized textile surfaces // *Surfaces and Interfaces*. 2021. Vol. 22. P. 1–71. DOI: 10.1016/j.surfin.2020.100890.

26. Замедление горения и упрочнение ПЭТ частицами диоксида титана / Н. Р. Прокопчук [и др.] // *Полимерные материалы и технологии*. 2022. Т. 8, № 4. С. 63–68.

27. Residue-based TiO<sub>2</sub>/PET photocatalytic films for the degradation of textile dyes: a step in the development of green monolith reactors / L. N. Ribeiroa [et al.] // *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*. 2020. Vol. 147. P. 1–33. DOI: 10.1016/j.ccep.2019.1077921.

28. Novel and versatile TiO<sub>2</sub> thin films on PET for photocatalytic removal of contaminants of emerging concern from water / B. P. Rafaela [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. 2019. Vol. 370. P. 1251–1261. DOI: 10.1016/j.cej.2019.03.284.

29. Porphyrin Dye/TiO<sub>2</sub> imbedded PET to improve visible-light photocatalytic activity and organosilicon attachment to enrich hydrophobicity to attain an efficient self-cleaning material / Kyeong Su Min [et al.] // *Dyes and Pigments*. 2019. Vol. 162. P. 8–17. DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.10.014.

30. Influence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on formation mechanism of PANI/TiO<sub>2</sub> nano-composite coating on PET fabric and its structural and electrical properties / M. B. Radoičića [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 278. P. 38–47. DOI: 10.1016/j.surcoat.2015.07.070.

31. Fabrication of robust and self-healing superhydrophobic PET fabrics based on profiled fiber structure // F. Zhoua [et al.] // *Colloids and Surfaces*. 2021. Vol. 609. 12 p. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125686.

32. Radetic M. Functionalization of textile materials with TiO<sub>2</sub> nanoparticles // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2013. Vol. 16. P. 62–76. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2013.04.002.

33. Bhargav M., Suresh B. V. Experimental investigation of fiber orientation effect on mechanical and erosive wear performance of TiO<sub>2</sub> filled woven jute fiber based epoxy composites // *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 44, part 1. P. 2617–2622. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.12.660.

34. Crystallization characteristics of PET/TiO<sub>2</sub> nanocomposites / T. Yamada [et al.] // *Materials Science: an Indian Journal*. 2006. Vol. 2, no. 6. P. 154–160.

35. Crystallization activation energy of polyethylene terephthalate & its ZnO/TiO<sub>2</sub> nanocomposites / H. Agrawal [et al.] // *Research and Reviews: Journal of Pure and Applied Physics*. 2014. Vol. 2, no. 1. P. 17–21.

36. Catheters coated with Zn-doped CuO nanoparticles delay the onset of catheter-associated urinary tract infections / Y. Shalom [et al.] // *Nano Research*. 2016. Vol. 10. P. 520–533. DOI: 10.1007/s12274-016-1310-8.

37. Exploring the potential of polyethylene terephthalate in the design of antibacterial surface / T. Çaykara [et al.] // *Medical Microbiology and Immunology*. 2020. Vol. 209. P. 363–372. DOI: 10.1007/s00430-020-00660-8.

38. Fabrication of multifunctional PET fabrics with flame retardant, antibacterial and superhydrophobic properties / L. Qiuyin [et al.] // *Progress in Organic Coatings*. 2021. Vol. 157. P. 296–305. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106296.

39. Антибактериальные неорганические агенты: эффективность использования многокомпонентных систем / А. А. Мелешко [и др.] // *Инфекция и иммунитет*. 2020. Т. 10, № 4. С. 639–654.

40. Abo-Zeid Y., Williams G. R. The potential anti-infective applications of metaloxide nanoparticles: a systematic review // *Wiley Interdisciplinary Reviews Nanomedicine and Nanobiotechnology*. 2020. Vol. 12, no. 3. P. 1–36. DOI: 10.1002/wnan.1592.
41. Alavi M., Rai M. Recent advances in antibacterial applications of metal nanoparticles (MNPs) and metal nanocomposites (MNCs) against multidrug resistant (MDR) bacteria // *Expert Review of Anti-infective Therapy*. 2019. Vol. 17, no. 6. P. 419–428. DOI: 10.1080/14787210.2019.1614914.
42. A review on bidirectional analogies between the photocatalysis and antibacterial properties of ZnO / J. Liu [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 783. P. 898–918. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.12.330.
43. Rauhunath A., Perumal E. Metal oxide nanoparticles as antimicrobial agents: a promise for the future // *International Journal of Antimicrobial Agents*. 2017. Vol. 49, no. 2. P. 137–152. DOI: 10.1016/j.ijantimicag.2016.11.011.
44. Metal-based nanoparticles as antimicrobial agents: an overview / E. Sanchez-Lopez [et al.] // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10, no. 2. P. 292–331. DOI: 10.3390/nano10020292.
45. Калмурзаева А. Ш., Джуманазарова А. З., Сариева Ж. К. Антимикробные свойства против патогенных и условно-патогенных микроорганизмов наночастиц серебра, полученных из экстрактов растений // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2022. № 6. С. 81–86.
46. Preparation and characterizations of antibacterial PET-based hollow fibers containing silver particles / L. Lin [et al.] // *Materials Letters*. 2011. Vol. 65. P. 1375–1377. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.02.006.
47. Recent advances in the development of metal complexes as antibacterial agents with metal-specific modes of action / J. E. Waters [et al.] // *Current Opinion in Microbiology*. 2023. Vol. 75. P. 1–11. DOI: 10.1016/j.mib.2023.102347.
48. Photoreactive silver-containing supramolecular polymers that form self-assembled nanogels for efficient antibacterial treatment / Y. Asmare Fesseha [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2024. Vol. 654, part B. P. 967–978. DOI: 10.1016/j.jcis.2023.10.119.
49. Antibacterial modification of PET with quaternary ammonium salt and silver particles via electron-beam irradiation / Shumin Zhang [et al.] // *Materials Science and Engineering*. 2017. Vol. 85. P. 123–129. DOI: 10.1016/j.msec.2017.12.010.
50. Способ изготовления медицинской маски: пат. 2426484 РФ / В. М. Жариков, Д. Г. Шарапов. Оpubл. 20.08.2011.
51. Создание упаковочных полимерных материалов с антимикробными свойствами / Ю. В. Фролова [и др.] // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2017. Т. 7, № 3. С. 145–152.
52. Способ получения полимерных изделий на основе полиэтилентерефталата с антибактериальными свойствами: пат. RU 2394948 / В. О. Шеляков, М. Н. Иванов, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, Л. М. Ярышева, О. В. Аржакова, А. А. Долгова, Е. В. Семенова, Н. И. Никонорова. Оpubл. 20.07.2010.
53. Uprasani P. S., Sreekumar T. V., Jain A. K. Polyester fabric with inherent antibacterial, hydrophilic and UV protection properties // *The Journal of The Textile Institute*. 2016. Vol. 107. P. 1135–1143. DOI: 10.1080/00405000.2015.1097082.
54. Raghupathi K. R., Koodali R. T., Manna A. C. Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles // *Langmuir*. 2011. Vol. 27, no. 7. P. 4020–4028. DOI: 10.1021/la104825u.
55. Enabling antibacterial coating via bioinspired mineralization of nanostructured ZnO on fabrics under mild conditions / J. Manna [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. Vol. 5, no. 10. P. 4457–4463. DOI: 10.1021/am400933n.

## References

1. Eliseev A. A., Lukashin A. V. *Funktsional'nyye nanomaterialy* [Functional nanomaterials]. Moscow, FIZMATLIT Publ., 2010. 456 p. (In Russian).
2. Mikhaylov M. D. *Sovremennyye problemy materialovedeniya. Nanokompozitnye materialy* [Modern problems of materials science. Nanocomposite materials]. St. Petersburg, Izdatel'stvo Politekhnikeskogo universiteta Publ., 2010. 208 p. (In Russian).
3. Lipin V. A. *Nanotekhnologii v khimicheskoy tekhnologii proizvodstva polimerov* [Nanotechnologies in chemical technology for polymer production]. St. Petersburg, VShTE SPbGUPTD Publ., 2020. 72 p. (In Russian).
4. *Polimernyye nanokompozity* [Polymer nanocomposites]. Ed. by May Yu-Ving, Yu Zhong-Zhen. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2011. 687 p. (In Russian).
5. Burunkova Yu. E., Denisyuk I. Yu., Shekhanova E. B., Fokina M. I. *Opticheskiye polimernyye nanokompozity* [Optical polymer nanocomposites]. St. Petersburg, Universitet ITMO Publ., 2017. 80 p. (In Russian).

6. *Funktsional'nyye napolniteli dlya plastmass* [Functional fillers for plastics]. Ed. by M. Ksantos. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2010. 462 p. (In Russian).
7. Perepelkin K. E. *Armiryushchiye volokna i voloknistyye polimernyye kompozity* [Reinforcing fibers and fibrous polymer composites]. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2009. 380 p. (In Russian).
8. Foster L. *Nanotekhnologii, nauka, innovatsii i vozmozhnosti* [Nanotechnology, science, innovation and opportunity]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2008. 352 p. (In Russian).
9. Kobayasi N. *Vvedeniye v nanotekhnologiyu* [Introduction to nanotechnology]. Moscow, Binom. Laboratoriya znaniy Publ., 2007. 134 p. (In Russian).
10. Sergeev G. B. *Nanokhimiya* [Nanotechnology]. Moscow, MGU Publ., 2007. 148 p. (In Russian).
11. Danilov A. Nanoparticle dualism. *Rossiyskiye nanotekhnologii* [Russian nanotechnology], 2009, vol. 41, no. 5, pp. 20–21 (In Russian).
12. Shulenburg M. *Nanotekhnologii – novinki zavtrashnego dnya* [Nanotechnology – the new products of tomorrow]. Luxembourg, Publications Service of the European Community Publ., 2006. 56 p. (In Russian).
13. Pinchuk L. S., Gol'dade V. A. *Kreyzing v tekhnologii poliefirnykh volokon* [Crazing in polyester fiber technology]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2014. 177 p. (In Russian).
14. Reva O. V., Nazarovich A. N., Bogdanova V. V. Fixing non-toxic fire retardants on the surface of polyester fibers. *Vestnik Universiteta grazhdanskoj zashchity MChS Belarusi* [Bulletin of the University of Civil Protection of the Ministry of Emergency Situations of Belarus], 2019, vol. 3, no. 2, pp. 107–116 (In Russian).
15. Jiyeon O., Sam Soo K., Jaewoong L., Chankyu K. Supercritical fluid flame-retardant processing of polyethylene terephthalate (PET) fiber treated with 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO): Changes in physical properties and flame-retardant performance. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2021, vol. 54, 14 p. DOI: 10.1016/j.jcou.2021.101761.
16. Zhang A., Rui W., Yuping W., Zhenfeng D., Jing Zh., Jianfei W. Construction of catalyst-free, smoke suppression flame retardant PET fiber via bifunctional metal-organic framework. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, vol. 216, 10 p. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2023.110457.
17. Fang D., Shumin Zh., Xiaoyan Ch., Rong L., Xuehong R. PET fabric treated with environmental-friendly phosphorus-based compounds for enhanced flame retardancy, thermal stability and anti-dripping performance. *Composites Part B: Engineering*, 2022, vol. 235, 12 p. DOI: 10.1016/j.compositesb.2022.109791.
18. Chenxi Zh., Chao Zh., Jiewen H., Zhiming J., Ping Zh. Flame-retardant and anti-dripping coating for PET fabric with hydroxyl-containing cyclic phosphoramidate. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, vol. 192, 18 p. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109699.
19. Prokopchuk N. R., Lyubimov A. G., Vishnevskaya T. A., Mozheyko Yu. M., Krauklis A. V. Strengthening PET threads with multi-walled carbon nanotubes. *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2020, vol. 6, no. 4, pp. 30–36 (In Russian). DOI: 10.32864/polymmattech-2020-6-4-30-36.
20. Sertsova A. A., Yurtov E. V. Nanoparticles of metal compounds – flame retardants for polymer composite materials. *Polucheniyе i modifitsirovaniye sinteticheskikh volokon i nitay dlya innovatsionnykh materialov, kompozitov i izdeliy: tezisy dokladov Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Production and modification of synthetic fibers and threads for innovative materials, composites and products: abstracts of the All-Russian scientific and practical conference]. Ivanovo, 2015, p. 21 (In Russian).
21. Rashid M. M., Simoncic B., Tomsic B. Recent advances in TiO<sub>2</sub>-functionalized textile surfaces. *Surface and Interfaces*, 2021, vol. 22, pp. 1–71. DOI: 10.1016/j.surfin.2020.100890.
22. Carosio F., Alongi J., Frache A. Influence of surface activation by plasma and nanoparticle adsorption on the morphology, thermal stability and combustion behavior of PET fabrics. *European Polymer Journal*, 2011, vol. 47, no. 5, pp. 893–902. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2011.01.009.
23. Poonsub T., Chanikarn W., Wirawan I., Sunantha S., Chanin K. Effect of TiO<sub>2</sub> and ZnO on thin film properties of PET/PBS blend for food packaging applications. *Energy Procedia*, 2014, vol. 56, pp. 102–111. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.07.137.
24. Bouhriss A., Gmouth S. The recent advances in nanotechnologies for textile functionalization. *Advances in Functional and Protective Textiles*, 2020, pp. 531–568. DOI: 10.1016/B978-0-12-820257-9.00020-5.
25. Manumur R. M., Simoncic B., Tomcsic B. Recent advances in TiO<sub>2</sub>-functionalized textile surfaces. *Surfaces and Interfaces*, 2021, vol. 22, pp. 1–71. DOI: 10.1016/j.surfin.2020.100890.
26. Prokopchuk N. R., Lenartovich L. A., Vishnevskaya T. A., Mozheyko Yu. M. Retardation of combustion and strengthening of PET with titanium dioxide particles. *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2022, vol. 8, no. 4, pp. 63–68 (In Russian).
27. Ribeiro N. L., Fronseca A., Da Silva E., Oliveira E., Ribeiro A., Maranhao L., Pacheco J., Almeida L. Residue-based TiO<sub>2</sub>/PET photocatalytic films for the degradation of textile dyes: a step in the development of green monolith reactors. Author links open overlay panel. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*, 2020, vol. 147, pp. 1–33. DOI: 10.1016/j.cep.2019.1077921.

28. Marcelino R., Amorima C., Ratova M., Delfour-Peyrethon B., Kelly P. Novel and versatile TiO<sub>2</sub> thin films on PET for photocatalytic removal of contaminants of emerging concern from water. *Chemical Engineering Journal*, 2019, vol. 370, pp. 1251–1261. DOI: 10.1016/j.cej.2019.03.284.
29. Min K. S., Manivannan R., Son Y. Porphyrin Dye/TiO<sub>2</sub> imbedded PET to improve visible-light photocatalytic activity and organosilicon attachment to enrich hydrophobicity to attain an efficient self-cleaning material. *Dyes and Pigments*, 2019, vol. 162, pp. 8–17. DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.10.014.
30. Radoicic M. B., Milosevic M. V., Milicevic D. S., Suljovruji E. H. Influence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on formation mechanism of PANI/TiO<sub>2</sub> nano-composite coating on PET fabric and its structural and electrical properties. *Surface and Coatings Technology*, 2015, vol. 278, pp. 38–47. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.07.070.
31. Zhoua F., Zhanga Y., Zhanga D., Zhangc Z., Fua F., Zhanga X., Yangb Y., Lina H., Chen Y. Fabrication of robust and self-healing superhydrophobic PET fabrics based on profiled fiber structure. *Colloids and Surfaces*, 2021, vol. 609, 12 p. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125686>.
32. Radetic M. Functionalization of textile materials with TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2013, vol. 16, pp. 62–76. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2013.04.002.
33. Bhargav M., Suresh B. V. Experimental investigation of fiber orientation effect on mechanical and erosive wear performance of TiO<sub>2</sub> filled woven jute fiber based epoxy composites. *Materials Today: Proceedings*, 2021, part 1, vol. 44, pp. 2617–2622. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.12.660.
34. Yamada T., Hao L., Tada K., Konagaya Sh., Li G. Crystallization characteristics of PET/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Materials Science: an Indian Journal*, 2006, vol. 2, no. 6, pp. 154–160.
35. Agrawala H., Awasthi K., Saraswata V. Crystallization activation energy of polyethylene terephthalate & its ZnO/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Research and Reviews: Journal of Pure and Applied Physics*, 2014, vol. 2, no. 1, pp. 17–21.
36. Shalom Y., Perelshtein I., Perkas N., Gedanken A., Banin E. Catheters coated with Zn-doped CuO nanoparticles delay the onset of catheter-associated urinary tract infections. *Nano Research*, 2016, vol. 10, pp. 520–533. DOI: 10.1007/s12274-016-1310-8.
37. Çaykara T., Sande M. G., Azoia N., Rodrigues L. R., Silva C. J. Exploring the potential of polyethylene terephthalate in the design of antibacterial surface. *Medical Microbiology and Immunology*, 2020, vol. 209, pp. 363–372. DOI: 10.1007/s00430-020-00660-8.
38. Li Q., Zhang Sh., Mahmood K., Jin Yi, Huang Ch., Huang Z., Zhang S., Ming W. Fabrication of multifunctional PET fabrics with flame retardant, antibacterial and superhydrophobic properties. *Progress in Organic Coatings*, 2021, vol. 157, pp. 296–305. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106296.
39. Meleshko A. A., Afinogenova A. G., Afinogenov G. E., Spiridonova A. A., Tolstoy V. P. Antibacterial inorganic agents: the effectiveness of using multi-component systems. *Infektsiya i immunitet* [Infection and immunity], 2020, vol. 10, no. 4, pp. 639–654 (In Russian).
40. Abo-Zeid Y., Williams G. R. The potential anti-infective applications of metaloxide nanoparticles: a systematic review. *Wiley Interdisciplinary Reviews Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2020, vol. 12, no. 3, pp. 1–36. DOI: 10.1002/wnan.1592.
41. Alavi M., Rai M. Recent advances in antibacterial applications of metal nanoparticles (MNPs) and metal nanocomposites (MNCs) against multidrug resistant (MDR) bacteria. *Expert Review of Anti-infective Therapy*, 2019, vol. 17, no. 6, pp. 419–428. DOI: 10.1080/14787210.2019.1614914.
42. Liu J., Wang Y., Peng Y., Wang A. A review on bidirectional analogies between the photocatalysis and antibacterial properties of ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 783, pp. 898–918. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.12.330.
43. Rauhunath A., Perumal E. Metal oxide nanoparticles as antimicrobial agents: a promise for the future. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 2017, vol. 49, no. 2, pp. 137–152. DOI: 10.1016/j.ijantimicag.2016.11.011.
44. Sanchez-Lopez E., Gomes D., Esteruelas G., Bonilla L., Lopez-Machado A. L., Galindo R., Cano A., Espina M., Etcheto M. Metal-based nanoparticles as antimicrobial agents: an overview. *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, no. 2, pp. 292–331. DOI: 10.3390/nano10020292.
45. Kalmurzaeva A. Sh., Dzhumanazarova A. Z., Sarieva Zh. K. Antimicrobial properties of silver nanoparticles obtained from plant extracts against pathogenic and opportunistic microorganisms. *Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy* [International journal of applied and fundamental research], 2022, no. 6, pp. 81–86 (In Russian).
46. Lin L., Wenzhong G., Wang X., Li X., Wang S. Preparation and characterizations of antibacterial PET-based hollow fibers containing silver particles. *Materials Letters*, 2011, vol. 65, pp. 1375–1377. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.02.006.
47. Waters J. E., Stevens-Cullinane L., Siebenmann L., Hess J. Recent advances in the development of metal complexes as antibacterial agents with metal-specific modes of action. *Current Opinion in Microbiology*, 2023, vol. 75, pp. 1–11. DOI: 10.1016/j.mib.2023.102347.



48. Fesseha Y. A., Manayia A. H., Liu P., Su T., Huang S. Photoreactive silver-containing supramolecular polymers that form self-assembled nanogels for efficient antibacterial treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, part B, vol. 654, pp. 967–978. DOI: 10.1016/j.jcis.2023.10.119.

49. Zhang Sh., Li R., Huang D., Ren X., Huang T. Antibacterial modification of PET with quaternary ammonium salt and silver particles via electron-beam irradiation. *Materials Science and Engineering*, 2017, vol. 85, pp. 123–129. DOI: 10.1016/j.msec.2017.12.010.

50. Zharikov V. M., Sharapov D. G. The method for making a medical mask. Patent RU 2426484 RF, 2011 (In Russian).

51. Frolova Yu. V., Kirsh I. A., Beznaeva O. V., Pomogova D. A., Tikhomirov A. A. Creation of packaging polymer materials with antimicrobial properties. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya* [News from universities. Applied chemistry and biotechnology], 2017, vol. 7, no. 3, pp. 145–152 (In Russian).

52. Shelyakov V. O., Ivanov M. N., Volynskiy A. L., Bakeev N. F., Yarysheva L. M., Arzhakova O. V., Dolgova A. A., Semenova E. V., Nikonorova N. I. The method for producing polymer products based on polyethylene terephthalate with antibacterial properties. Patent RU 2394948, 2010 (In Russian).

53. Upasani P. S., Sreekumar T. V., Jain A. K. Polyester fabric with inherent antibacterial, hydrophilic and UV protection properties. *The Journal of The Textile Institute*, 2016, vol. 107, pp. 1135–1143. DOI: 10.1080/00405000.2015.1097082.

54. Raghupathi K. R., Koodali R. T., Manna A. C. Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles. *Langmuir*, 2011, vol. 27, no. 7, pp. 4020–4028. DOI: 10.1021/la104825u.

55. Manna J., Begum G., Kumar K., Misra S., Rana R. Enabling antibacterial coating via bioinspired mineralization of nanostructured ZnO on fabrics under mild conditions. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, vol. 5, no. 10, pp. 4457–4463. DOI: 10.1021/am400933n.

### Информация об авторах

**Ленартович Лилия Алексеевна** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lenartovich@belstu.by

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

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

**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: petraf@belstu.by

**Любимов Александр Геннадьевич** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lubimov@belstu.by

### Information about the authors

**Lenartovich Liliya Alekseevna** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lenartovich@belstu.by

**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

**Kasperovich Volha Michailovna** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kasperovichvolha@yandex.by

**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: petraf@belstu.by

**Liubimau Aleksandr Gennadievich** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lubimov@belstu.by

Поступила 05.09.2024

УДК 633.521-027.31

**Д. Д. Захарчук, В. С. Болтовский**  
Белорусский государственный технологический университет  
**КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЛЬНА С ПОЛУЧЕНИЕМ  
ИННОВАЦИОННОЙ ПРОДУКЦИИ (ОБЗОР)**

В статье выполнен обзор научно-технической литературы и патентных исследований по комплексной переработке волокон льна, отходов их переработки и семян льна с учетом их компонентного состава для получения новых функциональных продуктов. Лен – ценное однолетнее растение, которое благодаря своему уникальному составу и свойствам давно используется человеком. Практическое применение имеет 95–98% массы льна. На долю длинного волокна льна приходится только 20–30% стебля растения, остальная часть представляет собой отходы, которые используются нерационально, но обладают потенциалом для дальнейшей химической переработки и получения целлюлозы,  $\alpha$ -целлюлозы и других продуктов и могут быть применены в различных отраслях промышленности. Это позволит увеличить эффективность использования короткого волокна льна и создать новые возможности для получения продукта с высокой добавленной стоимостью. Семена льна содержат масло, лигнаны, белки и пептиды, витамин Е, клетчатку и полисахариды, которые востребованы при получении функциональных продуктов питания, лекарственных средств, пищевых добавок, кормов для животных и других видов продукции, что позволяет увеличить эффективность использования этой культуры.

Лен является ежегодно возобновляемым отечественным и экологически чистым сырьевым ресурсом, что делает его востребованным материалом для различных отраслей промышленности. Благодаря росту спроса на льняное волокно в мире в Республике Беларусь, которая является одним из крупнейших производителей льна, проводятся активные мероприятия по увеличению посевных площадей под лен и расширению производственной базы. Анализ литературных источников показал, что комплексное использование семян и волокон льна для получения инновационных продуктов является актуальным и перспективным направлением.

**Ключевые слова:** лен-долгунец, масличный лен, волокно льна, целлюлоза,  $\alpha$ -целлюлоза, семена льна, льняное масло, растительный белок, камедь.

**Для цитирования:** Захарчук Д. Д., Болтовский В. С. Комплексная переработка льна с получением инновационной продукции (обзор) // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 77–91.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-10.

**D. D. Zakharchuk, V. S. Boltovsky**  
Belarusian State Technological University  
**COMPLEX PROCESSING OF FLAX WITH THE PRODUCTION  
OF INNOVATIVE PRODUCTS (REVIEW)**

The article provides a review of scientific and technical literature and patent research on the complex processing of flax fibers, waste from their processing and flax seeds, taking into account their component composition to obtain new functional products. Flax is a valuable annual plant, which, due to its unique composition and properties, has been used by humans for a long time. 95–98% of the flax weight has a practical application. The share of long flax fiber accounts for only 20–30% of the plant stem, the rest is waste, which is used irrationally, but has the potential for further chemical processing and production of cellulose,  $\alpha$ -cellulose and other products, and can be used in various industries. This will increase the efficiency of using short flax fiber and create new opportunities for obtaining a product with high added value. Flax seeds contain oil, lignans, proteins and peptides, vitamin E, fiber and polysaccharides, which are in demand in the production of functional foods, medicines, food additives, animal feed and other types of products, which allows to increase the efficiency of using this crop.

Flax is an annually renewable domestic and environmentally friendly raw material resource, which makes it a sought-after material for various industries. Due to the growing demand for flax fiber in the world, the Republic of Belarus, which is one of the largest flax producers, is actively taking measures to increase the acreage for flax and expand the production base. The analysis of literary sources has shown that the complex use of flax seeds and fibers for the production of innovative products is an urgent and promising direction.

**Keywords:** flax, oilseed flax, flax fiber, cellulose,  $\alpha$ -cellulose, flax seeds, linseed oil, vegetable protein, gum.

**For citation:** Zakharchuk D. D., Boltovsky V. S. Complex processing of flax with the production of innovative products (review). *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 2 (283), pp. 77–91 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-10.

**Введение.** Универсальный состав льна, культивируемого во многих странах мира, представляет интерес для использования и переработки. Волокно, полученное из стеблей льна, является важным сырьем для текстильной промышленности. Его можно прясть в чистом виде или смешивать с другими волокнами. Льняное волокно отличается от волокон животного и синтетического происхождения своим уникальным составом, обладающим рядом преимуществ и делающим его привлекательным материалом для производства разнообразных продуктов, в том числе полученных в результате химической обработки. Отходы производства льноволокна являются ценным ресурсом для переработки. Обработанные короткие волокна можно использовать для производства смешанной пряжи с шерстью, шелком, хлопком, химическими волокнами и т. д. Отходы льна являются высококачественным сырьем для изготовления плит и высококачественной бумаги. Благодаря высокому содержанию целлюлозы и низкому содержанию лигнина лен может быть использован для получения целлюлозы, включая  $\alpha$ -целлюлозу, которая находит широкое применение. Семена льна содержат большое количество разнообразных питательных веществ: масло, белки и пептиды, полисахариды, пищевые волокна, омега-3 жирные кислоты, лигнаны, а также витамины и минералы, что обуславливает его применение в пищевой промышленности. Таким образом, разработка новых способов комплексной переработки льна для получения востребованной в различных отраслях промышленности продукции является актуальной задачей.

**Основная часть.** Лен – ценное однолетнее растение, которое благодаря своему уникальному составу и свойствам давно используется человеком. Области применения льна продолжают неуклонно расширяться благодаря постоянному совершенствованию методов возделывания и внедрения передовых технологий его переработки. Это не только позволяет повысить урожайность и качество льняного волокна и семян, но и открывает широкие возможности для получения новых востребованных продуктов. На 2018 г. посевные площади льна-долгунца во всем мире составили 240 тыс. га [1], в то время как на масличный лен было отведено 2,31 млн га [2].

Выращиваемый лен (*Linum usitatissimum* L.) представлен, главным образом, двумя основными видами: лен-долгунец и лен масличный. Существует пять подвидов льна: лен-долгунец, лен-межеумок, лен-кудряш, лен крупносемянный и лен растрескивающийся, или лен-прыгунец [3, 4].

*Лен масличный* включает два подвида льна культурного – лен-кудряш и лен-межеумок. По сравнению со льном-долгунцом лен масличный требует большего количества солнечного света и меньшего количества влаги и главным образом выращивается для получения льняного масла. Ведущими мировыми производителями масличного льна являются Канада, Аргентина, США, Индия, Россия и др., где сосредоточены его основные посевные площади. В странах СНГ он занимает около 7–10% общемировых посевов. В общей структуре посевов льна в мире он абсолютно преобладает над льном-долгунцом, занимая около 84% [5]. В Беларуси посевные площади масличного льна на 2019 г. составили 2200 га [6].

Содержание волокна в тресте льна масличного составляет 19–24%, однако исследования показали [7], что получение длинного волокна из тресты льна масличного возможно, но его максимальный выход не превышает 11%.

*Лен-долгунец* – яровая культура, выращиваемая для получения волокна преимущественно во влажном и теплом климате. Его основная продуктивная часть – стебель, высота которого 70–125 см и более. Он содержит от 20 до 30% волокна, ради которого и возделывается эта культура. Важнейшим признаком качества льна-долгунца является диаметр стебля. Чем выше стебель и чем длиннее его техническая часть, тем больше длинного волокна содержится в нем. По этому признаку различают лен тонкостебельный (диаметр стебля 0,8–1,2 мм), средний (1,3–2,0 мм) и толстостебельный (от 2,1 мм). Из тонких стеблей получается волокно высокого качества [8, 9].

Традиционно лен-долгунец выращивается в более чем 20 странах мира. Наиболее крупными его производителями являются Франция, Бельгия, Беларусь, Россия, Китай, Украина, Египет и др. [1].

Основное количество льна-долгунца используется для производства тканей. В 2020 г. мировыми производителями льняных тканей были: Китай (27,2 тыс. т), Франция (7,7 тыс. т), Россия (6,3 тыс. т), Беларусь (5,8 тыс. т.), Германия (3,6 тыс. т) и другие страны (21,6 тыс. т) [5].

Лен-долгунец является одной из основных технических культур в Республике Беларусь. Волокно (длинное и короткое), семена и костра используются в качестве сырья для промышленности.

*Льняное волокно* – это один из основных видов сырья для текстильной промышленности. Спрос на льняные ткани в мире растет. Лен может использоваться не только для пошива комфортной и экологичной одежды, но и в пищевой промышленности, для производства топливных брикетов или

пеллет, утеплителя, медицинской ваты, бинтов. Низкосортное короткое волокно используется для производства нетканых материалов, которые имеют широкое применение, а также бумаги. Отходы переработки льна при производстве льняного масла (шрот) являются питательным кормом для животных. Лен, безусловно, важное сырье для переработки. Организация Объединенных Наций выразила мнение, что лен является не просто ценным материалом, а, по сути, материалом XXI века, что подчеркивает его значимость и перспективность для современного мира [10].

Посевные площади льна-долгунца в Республике Беларусь представлены в табл. 1 [11].

Таблица 1  
Посевная площадь льна-долгунца в Беларуси,  
тыс. га

Область	2021 г.	2022 г.	2023 г.
Брестская	6,2	6,2	6,4
Витебская	11,7	12,1	11,7
Гомельская	4,3	4,3	4,8
Гродненская	6,4	6,8	7,0
Минская	6,5	8,2	8,6
Могилевская	7,2	7,3	7,3
Общие данные	42,3	44,8	45,7

В Республике Беларусь в настоящее время работают 24 льнозавода и предприятия концерна «Беллегрпром», в том числе Оршанский льнокомбинат [12]. В республике имеется более 100 льноводческих сельскохозяйственных организаций. Важную роль играют 5 экспортно-сортировочных баз, на которых волокно подвергается предпродажной сортировке и подготовке. Эти учреждения в основном выполняют экспортную программу. Беларусь занимает одно из лидирующих мест по объемам производства льна в мире [1, 5, 10].

В среднем в Беларуси ежегодно вырабатывается примерно 35 тыс. т льноволокна [11].

Применяемые в настоящее время технические средства и организуемые на их основе производственные процессы не обеспечивают в достаточной степени энерго-, ресурсо- и почвосбережения, сохранности выращенной продукции. В производстве льна только по технологическим причинам теряется до 30% волокна и до 50% семян [13].

Практическое применение имеет 95–98% массы льна. Интерес представляет не только использование семян льна и длинного волокна, но и переработка короткого льняного волокна и костры в технические материалы [14, 15]. Из *отходов льняного производства* (костра, отходы трепания) изготавливают [16, 17] изоляционные и конструкционные материалы, специальные текстильные материалы (биоразлагающиеся, нетканые и др.) и пластиковые изделия на основе полимеров,

заполненных лигноцеллюлозными частицами. Благодаря высокому содержанию  $\alpha$ -целлюлозы льноволокно применяется в производстве специальной высококачественной бумаги (сигаретная, гигиенические бумажные изделия). Из вторичных ресурсов льносырья создаются сорбенты для очистки вин, масел, воды и воздуха. Увеличение объемов использования льноволокна для применения в различных отраслях промышленности будет способствовать сокращению вырубки лесов, защите окружающей среды. Кроме того, культивирование льна позволяет в определенной мере решить проблему восстановления плодородия почв.

В современных условиях назрела необходимость переработки ежегодно возобновляемого льняного сырья для получения в промышленных условиях целлюлозы с высоким содержанием  $\alpha$ -целлюлозы. Это обусловлено проблемой нехватки качественного и недорогого сырья и востребованностью  $\alpha$ -целлюлозы. Наиболее известным и потребляемым сырьем для производства целлюлозы является древесина хвойных, лиственных пород, а также травянистое растение – хлопок. Однако при постоянном использовании древесных растений для получения целлюлозных продуктов увеличивается ущерб, наносимый окружающей среде, а возможности использования хлопка ограничены вследствие необходимости его импорта и высокой стоимости.

Надмолекулярная структура  $\alpha$ -целлюлозы способствует повышению прочности и долговечности готового продукта. Вырабатывается  $\alpha$ -целлюлоза высокого качества из хлопка, она также может быть получена из древесной целлюлозы в процессе варки и отбеливания и служит основой для производства высококачественной бумажной продукции. Кроме того,  $\alpha$ -целлюлоза является востребованным сырьем в текстильном производстве – перерабатывается в целлюлозные волокна для получения путем химической обработки эфиров целлюлозы и производства таких тканей, как вискоза. Целлюлозный текстиль является экологически безопасным в отличие от синтетических волокон, обеспечивая мягкость и воздухопроницаемость. Также  $\alpha$ -целлюлоза и ее производные являются неотъемлемым компонентом в производстве специальных химических веществ – пороха, гидроксипропилметилцеллюлозы (НРМС) и этилцеллюлозы, которые широко используются в военной, строительной, фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности.

В настоящее время существует проблема импорта не только хлопка, но и низкокачественного хлопкового линта, который поступает из других стран. Этот материал отличается значительным содержанием примесей, что ведет к неудовлетворительным качественным показателям и снижению

объема выпуска целлюлозных продуктов. Качественный импортный хлопок имеет высокую цену. Поэтому одной из ключевых задач становится поиск альтернативы хлопку в виде дешевой и высококачественной отечественной растительной биомассы для производства целлюлозы. Известно, что в качестве такого сырья могут использоваться различные однолетние растения, включая лен. При переработке отходов льняного производства можно извлечь целлюлозу в количестве, превышающем уровень, который обеспечивается быстрорастущими деревьями [18, 19].

Особый интерес представляет использование побочных продуктов льнопереработки для получения целлюлозы. Отходы переработки льна (короткие волокна, очесы и пр.) обладают низкой стоимостью по сравнению с длиноволокнистым льном при сохранении его полезных характеристик, но при этом используются крайне нерационально. В то же время после тщательной очистки эти материалы могут быть использованы как сырье для производства различных видов продукции, в частности эфиров целлюлозы, которые находят применение в создании вискозного шелка, целлулоида, разнообразных бумажных изделий, взрывчатых веществ и многих других продуктов, а также в производстве нетканых материалов, технических и медицинских изделий [20].

Химический состав основных по количеству составу компонентов некоторых видов целлюлозного сырья, применяемого или потенциально пригодного для получения целлюлозы, приведен в табл. 2 [21].

Льняное и пеньковое волокно по содержанию целлюлозы занимают промежуточное положение между хлопком, хлопковым линтом и древесиной. Благодаря высокому содержанию целлюлозы и небольшому количеству лигнина эти материалы представляют собой интерес для переработки в целлюлозу и производства качественной продукции.

Способы получения целлюлозы из льняного сырья, применяемые для ее получения из древесного сырья, требуют достаточно больших материальных и энергетических затрат. Промышленное получение целлюлозы является материалоемким процессом,

требующим значительных затрат реагентов, а также достаточно больших материальных ресурсов для очистки загрязненных сточных вод.

В этой связи особую актуальность приобретает необходимость разработки новых экологически чистых и экономичных способов получения целлюлозы. Использование отечественного дешевого ежегодно возобновляемого растительного сырья может стать дополнительным источником для целлюлозно-бумажной отрасли промышленности, что в свою очередь будет способствовать решению проблемы импортозамещения.

Поиск альтернативных способов получения целлюлозы из однолетних растений, в том числе из льняного волокна, является актуальной задачей [23, 24].

Помимо использования льняного волокна, несомненный интерес также представляют семена льна, являющиеся источником получения не только льняного масла, но и других уникальных полезных для здоровья человека продуктов.

В последние годы, в связи с возрастающей потребностью населения в здоровом образе жизни и качестве питания, повышается необходимость в уникальной питательной ценности семян льна. Семена льна содержат комплекс полезных веществ, включая масло, лигнаны, белок и пептиды, витамин Е, полисахариды и клетчатку, которые находят применение в различных отраслях, при создании функциональных продуктов питания, лекарственных препаратов, пищевых добавок и кормов для животных. В опубликованных работах по исследованию и клиническим испытаниям применения семян льна показана их высокая польза для человеческого организма [25–29].

Разнообразие биохимического состава семян льна свидетельствует о целесообразности осуществления их глубокой переработки и получения широкого ассортимента полезной продукции. Производство полисахаридных комплексов и белковых веществ, биологически активных лигнанов позволит получать продукты с высокой добавленной стоимостью и увеличить эффективность использования этой культуры.

В табл. 3 приведен состав различных растительных семян.

Таблица 2

Компонентный состав лигноцеллюлозного сырья

Растительный материал	Массовая доля, %		
	Целлюлоза	Лигнин	Зола
Льняное волокно	70,1–73,9	4,4–5,8	1,7–2,3
Пеньковое волокно	74–81	9,5	5,8
Древесина	48–58	18,6–26,0	5,5
Хлопок	93–94	0,07	0,9–1,3
Хлопковый линт [22]	87,5	5,9	1,5

Таблица 3

## Состав различных растительных семян

Культура	Содержание, %			Источник
	Белки	Жиры	Клетчатка	
Пшеница	15,0–18,0	2,0–2,5	2,0	[30]
Рис	7,5	2,6	9,7	[31]
Горох	20,5	2,0	11,2	[31]
Лен	21,0	41,0	28,0	[32]
Соя	38,0–42,0	17,4	1,8–4,9	[33]
Рапс	20,0–34,0	40,0–52,0	5,8–15,0	[33]
Подсолнечник	17,5–32,2	42,0–54,0	2,0–5,0	[34]

Из таблицы видно, что семена льна по содержанию белка близки к бобовым, незначительно уступая только семенам сои. По содержанию масла лен находится на одном уровне с наиболее распространенными масличными культурами (подсолнечник и рапс). Кроме того, лен является самым богатым источником клетчатки среди них. Разнообразие биохимического состава семян льна представлено на рисунке.



Биохимический состав семян льна

Одним из основных направлений переработки семян льна является получение *льняного масла*. Льняное масло богато полиненасыщенными жирными кислотами, витаминами и микроэлементами, которые благотворно влияют на организм человека. Содержание масла в семенах льна варьируется в пределах 30–45% в зависимости от сорта. Лен-долгунец содержит 30–35% жира, масличный – свыше 40% [8, 35]. Одной из важных особенностей льняного масла является высокое

содержание в нем омега-3 и омега-6 жирных кислот. Эти незаменимые жирные кислоты являются строительным материалом для клеток и играют важную роль в процессе обмена веществ. Кроме того, льняное масло обладает высоким содержанием витамина Е – натурального антиоксиданта, который защищает клетки от свободных радикалов и замедляет процесс старения. В питании очень важно употреблять растительные жиры, так как они являются уникальным источником незаменимых жирных кислот и витаминов. Основными жирными кислотами в льняном масле являются ненасыщенные жирные кислоты: альфа-линоленовая, олеиновая и линолевая, среднее содержание которых в льняном масле соответственно 53, 24, 18%, и насыщенные жирные кислоты: пальмитиновая, стеариновая, арахиновая, бегеновая, среднее содержание которых соответственно 6, 4, 0,6, 0,3%. Содержащиеся в льняном масле витамины (В, В<sub>2</sub>, В<sub>4</sub>, В<sub>6</sub>, В<sub>9</sub>, К) и токоферолы обеспечивают его использовать в качестве составляющей диетического, лечебного и профилактического питания в медицине, кулинарии, косметологии и т. д. [8, 36, 37].

В семенах льна содержатся минеральные вещества: фосфор (622 мг/100 г), магний (431 мг/100 г) и кальций (236 мг/100 г), в меньшем количестве натрия (27 мг/100 г), медь, железо, цинк и марганец (менее 10%) [32].

В табл. 4 приведен сравнительный жирнокислотный состав насыщенных, мононенасыщенных и полиненасыщенных кислот (пальмитиновая (C<sub>16:0</sub>), стеариновая (C<sub>18:0</sub>), олеиновая (C<sub>18:1(n-9)</sub>), линолевая (C<sub>18:2(n-6)</sub>), альфа-линоленовая (C<sub>18:3(n-3)</sub>)) различных растительных семян [38].

Из табл. 4 видно, что льняное масло и масло семян периллы являются наиболее богатыми по содержанию альфа-линоленовой кислоты, которая является одной из важнейших полиненасыщенных жирных кислот. Кроме того, льняное масло – богатый источник линолевой кислоты и олеиновой кислоты. Благодаря такому богатому составу льняное масло является ценным продуктом для поддержания здоровья.

Таблица 4

## Жирнокислотный состав различных масличных культур

Жирные кислоты (%)	Соевое масло	Рапсовое масло	Масло грецкого ореха	Льняное масло	Масло семян периллы	Подсолнечное масло [39]	
						Высокоолеиновое	Низкоолеиновое
C <sub>16:0</sub>	10,1	4,6	7,0	5,6	6,4	4,2–4,6	5,6–7,6
C <sub>18:0</sub>	4,3	1,7	0,7	3,2	1,6	4,1–4,8	2,7–6,3
C <sub>18:1(n-9)</sub>	22,3	60,1	18,3	17,7	13,8	61,0–69,8	14,0–39,4
C <sub>18:2(n-6)</sub>	53,7	21,4	59,7	15,7	15,5	21,9–28,0	50,0–75,0
C <sub>18:3(n-3)</sub>	8,1	11,4	13,2	57,8	62,6	–	До 0,2

Семена льна содержат *фенольные соединения*, которые подразделяются на фенольные кислоты и лигнаны. Обнаружено, что содержание фенольных кислот в канадском сорте семян льна колеблется в пределах 790–1030 мг/100 г, из которых наибольшее количество приходится на хлорогеновую, *n*-гидроксibenзойную, феруловую, ванилиновую и кумариновую кислоты [40].

*Каротиноиды* – это органические соединения с 40 атомами углерода, содержащиеся во многих семенах и плодах, которые придают им красный, оранжевый и желтый цвета, а также являются предшественниками витамина А. β-Каротин – один из важных пигментов, обладающий наиболее высокой провитаминной активностью. Обнаружено [40], что содержание каротиноидов в семенах льна составляет 0,7–3,1 мг/кг, однако значительно больше β-каротина в льняном масле (77 мг/кг). Кроме того, существует взаимосвязь между количеством токохроманола и каротиноидов в семенах льна и количеством солнечных часов, проведенных на солнце в период созревания семян. Каротиноиды играют решающую роль в борьбе с фотоокислением и поэтому имеют особое значение в связи с высоким содержанием ненасыщенных липидов в семенах.

Представляет интерес разработка технологий производства, обеспечивающих выделение из семян льна функциональных ингредиентов (белков, пищевых волокон) и биологически активных веществ, в частности *лигнанов*. Однако работы в этом направлении в основном нахо-

дятся на уровне исследований и в промышленных масштабах не осуществлены.

Лигнаны относят к классу соединений, называемых фитоэстрогенами, т. е. веществ растительного происхождения, проявляющих гормоноподобную (экстрагенную) активность в организме человека. Первые лигнаны, которые обнаружены в продуктах питания, были секоизолаициресинол и матаиресинол [41].

Семена льна – богатейший источник лигнанов. Наиболее ценным с точки зрения биологической активности, а также удельного содержания в семенах является секоизолаицирезинола диглюкозид (SDG), причем его содержание в семенах льна масличного достигает достаточно высокого уровня по сравнению с семенами других видов растений [42]. У некоторых сортов льна масличного удельное содержание SDG составляет 1%, тогда как в семенах сои и зерновых культур его уровень не превышает 0,002 и 0,001% соответственно [43]. Особый интерес с точки зрения технологии представляет тот факт, что содержание SDG достигает наибольшего уровня (2,6%) в оболочках семян льна масличного.

Благодаря высокому содержанию биологически активных лигнанов семена льна масличного могут быть использованы в качестве сырья для получения препаратов с профилактическими и лечебными свойствами [44]. Содержание различных форм лигнанов в растениях приведено в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что семена льна являются наиболее богатым источником лигнанов.

Таблица 5

## Содержание различных форм лигнанов в растениях

Источник	Лигнаны	Содержание, мг/кг	Ссылки
Льняное семя	Секоизолаицирезинол	2900–3700	[45]
	Матаиресинол	7–28,5	[46]
	Секоизолаицирезинола диглюкозид	11 900–25 900	[42]
Кунжут	Секоизолаицирезинол	293	[47]
	Матаиресинол	4,8	[48]
Злаковые	Секоизолаицирезинол	0,1–1,3	[48]
	Матаиресинол	0–1,7	[48]

В настоящее время растет спрос на кормовые и пищевые *белки*. По данным Всемирной организации здравоохранения, более 60% населения планеты не получают в рационе достаточного количества белка, что приводит к его дефициту в организме человека [49]. Поэтому актуальной задачей является обеспечение населения белковыми продуктами и увеличение приоритета исследований в этой области, что подтверждается разработкой и реализацией специальных программ в развитых странах мира [50].

Качество пищевого белка определяется наличием в нем полного и сбалансированного набора незаменимых аминокислот в определенном количестве и в определенном соотношении с заменимыми аминокислотами и характеризуется главным образом его биологической ценностью, степенью утилизации белка, его аминокислотным составом, коэффициентом перевариваемости человеком.

Растительное сырье для производства белков значительно дешевле, чем животный белок. В настоящее время широко применяется соевый белок, аминокислотный состав которого более близок к животным белкам. В то же время для соевого белка характерны негативные свойства [51]:

- содержание большого количества природных токсинов, или «антинутриентов», которые блокируют действие трипсина и других ферментов, необходимых для переваривания белков, способны вызывать серьезные расстройства желудка;
- высокое содержание фитиновой кислоты, которая блокирует поглощение в желудочно-кишечном тракте необходимых минералов – кальция, магния, меди, железа и особенно цинка;
- высокое содержание фитоэстрогенов. Переизбыток эстрогенов вызывает серьезные гормональные нарушения как у женщин, так и у мужчин. Изофлавоны сои ингибируют синтез эстрадиола и других стероидных гормонов, вызывая репродуктивные проблемы, бесплодие, заболевания щитовидной железы. Имеются сведения, что соевый протеин при длительном приеме наносит вред сердечно-сосудистой системе, приводит к ускоренному старению мозга и более выраженному снижению познавательной функции;
- большая часть (около 99% сои) является генетически модифицированной, кроме того, соя имеет один из самых высоких показателей загрязнения пестицидами.

Изолят соевого белка (SPI) является в настоящее время основным ингредиентом в большинстве соевых продуктов, которые имитируют мясо и молочные продукты, в том числе он входит в состав детского питания и некоторых марок молока.

Альтернативным источником пищевого белка являются зерновые (пшеница) и бобовые (горох) культуры, а также масличные, имеющие

практическое значение как источники растительного масла. За последние 10 лет мировое производство масличных культур увеличилось на 42,6%. Масличные семена по содержанию белка почти в два раза превосходят хлебные злаки [52, 53].

Масличные культуры имеют определенные экономические преимущества перед зернобобовыми, так как белок масла семян, как правило, вторичный продукт и его себестоимость значительно ниже, чем у зернобобовых, которые возделываются только ради получения белка.

Одним из перспективных источников получения белка являются семена льна. По данным исследования, пищевая ценность белка из семян льна оценивается в 92 единицы в сравнении со 100 единицами казеина молока [52].

Семена льна являются богатым источником белков, которые составляют до 23% от общей массы семян, и это количество увеличивается до 35–40% в шроте после экстракции масла. Сбалансированное сочетание аминокислот в льняном семени обеспечивает высокий показатель качества белка, который даже выше, чем у сои. Семена льна в основном содержат два типа белков: альбумины и глобулины, которые благодаря своим свойствам также известны как линины и колинины. Глобулины составляют 80% от общего количества белков. Семена льна считаются предпочтительным источником белка из-за значительного количества аминокислот на основе серы (цистеин и метионин), аминокислот с разветвленной цепью (лейцин, изолейцин, алин) и незаменимых аминокислот (тирозин, треонин и лизин) [40, 54].

Разработка технологий получения белковых продуктов и компонентов с высокой добавленной стоимостью, переработка малоценных отходов возобновляемого растительного сырья и использование растительных белков в пищевой промышленности являются важнейшим приоритетом в настоящее время.

Семенная оболочка льна содержит клетчатку и слизистые вещества.

Пищевые волокна – это вещества, не перевариваемые пищеварительными ферментами организма человека, но перерабатываемые полезной микробиотой кишечника.

Семена льна служат хорошим источником как растворимых, так и нерастворимых *пищевых волокон*. Они содержат 35–45% клетчатки, две трети из которых нерастворимые, а треть – растворимые волокна. Нерастворимые волокна состоят из целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. Большая часть растворимой клетчатки представляет собой слизь оболочки семян. Клетчатка играет важную роль в поддержании здоровья человека [25].



*Полисахариды* льняной слизи составляют основную часть углеводов семян льна. Они легко растворяются в холодной воде, образуют вязкие растворы при небольших концентрациях (1–3%), показано их влияние на снижение гликемического индекса, содержания холестерина в крови, а также пребиотическое действие [55]. Полисахариды семян льна относятся к пищевым волокнам, которые являются физиологически необходимым компонентом пищи, что позволяет рассматривать их как биологически ценный компонент для стабилизации овощных и фруктовых соков, в качестве ингредиента для предотвращения синерезиса и улучшения текстуры молочных продуктов. Вододерживающая способность (ВУС) полисахаридов семян льна сопоставима с ВУС гуаровой камеди. По растворимости, пеноустойчивости и вязкости их можно использовать в качестве аналога гуммиарабика в пищевых технологиях.

Для пищевой промышленности водорастворимые полисахариды растительных слизей представляют интерес в качестве технологических пищевых добавок типа гидроколлоидов, которые играют роль структурообразователя, водосвязывающего и жиродерживающего агента, загустителя, стабилизатора и пр. Их также рассматривают в качестве растворимых пищевых волокон, которые являются незаменимым функциональным пищевым ингредиентом с доказанным физиологическим действием [56, 57]. Потребность в подобных пищевых добавках для производства продуктов здорового питания растет с каждым годом.

В пищевых продуктах полисахариды выполняют важную функцию обеспечения их качества и текстуры: твердости, хрупкости, плотности, загустевания, вязкости, липкости, гелеобразующей способности. Именно благодаря полисахаридам образуется структура пищевого продукта – мягкая или хрупкая, набухшая или желеобразная. Различия в строении и свойствах отдельных полисахаридов, используемых в качестве пищевых добавок (гидроколлоидов), обуславливают многообразие выполняемых ими функций: в качестве желеобразующего агента [58], структурообразователя [59], стабилизатора [60], заменителя жира [61, 62], пребиотика [63], съедобного покрытия и пленки [64, 65]. Они не только увеличивают вязкость, но и способствуют повышению биологической и пищевой ценности тех продуктов, к которым их добавляют.

Особенностью углеводного состава семян льна является минимальное количество сахаров и крахмала, а большинство углеводов представлено в виде слизиобразующих полисахаридов (слизей). До недавнего времени считалось, что слизи льна представляют собой комплекс двух полисахаридов, отличающихся друг от друга по

физико-химическим свойствам, таким как состав, молекулярная масса, структурная конформация, показатели вязкости. Основной слизиобразующий полисахарид, составляющий до 80% от общей доли, является смесью арабиноксилана (56%) и галактоглобулана (44%). Минорный компонент слизей (до 20%) представляет собой гетерогенную группу галактуронанов [66].

Льняная слизь представляет собой смесь водорастворимых полисахаридов, включающих главным образом L-лактозу, D-ксилозу, L-рамнозу и D-галактуроновую кислоту. Полисахариды слизи образуют две основные фракции: нейтральную и кислую. Нейтральные полисахариды, или арабиноксиланы, состоят из остатков ксилана, соединенных  $\beta$  (1→4) связями в основной цепи, и L-арабинозы и D-галактозы в боковых цепях. Отрицательно заряженная фракция содержит L-рамнозу, D-галактозу, D-галактуроновую кислоту. Основными полисахаридами кислой фракции являются полисахарид из остатков рамнозы, соединенных в положении  $\alpha$  (1→2), и полисахарид из остатков галактуроновой кислоты. Боковые цепи образованы фруктозой и галактозой. Соотношение этих фракций зависит от генотипа льна и во многом определяет свойства полисахаридов льняных слизей, в том числе и реологические [67].

Отличительной особенностью углеводов семян льна является также содержание в них водорастворимых полисахаридов – пентозанов, которые при замачивании способны образовывать слизь на поверхности семян, ее содержание составляет примерно 2–7% от общей массы. Слизь семян льна масличного являются гетерогенной системой полисахаридов, в состав которых входят рамноза – 7,9%, фруктоза – 3,0%, арабиноза – 8,9%, ксилоза – 33,0%, галактоза – 14,1%, глюкоза – 3,7%, галактуроновая кислота – 28,6% [32].

По реологическим свойствам полисахариды льняной слизи близки к гуаровой камеди, широко используемой в пищевом производстве [68]. Они представляют практический интерес в производстве пищевых продуктов в качестве вододерживающего агента, текстуратора и связующего компонента, использование которого позволит частично снизить потребность в импортных компонентах.

Тем не менее в качестве монокомпонента гидроколлоиды семян льна используются довольно редко из-за недостаточной информации об их функциональных свойствах.

Гидроколлоиды семян льна в Республике Беларусь не производятся. Возможность их получения основана на доступности сырья (семена льна отечественных сортов) и результатах научных исследований.

**Заключение.** Таким образом, в настоящее время приоритетным направлением в области создания инновационных пищевых продуктов является разработка технологий производства продуктов функционального и специализированного назначения, пользующихся спросом среди потребителей.

Функциональные продукты оказывают дополнительное влияние на организм человека, помимо основного питания. Продукты растительного происхождения, в том числе выделенные из

семян льна, благодаря своему составу способствуют общему укреплению здоровья.

Комплексная переработка льна с использованием волокна для получения целлюлозы,  $\alpha$ -целлюлозы и глубокая переработка семян, обеспечивающая извлечение масла, пищевых волокон, полисахаридного комплекса (камедей) и пищевого белка, являются перспективным направлением и имеют важное значение для пищевой, фармацевтической, косметической и других отраслей промышленности.

### Список литературы

1. Тавгень Е., Вразалица А. Мировой рынок льняной продукции: обзор // Наука и инновации. 2021. № 8 (222). С. 61–67.
2. Flax: Ancient to modern food / Н. Qamar [et al.] // Pure and Applied Biology. 2019. Vol. 8, no. 4. P. 2269–2276. DOI: 10.19045/bspab.2019.80173.
3. Diederichsen A., Fu Y. B. Phenotypic and molecular (RAPD) differentiation of four infraspecific groups of cultivated flax (*Linum usitatissimum* L. subsp. *usitatissimum*) // Gen. Res. and Crop Evol. 2006. Vol. 53. P. 77–90. DOI: 10.1007/s10722-004-0579-8.
4. Diederichsen A. Comparison of genetic diversity of flax (*Linum usitatissimum* L.) between Canadian cultivars and a world collection // Plant Breeding. 2001. Vol. 120, no. 4. P. 360–362. DOI: 10.1046/j.1439-0523.2001.00616.x.
5. Новиков Э. В., Басова Н. В., Безбабченко А. В. Лубяные культуры в России и за рубежом: состояние, проблемы и перспективы их переработки // Технические культуры. Научный сельскохозяйственный журнал. 2021. № 1. С. 30–40. DOI: 10.54016/SVITOK.2021.1.1.005.
6. Степанова Н. В., Чирик Д. П. Оценка сырьевого потенциала льна масличного // Вестник Белорусской государственной сельскохозяйственной академии. 2021. № 1. С. 126–129.
7. Королева Е. Н., Новиков Э. В., Безбабченко А. В. Возможность получения длинного волокна из тресты масличного льна на различном технологическом оборудовании // Сельскохозяйственные машины и технологии. 2021. Т. 15, № 2. С. 19–25. DOI 10.22314/2073-7599-2021-15-2-19-25.
8. Титок В. В., Леонтьев В. Н., Лугин В. Г. Современные инструментальные методы анализа льнопродукции. Минск: БГТУ, 2011. 278 с.
9. Comparative analysis of fiber structure and cellulose contents in flax and hemp fibres / G. Zommere [et al.] // Materials Science Textile and Clothing Technology. 2013. Vol. 8. P. 96–104. DOI: 10.7250/mstct.2013.016.
10. Шаршунов В. А., Алексеенко А. С., Цайц М. В. Состояние льноводческой отрасли Республики Беларусь и пути повышения ее эффективности // Вестник Белорусской государственной сельскохозяйственной академии. 2019. № 2. С. 267–271.
11. Сайт Национального статистического комитета Республики Беларусь. URL: <http://belstat.gov.by/> (дата обращения: 24.02.2024).
12. Сайт Министерства сельского хозяйства и продовольствия Республики Беларусь. URL: <https://mshp.gov.by/ru/> (дата обращения: 20.03.2024).
13. Миневич И. Э., Осипова Л. Л., Зубцов В. А. Реологические свойства растворов полисахаридов семян льна // Пищевая промышленность. 2017. № 5. С. 38–40.
14. Вокурова Д. А., Никифорова Т. Е. Влияние метода подготовки целлюлозосодержащего сорбента на основе льняного волокна на его функциональные свойства // Вестник МГТУ. 2022. Т. 25, № 3. С. 153–167. DOI: 10.21443/1560-9278-2022-25-3-153-167.
15. Химический состав волокна и костры лубяных культур и продуктов их щелочной делигнификации / А. А. Корчагина [и др.] // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13, № 4. С. 621–630. DOI: 10.21285/2227-2925-2023-13-4-621-630.
16. Пестис М. В., Шинтарь И. М., Пестис П. В. Состояние и перспективы производства и переработки льна в условиях Гродненской области: монография. Гродно: ГГАУ, 2011. 168 с.
17. Рожмина Т. А., Понажев В. П. Состояние и перспективы развития льняного сектора России // Вестник Российской академии естественных наук. 2015. № 1. С. 59–63.
18. Целлюлозный продукт с содержанием  $\alpha$ -целлюлозы 98,5% и выше и промышленный способ его получения: пат. RU 2703250 C2 / Е. А. Луканин, Д. А. Егоров. Оpubл. 15.10.2019.
19. Способ получения льняной целлюлозы: пат. RU 276635 C1 / И. И. Малов, А. А. Ишпаева, Е. В. Шамина, Р. Ф. Гагина, М. Р. Фахрутдинов, Ю. М. Михайлов. Оpubл. 24.03.2022.

20. Способ получения очищенного льняного волокна: пат. RU 2347862 С1 / В. Н. Галашина, А. П. Морыганов, А. Г. Захаров, А. Р. Данилов, А. М. Гатаулич. Опубл. 27.02.2009.
21. Высококачественные целлюлозы из различного вида сырья и управление процессом их получения / З. Т. Валишина [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2014. № 21. С. 29–31.
22. Processing and properties of PCL/cotton linter compounds / E. V. Bezerra [et al.] // Materials Research. 2017. Vol. 20. P. 317–325. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2016-0084.
23. Богданова О. Ф., Горач О. А. Особенности получения целлюлозы из льняного волокна моносульфитным способом // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2022. № 1. С. 183–187.
24. Малюшевская А. П., Малюшевский П. П., Ющишина А. Н. Получение целлюлозы из льняного волокна с использованием электроразрядной объемной кавитации // Электронная обработка материалов. 2020. Т. 56, № 2. С. 49–54. DOI: 10.5281/zenodo.3747835.
25. Raghuwanshi V. P., Agrawal R. S., Mane K. A. Flaxseed as a functional food: a review // Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry. 2019. Vol. 8, no. 3. P. 352–354.
26. Bernacchia R., Preti R., Vinci G. Chemical composition and health benefits of flaxseed // Austin Journal of Nutrition and Food Sciences. 2014. Vol. 2, no. 8. P. 1–9.
27. A review of phytochemicals and uses of flaxseed / M. Yasmeen [et al.] // International Journal of Chemical and Biochemical Sciences. 2018. Vol. 13. P. 70–75.
28. Health benefits of flaxseed and its peptides (linosorbs) / Y. Y. Shim [et al.] // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 2024. Vol. 64, no. 7. P. 1845–1864. DOI: 10.1080/10408398.2022.2119363.
29. Recent advances in utilization of flaxseed as potential source for value addition / P. Kaur [et al.] // Oilseeds & Fats Crops and Lipids. 2018. Vol. 25, no. 3. P. 1–11. DOI: 10.1051/ocl/2018018.
30. Федорова Р. А. Биохимические основы продуктов переработки зерна. Мука. СПб.: Университет ИТМО, 2017. 98 с.
31. Химический состав российских пищевых продуктов: справочник / под ред. И. М. Скурихина, В. А. Тутельяна. М.: ДеЛи принт, 2002. 236 с.
32. Зубцов В. А., Осипова Л. Л., Лебедева Т. И. Льняное семя, его состав и свойства // Российский химический журнал. 2002. № 2. С. 14–16.
33. Морозова И. М., Мазурова Н. Н., Морозов И. М. Биохимический состав семян масличных культур, используемых при производстве кормовой продукции // Вестник ВГУ. 2022. № 1. С. 48–53.
34. Общий химический и аминокислотный состав семян наиболее распространенных масличных культур семейства Brassicaceae / Ю. Ю. Поморова [и др.] // Масличные культуры. 2021. № 3. С. 78–90. DOI: 10.25230/2412-608X-2021-3-187-78-90.
35. Андроник Е. Л., Снопов А. Н., Иванова Е. В. Районированные и перспективные белорусские сорта льна масличного // Масличные культуры: научно-технический бюллетень Всероссийского научно-исследовательского института масличных культур. 2018. № 3 (175). С. 161–164. DOI: 10.25230/2412-608X-2018-3-175-161-164.
36. Silska G., Walkowiak M. Comparative analysis of fatty acid composition in 84 accessions of flax (*Linum usitatissimum* L.) // Journal of Pre-Clinical and Clinical Research. 2019. Vol. 13, no. 3. P. 118–129. DOI: 10.26444/jpcr/111889.
37. Исследование жирнокислотного и витаминного состава льняного масла холодного отжима / А. Н. Остриков [и др.] // Пищевая промышленность. 2020. № 8. С. 52–55. DOI: 10.24411/0235-2486-2020-10086.
38. Kamal-Eldina A., Yanishlievab N. V. N-3 fatty acids for human nutrition: stability considerations // European Journal of Lipid Science and Technology. 2002. Vol. 104. P. 825–836. DOI: 10.1002/1438-9312(200212)104:123.0.CO;2-N.
39. Гамаюрова В. С., Ржечицкая Л. Э. Мифы и реальность в пищевой промышленности. Сравнение пищевой и биологической ценности растительных масел // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 18. С. 146–155.
40. Flaxseed bioactive compounds: chemical composition, functional properties, food applications and health benefits-related gut microbes / A. Mueed [et al.] // Foods. 2022. Vol. 11, no. 20. P. 1–25. DOI: 10.3390/foods11203307.
41. Murphy P. A., Hendrich S. Phytoestrogens in foods // Adv. Food Nutr. 2002. Vol. 44. P. 195–246. DOI: 10.1016/S1043-4526(02)44005-3.
42. High-performance liquid chromatographic analysis of secoisolariciresinoldiglucoside and hydroxycinnamic acid glucosides in flaxseed by alkaline extraction / C. Eliasson [et al.] // J. Chromatography A. 2003. Vol. 1012, no. 1. P. 151–159. DOI: 10.1016/S0021-9673(03)01136-1.

43. Mazur W. Phytoestrogen content in foods // *Bailliere's Clinical Endocrinology and Metabolism*. 1998. Vol. 12. P. 729–742. DOI: 10.1016/S0950-351X(98)80013-X.
44. Лен масличный как источник лигнанов для получения фитопрепаратов с антиаллергенной и антиоксидантной активностью / В. Н. Леонтьев [и др.] // *Нетрадиционные природные ресурсы, инновационные технологии и продукты: сб. науч. тр.* 2007. № 15. С. 120–125.
45. Isotope dilution gas chromatographic-mass spectrometric method for the determination of isoflavonoidscoumestrol and lignans in food samples / W. Mazur [et al.] // *Anal. Biochem*. 1996. Vol. 233. P. 169–180. DOI: 10.1006/abio.1996.0025.
46. Kraushofer T. Determination of matairesinol in flax seed by HPLC with coulometric electrode array detection // *Journal of Chromatography B*. 2002. Vol. 777. P. 61–66. DOI: 10.1016/S1570-0232(01)00577-3.
47. Intake of the plant lignans secoisolariciresinol, matairesinol, lariciresinol, and pinoresinol in Dutch men and women / I. E. Milder [et. al.] // *Journal Nutr*. 2005. Vol. 135, no. 5. P. 1202–1207. DOI: 10.1093/jn/135.5.1202.
48. Mazur W., Adlercreutz H. Natural and anthropogenic environmental oestrogens: the scientific basis for risk assessment, naturally occurring oestrogens in food // *Pure and Applied Chemistry*. 1998. Vol. 70. P. 1759–1776. DOI: 10.1351/pac199870091759.
49. Кудинов П. И., Щеколдина Т. В., Слизька А. С. Современное состояние и структура мировых ресурсов растительного белка // *Известия вузов. Пищевая технология*. 2012. № 4. С. 124–130.
50. Получение белковых продуктов из нетрадиционных источников и перспективы их использования / В. И. Манжесов [и др.] // *Современные наукоемкие технологии*. 2013. № 8, ч. 2. С. 316–317.
51. Белковые изоляты из растительного сырья: обзор современного состояния и анализ перспектив развития технологии получения белковых изолятов из растительного сырья / Д. В. Компанцев [и др.] // *Современные проблемы науки и образования*. 2016. № 1. С. 58–69.
52. Щербаков Е. В. Применение биотехнологических методов при переработке растительного масличного сырья: монография. Краснодар: Ризограф, 2006. 288 с.
53. Щербаков В. Г., Лобанов В. Г., Минаков А. Д. Белки масличных семян: монография. Краснодар: Изд-во КубГТУ, 2010. 185 с.
54. Воронова Н. С., Бередина Л. С. Исследование белков семян льна как полноценных и необходимых для здоровья человека // *Молодой ученый*. 2015. № 14. С. 144–147.
55. Цыганова Т. Б., Миневич И. Э., Осипова Л. Л. Полисахариды семян льна: практическое применение // *Теоретические аспекты хранения и переработки сельхозпродукции*. 2019. № 2. С. 24–36. DOI: 10.36107/spfp.2019.151.
56. Сравнительная характеристика камедей и перспективы их применения для загущения соусов / М. А. Муханова [и др.] // *Индустрия питания*. 2021. Т. 6, № 3. С. 58–68. DOI: 10.29141/2500-1922-2021-6-3-7.
57. Особенности процесса экстракции полисахаридов слизи из семян льна / И. Э. Миневич [и др.] // *Научный журнал НИУ ИТМО*. 2018. № 2. С. 3–11. DOI: 10.17586/2310-1164-2018-11-2-3-11.
58. Yang J., Choi Y. J., Hahn J. Development of flaxseed gum/konjac glucomannan with agar as gelling agents with enhanced elastic properties // *Food Science and Biotechnology*. 2023. Vol. 32, no. 2. P. 181–192. DOI: 10.20944/preprints202104.0189.v1.
59. Linseed (*Linum usitatissimum* L.) mucilage as a novel structure forming agent in gluten-free bread / J. Korus [et al.] // *Food Science and Technology*. 2015. Vol. 62, no. 1. P. 257–264. DOI: 10.1016/j.lwt.2015.01.040.
60. Puligundla P., Lim S. A review of extraction techniques and food applications of flaxseed mucilage // *Foods*. 2022. Vol. 11. P. 1677. DOI: 10.3390/foods11121677.
61. Manufacture of functional fat-free cream cheese fortified with probiotic bacteria and flaxseed mucilage as a fat replacing agent / E. M. Akl [et al.] // *Current Nutrition & Food Science*. 2020. Vol. 16, no. 9. P. 1393–1403. DOI: 10.2174/1573401316666200227112157.
62. Role of flaxseed gum and whey protein microparticles in formulating low-fat model mayonnaises / K. Yang [et al.] // *Foods*. 2022. Vol. 11, no. 3. P. 282. DOI: 10.3390/foods11030282.
63. Preliminary evaluation of potential prebiotic capacity of selected legumes and seed mucilage on the probiotic strain *Lactobacillus rhamnosus* GG / K. W. Lai [et al.] // *Asia-pacific Journal of Molecular Biology and Biotechnology*. 2021. Vol. 29, no. 1. P. 60–72. DOI: 10.35118/apjmbb.2021.029.1.07.
64. Development of edible film from flaxseed mucilage / Y. B. Tee [et al.] // *BioResources*. 2016. Vol. 11, no. 4. P. 10 286–10 295. DOI: 10.15376/biores.11.4.10286-10295.
65. Chemical, physical, and barrier properties of edible film from flaxseed mucilage / Y. B. Tee [et al.] // *BioResources*. 2017. Vol. 12, no. 3. P. 6656–6664. DOI: 10.15376/biores.12.3.6656-6664.
66. Зеленцов С. В., Мошненко Е. В. Количественная и качественная оценка слизей семян масличных сортов льна *Linum usitatissimum* L. // *Масличные культуры: науч.-техн. бюл. Всеросс. науч.-исслед. ин-та масличных культур*. 2012. № 2. С. 95–102.

67. Киреева М. С. Функционально-технологические свойства семян льна и разработка технологии мучных кондитерских изделий специализированного назначения на их основе: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.07. СПб., 2014. 113 л.

68. Cui W., Mazza G. Physico-chemical characteristics of flaxseed gum // *Food Research International*. 1996. Vol. 29. P. 397–402. DOI: 10.1016/0963-9969(96)00005-1.

### References

1. Tavgen E., Vrazalitsa A. The world market of linen products: an overview. *Nauka i innovatsii* [Science and innovation], 2021, no. 8 (222), pp. 61–67 (In Russian).

2. Qamar H., Ilyas M., Shabbir G., Irshad G., Nisar F., Abbas S. M., Ghias M., Arshad F. Flax: Ancient to modern food. *Pure and Applied Biology*, 2019, vol. 8, no. 4, pp. 2269–2276. DOI: 10.19045/bspab.2019.80173.

3. Diederichsen A., Fu Y. B. Phenotypic and molecular (RAPD) differentiation of four infraspecific groups of cultivated flax (*Linum usitatissimum* L. subsp. *usitatissimum*). *Gen. Res. and Crop Evol.*, 2006, vol. 53, pp. 77–90. DOI: 10.1007/s10722-004-0579-8.

4. Diederichsen A. Comparison of genetic diversity of flax (*Linum usitatissimum* L.) between Canadian cultivars and a world collection. *Plant Breeding*, 2001, vol. 120, no. 4, pp. 360–362. DOI: 10.1046/j.1439-0523.2001.00616.x.

5. Novikov E. V., Basova N. V., Bezbabchenko A. V. Bast crops in Russia and abroad: state, problems and prospects of their processing. *Tekhnicheskie kul'tury. Nauchnyy sel'skohozyaystvennyy zhurnal* [Technical cultures. Scientific agricultural journal], 2021, no. 1, pp. 30–40 (In Russian). DOI: 10.54016/SVITOK.2021.1.1.005.

6. Stepanova N. V., Chirik D. P. Assessment of the raw material potential of oilseed flax. *Vestnik Belorusskoy gosudarstvennoy sel'skohozyaystvennoy akademii* [Bulletin of the Belarusian State Agricultural Academy], 2021, no. 1, pp. 126–129 (In Russian).

7. Koroleva E. N., Novikov E. V., Bezbabchenko A. V. The possibility of obtaining long fiber from oilseed flax trusts on various technological equipment. *Sel'skohozyaystvennyye mashiny i tekhnologii* [Agricultural machinery and technology], 2021, vol. 15, no. 2, pp. 19–25 (In Russian). DOI: 10.22314/2073-7599-2021-15-2-19-25.

8. Titok V. V., Leont'ev V. N., Lugin V. G. *Sovremennyye instrumental'nyye metody analiza l'noпродукции* [Modern instrumental methods for the analysis of flax products]. Minsk, BSTU Publ., 2011. 278 p. (In Russian).

9. Zommere G., Vilumsone A., Kalnina D., Solizenko R., Stramkale V. Comparative analysis of fiber structure and cellulose contents in flax and hemp fibres. *Materials Science Textile and Clothing Technology*, 2013, vol. 8, pp. 96–104. DOI: 10.7250/mstct.2013.016.

10. Sharshunov V. A., Alekseenko A. S., Cajc M. V. The state of the agricultural sector of the Republic of Belarus and ways to improve its efficiency. *Vestnik Belorusskoy gosudarstvennoy sel'skohozyaystvennoy akademii* [Bulletin of the Belarusian State Agricultural Academy], 2019, no. 2, pp. 267–271 (In Russian).

11. National Statistical Committee of the Republic of Belarus'. Available at: <http://belstat.gov.by/> (accessed 24.02.2024) (In Russian).

12. Ministry of Agriculture and Food of the Republic of Belarus'. Available at: <https://mshp.gov.by/ru/> (accessed 24.02.2024) (In Russian).

13. Minevich I. E., Osipova L. L., Zubtsov V. A. Rheological properties of solutions of polysaccharides of flax seeds. *Pishchevaya promyshlennost'* [Food industry], 2017, no. 5, pp. 38–40 (In Russian).

14. Vakurova D. A., Nikiforova T. E. The influence of the method of preparation of a cellulose-containing sorbent based on flax fiber on its functional properties. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Moscow State Technical University], 2022, vol. 25, no. 3, pp. 153–167 (In Russian). DOI: 10.21443/1560-9278-2022-25-3-153-167.

15. Korchagina A. A., Gladysheva E. K., Budaeva V. V., Skiba E. A. Chemical composition of fiber and bonfires of bast crops and products of their alkaline delignification. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya* [News of universities. Applied Chemistry and Biotechnology], 2023, vol. 13, no. 4, pp. 621–630 (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2023-13-4-621-630.

16. Pestis M. V., Shintar' I. M., Pestis P. V. *Sostoyaniye i perspektivy proizvodstva i pererabotki l'na v usloviyakh Grodnenskoy oblasti: monografiya* [The state and prospects of flax production and processing in the Grodno region: monograph]. Grodno, GGAU Publ., 2011. 168 p. (In Russian).

17. Rozhmina T. A., Ponazhev V. P. The state and prospects of development of the Russian linen sector. *Vestnik Rossiyskoy akademii estestvennykh nauk* [Bulletin of the Russian Academy of Natural Sciences], 2015, no. 1, pp. 59–63 (In Russian).

18. Lukanin E. A., Egorov D. A. Cellulose product with a content of  $\alpha$ -cellulose 98.5% and above and an industrial method for its production. Patent RU 2703250, 2019 (In Russian).

19. Malov I. I., Ishbaev A. A., Shakhmina E. V., Gatina R. F., Fakhrutdinov M. R., Mikhailov Yu. M. Method of producing flax pulp. Patent RU 276635, 2022 (In Russian).
20. Galashina V. N., Moryganov A. P., Zakharov A. G., Danilov A. R., Gataullin A. M. Method of obtaining purified flax fiber. Patent RU 2347862, 2009 (In Russian).
21. Valishina Z. T., Kostochko A. V., Shipina O. T., Aleksandrov A. A. High-quality celluloses from various types of raw materials and control of their production process. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2014, no. 21, pp. 29–31 (In Russian).
22. Bezerra E. B., Campos França D., Diniz de Souza Morais D., de Freitas Rosa M., Saraiva Morais J. P., Araujo E. M., Ramos Wellen R. M. Processing and properties of PCL/cotton linter compounds. *Materials Research*, 2017, vol. 20, pp. 317–325. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2016-0084.
23. Bogdanova O. F., Gorach O. A. Features of obtaining cellulose from flax fiber by monosulfite method. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Tekhnologiya tekstil'noy promyshlennosti* [News of higher educational institutions. Textile industry technology], 2022, no. 1, pp. 183–187 (In Russian).
24. Malyushevskaya A. P., Malyushevskiy P. P., Yushchishina A. N. Production of cellulose from flax fiber using electric discharge volumetric cavitation. *Elektronnaya obrabotka materialov* [Electronic processing of materials], 2020, vol. 56, no. 2, pp. 49–54 (In Russian). DOI: 10.5281/zenodo.3747834.
25. Raghuwanshi V. P., Agrawal R. S., Mane K. A. Flaxseed as a functional food: a review. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, 2019, vol. 8, no. 3, pp. 352–354.
26. Bernacchia R., Preti R., Vinci G. Chemical composition and health benefits of flaxseed. *Austin Journal of Nutrition and Food Sciences*, 2014, vol. 2, no. 8, pp. 1–9.
27. Yasmeen M., Nisar S., Tavallali V., Khalid T. A review of phytochemicals and uses of flaxseed. *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences*, 2018, vol. 13, pp. 70–75.
28. Shim Y. Y., Kim J. H., Cho J. Y., Reaney M. J. T. Health benefits of flaxseed and its peptides (linusorbs). *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2024, vol. 64, no. 7, pp. 1845–1864. DOI: 10.1080/10408398.2022.2119363.
29. Kaur P., Waghmare R., Kumar V., Rasane P. Recent advances in utilization of flaxseed as potential source for value addition. *Oilseeds & Fats Crops and Lipids*, 2018, vol. 25, no. 3, pp. 1–11. DOI: 10.1051/ocf/2018018.
30. Fedorova R. A. *Biokhimicheskiye osnovy produktov pererabotki zerna. Muka* [Biochemical bases of grain processing products. Flour]. St. Petersburg, ITMO University Publ., 2017. 98 p. (In Russian).
31. *Khimicheskiy sostav rossiyskikh pishchevykh produktov: spravochnik* [Chemical composition of Russian food products: a reference book]. Ed. by I. M. Skurikhin, V. A. Tutel'yan. Moscow, DeLi print Publ., 2002. 236 p. (In Russian).
32. Zubtsov V. A., Osipova L. L., Lebedeva T. I. Flaxseed, its composition and properties. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* [Russian chemical journal], 2002, no. 2, pp. 14–16 (In Russian).
33. Morozova I. M., Mazurova N. N., Morozov I. M. Biochemical composition of oilseeds used in the production of feed products. *Vestnik VGU* [Bulletin of the VSU], 2022, no. 1, pp. 48–53 (In Russian).
34. Pomorova Yu. Yu., Pyatovsky V. V., Beskorovayny D. V., Serova Yu. M., Bolkhovitina Yu. S., Shemet Yu. Y. General chemical and amino acid composition of seeds of the most common oilseeds of the Brassicaceae family. *Maslichnye kul'tury* [Oilseeds], 2021, no. 3, pp. 78–90 (In Russian). DOI: 10.25230/2412-608X-2021-3-187-78-90.
35. Andronik E. L., Snopov A. N., Ivanova E. V. Released and promising oil flax varieties from Belarus. *Maslichnye kul'tury: nauchno-tekhnicheskiy byulleten' Vserossiyskogo nauchno-issledovatel'skogo instituta maslichnykh kul'tur* [Oilseeds: scientific and technical bulletin of the All-Russian Scientific Research Institute of Oilseeds], 2018, vol. 3, no. 175, pp. 161–164 (In Russian). DOI: 10.25230/2412-608X-2018-3-175-161-164.
36. Silska G., Walkowiak M. Comparative analysis of fatty acid composition in 84 accessions of flax (*Linum usitatissimum* L.). *Journal of Pre-Clinical and Clinical Research*, 2019, vol. 13, no. 3, pp. 118–129. DOI: 10.26444/jpcr/111889.
37. Ostrikov A. N., Kleimenova N. L., Bolgova I. N., Kopylov M. V., Zheltoukhova E. Y. Investigation of the fatty acid and vitamin composition of cold-pressed linseed oil. *Pishchevaya promyshlennost'* [Food industry], 2020, no. 8, pp. 52–55 (In Russian). DOI: 10.24411/0235-2486-2020-10086.
38. Kamal-Eldina A., Yanishlievab N. V. N-3 fatty acids for human nutrition: stability considerations. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2002, vol. 104, pp. 825–836. DOI: 10.1002/1438-9312(200212)104:123.0.CO;2-N.
39. Gamayurova V. S., Rzhchitskaya L. E. Myths and reality in the food industry. Comparison of the nutritional and biological value of vegetable oils. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2011, no. 18, pp. 146–155 (In Russian).

40. Mueed A., Shibli S., Korma S. A., Madjirebaye P., Esatbeyoglu T., Deng Z. Flaxseed bioactive compounds: chemical composition, functional properties, food applications and health benefits-related gut microbes. *Foods*, 2022, vol. 11, no. 20, pp. 1–25. DOI: 10.3390/foods11203307.
41. Murphy P. A., Hendrich S. Phytoestrogens in foods. *Adv. Food Nutr.*, 2002, vol. 44, pp. 195–246. DOI: 10.1016/S1043-4526(02)44005-3.
42. Eliasson C., Kamal-Eldin A., Andersson R., Aman P. High-performance liquid chromatographic analysis of secoisolariciresinoldiglycoside and hydroxycinnamic acid glucosides in flaxseed by alkaline extraction. *J. Chromatography A*, 2003, vol. 1012, no. 1, pp. 151–159. DOI: 10.1016/S0021-9673(03)01136-1.
43. Mazur W. Phytoestrogen content in foods. *Bailliere's clinical endocrinology and metabolism*, 1998, vol. 12, pp. 729–742. DOI: 10.1016/S0950-351X(98)80013-X.
44. Leontiev V. N. Oilseed flax as a source of lignans for the production of phytopreparations with anti-allergenic and antioxidant activity. *Netraditsionnye prirodnyye resursy, innovatsionnye tekhnologii i produkty: sbornik nauchnykh trudov* [Non-traditional natural resources, innovative technologies and products: a collection of scientific papers], 2007, no. 15, pp. 120–125 (In Russian).
45. Mazur W. Isotope dilution gas chromatographic-mass spectrometric method for the determination of isoflavonoidscoumestrol and lignans in food samples. *Anal. Biochem*, 1996, vol. 233, pp. 169–180. DOI: 10.1006/abio.1996.0025.
46. Kraushofer T., Sontag G. Determination of matairesinol in flax seed by HPLC with coulometric electrode array detection. *Journal of Chromatography B*, 2002, vol. 777, pp. 61–66. DOI: 10.1016/S1570-0232(01)00577-3.
47. Milder I. E., Feskens E. J., Arts I. C., Bueno de Mesquita H. B., Hollman P. C., Kromhout D. Intake of the plant lignans secoisolariciresinol, matairesinol, lariciresinol, and pinoresinol in Dutch men and women. *Journal Nutr.*, 2005, vol. 135, no. 5, pp. 1202–1207. DOI: 10.1093/jn/135.5.1202.
48. Mazur W., Adlercreutz H. Natural and anthropogenic environmental oestrogens: the scientific basis for risk assessment, naturally occurring oestrogens in food. *Pure and Applied Chemistry*, 1998, vol. 70, pp. 1759–1776. DOI: 10.1351/pac199870091759.
49. Kudinov, P. I., Shchekoldina T. V., Sliz'ka A. S. The current state and structure of the world's vegetable protein resources. *Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya* [News of universities. Food technology], 2012, no. 4, pp. 124–130 (In Russian).
50. Manzhosov V. I., Churikova S. Yu., Kurchaeva E. E. Obtaining protein products from non-traditional sources and prospects for their use. *Sovremennyye naukoemkiye tekhnologii* [Modern high-tech technologies], 2013, no. 8, part 2, pp. 316–317 (In Russian).
51. Kompantsev, D. V., Popov A. V., Privalov I. M., Stepanova E. F. Protein isolates from vegetable raw materials: a review of the current state and analysis of the prospects for the development of technology for the production of protein isolates from vegetable raw materials. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya* [Modern problems of science and education], 2016, no. 1, pp. 58–69 (In Russian).
52. Shcherbakov E. V. *Primeneniye biotekhnologicheskikh metodov pri pererabotke rastitel'nogo maslichnogo syr'ya* [Application of biotechnological methods in the processing of vegetable oilseeds]. Krasnodar, Rizoграф Publ., 2006, 288 p. (In Russian).
53. Shcherbakov V. G., Lobanov V. G., Minakova A. D. *Belki maslichnykh semyan* [Proteins of oilseeds]. Krasnodar, KubSTU Publ., 2010. 185 p. (In Russian).
54. Voronova N. S., Beredina L. S. The study of flax seed proteins as full-fledged and necessary for human health. *Molodoy uchenyy* [A young scientist], 2015, no. 14, pp. 144–147 (In Russian).
55. Tsyganova T. B., Minevich I. E., Osipova L. L. Flaxseed polysaccharides: practical application. *Teoreticheskiye aspekty khraneniya i pererabotki sel'hozproduksii* [Theoretical aspects of storage and processing of farm products], 2019, no. 2, pp. 24–36 (In Russian). DOI: 10.36107/spfp.2019.151.
56. Mukhanova M. A., Yakubova O. S., Bekisheva A. A., Aizatulina N. R. Guar comparative characteristics and prospects of their use for sauces gelation. *Pishchevaya promyshlennost'* [Food industry], 2021, vol. 6, no. 3, pp. 58–68 (In Russian). DOI: 10.29141/2500-1922-2021-6-3-7.
57. Minevich I. E., Osipova L. L., Nechiporenko A. P., Smirnova E. I., Melnikova M. I. Features of the process of extraction of mucus polysaccharides from flax seeds. *Nauchnyy zhurnal NIU ITMO* [ITMO Research Institute] journal, 2018, no. 2, pp. 3–11 (In Russian). DOI: 10.17586/2310-1164-2018-11-2-3-11.
58. Yang J., Choi Y. J., Hahn J. Development of flaxseed gum/konjac glucomannan with agar as gelling agents with enhanced elastic properties. *Food Science and Biotechnology*, 2023, vol. 32, no. 2, pp. 181–192. DOI: 10.20944/preprints202104.0189.v1.
59. Korus J., Witczak T., Ziobro R., Juszczak L. Linseed (*Linum usitatissimum* L.) mucilage as a novel structure forming agent in gluten-free bread. *Food Science and Technology*, 2015, vol. 62, no. 1, pp. 257–264. DOI: 10.1016/j.lwt.2015.01.040.

60. Puligundla P., Lim S. A review of extraction techniques and food applications of flaxseed mucilage. *Foods*, 2022, vol. 11, p. 1677. DOI: 10.3390/foods11121677.
61. Akl E. M., Abdelhamid S. M., Wagdy S. M., Salama H. H. Manufacture of functional fat-free cream cheese fortified with probiotic bacteria and flaxseed mucilage as a fat replacing agent. *Current Nutrition & Food Science*, 2020, vol. 16, no. 9, pp. 1393–1403. DOI: 10.2174/1573401316666200227112157.
62. Yang K., Xu R., Xu X., Guo Q. Role of flaxseed gum and whey protein microparticles in formulating low-fat model mayonnaises. *Foods*, 2022, vol. 11, no. 3, p. 282. DOI: 10.3390/foods110302825.
63. Lai K. W., Ghazali H. M., How Y. H., Pui L. P. Preliminary evaluation of potential prebiotic capacity of selected legumes and seed mucilage on the probiotic strain *Lactobacillus rhamnosus* GG. *Asia-pacific Journal of Molecular Biology and Biotechnology*, 2021, vol. 29, no. 1, pp. 60–72. DOI: 10.35118/apjmbb.2021.029.1.07.
64. Tee Y. B., Wong J., Tan M. C., Talib R. A. Development of edible film from flaxseed mucilage. *BioResources*, 2016, vol. 11, no. 4, pp. 10 286–10 295. DOI: 10.15376/biores.11.4.10286-10295.
65. Tee Y. B., Tee L. T., Daengprok W., Talib R. A. Chemical, physical, and barrier properties of edible film from flaxseed mucilage. *BioResources*, 2017, vol. 12, no. 3, pp. 6656–6664. DOI: 10.15376/biores.12.3.6656-6664.
66. Zelentsov C. V., Moshnenko E. V. Quantitative and qualitative assessment of mucus of oilseed flax *Linum usitatissimum* L. *Maslichnyye kul'tury: nauchno-tekhnicheskiiy byulleten' Vserossiyskogo nauchno-issledovatel'skogo instituta maslichnykh kul'tur* [Oilseeds: scientific and technical bulletin of the All-Russian Scientific Research Institute of Oilseeds], 2012, no. 2, pp. 95–102 (In Russian).
67. Kireeva M. S. *Funktsional'no-tekhnologicheskiye svoystva semyan l'na i razrabotka tekhnologii muchnykh konditerskikh izdeliy specializirovannogo naznacheniya na ikh osnove. Dissertatsiya kandidata tekhnicheskikh nauk* [Functional and technological properties of flax seeds and the development of technology for flour confectionery products for specialized purposes based on them. Dissertation PhD (Engineering)]. St. Petersburg, 2014, 113 p. (In Russian).
68. Cui W., Mazza G. Physico-chemical characteristics of flaxseed gum. *Food Research International*, 1996, vol. 29, pp. 397–402. DOI: 10.1016/0963-9969(96)00005-1.

#### Информация об авторах

**Захарчук Дарья Дмитриевна** – аспирант кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: bekzarichya@gmail.com

**Болтовский Валерий Станиславович** – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v-boltovsky@rambler.ru

#### Information about the authors

**Zakharchuk Daria Dmitrievna** – PhD student, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bekzarichya@gmail.com

**Boltovsky Valery Stanislavovich** – 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: v-boltovsky@rambler.ru

Поступила 25.05.2024



УДК 661.152.3

**Е. В. Носко<sup>1</sup>, Л. С. Ещенко<sup>2</sup>**<sup>1</sup>ОАО «Белгорхимпром»<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ  
СЫРЬЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ И НРК-УДОБРЕНИЙ НА ИХ ОСНОВЕ**

В работе исследована термическая устойчивость исходных компонентов и НРК-удобрений на их основе в интервале температур 80–160°C. Установлена зависимость между составом азот-, фосфор-, калийсодержащих сырьевых компонентов, их соотношением в тукомесях и температурой термической устойчивости. Показано, что наиболее термически разлагаемым является диаммофос марки 18-46 (ТУ 113-08-556-93), потеря массы которого в интервале температур 80–100°C составляет 6,23–8,56 мас. %. Установлено влияние массового соотношения диаммофос : карбамид на термическую устойчивость получаемых на их основе НРК-удобрений. Исследовано влияние температуры на разложение суперфосфата аммонизированного как потенциального сырьевого компонента для НРК-удобрений, производимого ОАО «Гомельский химический завод». Разработаны варианты рецептур НРК-удобрений марок 15-15-15, 15-08-15 на основе исследуемых сырьевых компонентов. Показано, что термически наиболее стабильными являются удобрения с использованием в качестве фосфорсодержащего сырья аммофоса при массовом его соотношении к карбамиду 1 : 0,32 (марка 15-15-15), а также суперфосфата аммонизированного при массовом соотношении к карбамиду 1 : 0,37 (марка 15-08-15). Содержание фосфора в усвояемой форме в разработанной рецептуре удобрения марок 15-15-15, 15-08-15 достигает 94–96% от общего содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, полученные удобрения являются водорастворимыми. Представлены результаты исследования фазового состава образцов разработанных рецептур НРК-удобрения; отмечено, что в образцах присутствуют не только химические соединения, вносимые в шихту, такие как KCl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, но и KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, образовавшиеся в результате физико-химических превращений при ее нагревании.

**Ключевые слова:** НРК-удобрения, паровая грануляция, термическая стабильность, фосфаты аммония, карбамид, суперфосфат аммонизированный.

**Для цитирования:** Носко Е. В., Ещенко Л. С. Исследование термической устойчивости сырьевых компонентов и НРК-удобрений на их основе // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 92–97.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-11.

**E. V. Nosko<sup>1</sup>, L. S. Eschenko<sup>2</sup>**<sup>1</sup>JSC “Belgorkhimprom”<sup>2</sup>Belarusian State Technological University**INVESTIGATION OF THERMAL STABILITY OF RAW MATERIALS  
COMPONENTS AND NPK FERTILIZERS BASED ON THEM**

The work investigated the thermal stability of the initial components and NPK fertilizers based on them in the temperature range of 80–160°C. The dependence between the composition of nitrogen, phosphorus, potassium containing raw materials, their ratio in mixtures and the temperature of thermal stability has been established. It is shown that the most thermally decomposable is diamphos grade 18-46 (TU 113-08-556-93), whose mass loss in the temperature range of 80–100°C is 6.23–8.56 wt. %. The influence of the diamphos : urea mass ratio on the thermal stability of NPK fertilizers obtained on their basis has been established. The effect of temperature on the decomposition of ammoniated superphosphate as a potential raw material component for NPK fertilizers produced by JSC “Gomel Chemical Plant” has been studied. Variants of formulations of NPK fertilizers of grades 15-15-15, 15-08-15 based on the studied raw materials have been developed. It is shown that thermally the most stable fertilizers are those using ammonium as a phosphorus containing raw material with its mass ratio to urea equal to 1 : 0.32 (mark 15-15-15), as well as superphosphate ammoniated to urea with a mass ratio of 1 : 0.37 (mark 15-08-15). The content of phosphorus in the digestible form in the developed formulation of fertilizers of grades 15-15-15, 15-08-15 reaches 94–96% of the total content of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, this fertilizer is water-soluble. The results of the study of the phase composition of samples of the developed formulations of NPK fertilizer are presented, it is noted that the samples contain not only chemical compounds introduced

into the batch, such as KCl,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  as well as  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , formed as a result of physicochemical transformations during its heating.

**Keywords:** NPK fertilizers, steam granulation, thermal stability, ammonium phosphates, carbamide, ammoniated superphosphate.

**For citation:** Nosko E. V., Eschenko L. S. Investigation of thermal stability of raw materials components and NPK fertilizers based on them. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 2 (283), pp. 92–97 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-11.

**Введение.** Минеральные удобрения имеют огромное значение для увеличения урожайности сельскохозяйственных культур и повышения их качества. Основные преимущества применения комплексных удобрений, по сравнению с однокомпонентными, заключаются в обеспечении сбалансированного соотношения элементов питания под культуры [1, 2]. Исходя из этого, в Республике Беларусь развито производство NPK-удобрений как сложносмешанных, так и смешанных с различным соотношением питательных элементов. Простым вариантом получения удобрений является смешение сырьевых компонентов с последующим гранулированием, в частности паровой грануляцией, которое реализовано на ОАО «Беларуськалий». При тукосмешении используются фосфор-, азот-, калийсодержащие компоненты, которые производят как в Беларуси, так и за ее пределами. В качестве калийсодержащего компонента применяется флотационный хлористый калий, фосфорсодержащего – диаммонийфосфат, импортированный из Российской Федерации. Известно, что соли аммония термически малоустойчивы, особенно в атмосфере водяного пара, что показано рядом авторов [3, 4]. Кроме того, на термическую устойчивость производимых NPK-удобрений влияет как состав всех сырьевых компонентов, так и массовое соотношение между ними. Так, показано [5–7], что на выделение аммиака при сушке NPK-удобрений оказывает влияние массовое соотношение между сырьевыми компонентами и их состав. Отмечено [8], что в солевой смеси при производстве NPK-удобрений происходят сложные физико-химические превращения, направленные на образование ряда соединений как в твердом состоянии, так и в газообразном, в частности аммиака. Данный факт характерен как для процесса получения сложносмешанных, так и смешанных NPK-удобрений. Поэтому при паровой грануляции и сушке тукосмесей, как это и имеет место при производстве NPK-удобрений, возможно выделение аммиака, что вызывает загрязнение окружающей среды и приводит к потере азота как питательного элемента.

Поэтому целью работы явилось исследование термической устойчивости исходных сырье-

вых компонентов и смешанных NPK-удобрений на их основе, получаемых методом паровой грануляции.

**Основная часть.** В качестве объектов исследования использовали следующие сырьевые компоненты: аммофос марки 12-50 (ТУ ВУ 400069905.030-2006), диаммофос марки 18-46 (ТУ 113-08-556-93), карбамид марки Б (ГОСТ 2081–92), сульфат аммония (ГОСТ 9097–82), суперфосфат аммонизированный марки 9-30 (ТУ РБ 400069905.023-2004), а также NPK-удобрения 9-25-25, 15-15-15, 13-13-21, 7-20-30, 15-8-15, 6-18-34 (ТУ ВУ 600122610.006-2012), полученные смешением компонентов согласно рецептуре ОАО «Беларуськалий».

Исследование потери массы образцами проводили в интервале температур 40–160°C, которую оценивали на анализаторе влажности Sartorius MA-35 в изотермических условиях. Образцы измельчали до крупности –0,1 и –0,5 мм, просеивали через сито (0,1; 0,5 мм), затем равномерным слоем распределяли по поверхности анализатора влажности.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов осуществляли с использованием рентгеновского дифрактометра «Дрон-3» с излучением  $\text{CuK}\text{-}\alpha = 1,5405\text{\AA}$ .

Содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  общего, усвояемого, водорастворимого определяли согласно ГОСТ 20851.2–75 «Методы определения фосфатов».

Результаты исследования термической стабильности сырьевых компонентов, используемых при получении комплексных NPK-удобрений методом паровой грануляции, приведены в табл. 1. На основании экспериментальных данных установлено, что интенсивная потеря массы диаммофосом, в котором основным химическим соединением является гидроаммонийфосфат  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , начинается уже при 60°C и составляет 4,32 мас. %. При дальнейшем нагревании диаммофоса потеря массы возрастает (табл. 1), что связано с его разложением, при котором происходит выделение  $\text{NH}_3$ . Степень разложения, как следует из экспериментальных данных, зависит от тонины помола: с увеличением размера частиц до –0,5 мм потеря массы при 60°C в два раза меньше (2,7%), чем для образца фракции –0,1 мм (4,32%).

Таблица 1

**Результаты исследования термической стабильности сырьевых компонентов при нагревании  
в интервале температур 40–160°C**

Номер образца	Температура, °C	Потеря массы, мас. %					
		Диаммофос (-0,5 мм)	Диаммофос (-0,1 мм)	Аммофос	Карбамид	Сульфат аммония	Суперфосфат аммонизированный
1	40	0,59	0,79	0,38	0	0	0,30
2	60	2,7	4,32	0,58	0,10	0	0,50
3	80	6,23	7,22	1,15	0,30	0,29	0,86
4	100	7,61	8,56	1,44	2,33	2,98	1,27
5	120	8,64	11,8	2,16	11,46	–	–
6	140	10,36	13,5	4,714	–	–	–
7	160	12,22	17,7	6,06	–	–	–

Повышение температуры до 160°C приводит к интенсификации разложения диаммофоса, потеря массы превышает 10 мас. %.

Аммофос, который в основном состоит из дигидроаммонийфосфата  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , более устойчив к воздействию температур и до 80°C практически не разлагается (табл. 1). При дальнейшем нагревании до 120°C потеря массы достигает 2,16%, что может быть связано как с удалением химически связанной воды, так и с выделением  $\text{NH}_3$ .

Карбамид, как и аммофос, начинает разлагаться при нагревании до 100°C. При нагревании до 120°C карбамид начинает переходить в жидкую фазу и интенсивно разлагаться с выделением аммиака. Сульфат аммония, который используется для получения NPK-удобрений почти в каждой марке, так же, как и аммофос, устойчив к воздействию температуры до 80°C. Потеря массы образцом сульфата аммония начинается только при 100°C и достигает 2,98%. Суперфосфат аммонизированный на сегодняшний день не является исходным компонентом для получения NPK-удобрений, хотя он представляет несомненный интерес с точки зрения как его состава, так и продукта, производимого в Республике Беларусь. Потеря массы суперфосфатом аммонизированным составляет при 100°C 1,27 мас. %.

Результаты исследований термической устойчивости комплексных NPK-удобрений различных марок при 40, 80, 100°C в изотермических

условиях представлены в табл. 2. Удобрения марок 9-25-25, 7-20-30, 6-18-34 содержат флотационный хлористый калий, диаммонийфосфат, аммофос, сульфат аммония. Для получения марок удобрений 15-15-15, 13-13-21, 15-08-15 в состав шихты вводят карбамид. Так, при нагревании до 40°C потеря массы исследуемых образцов практически одинаковая и составляет от 0,15 до 0,36 мас. %. Нагревание образцов до 80°C способствует увеличению потери массы до 2,25%, при нагревании до 100°C потеря массы составляет 5,5% для удобрений, содержащих карбамид. Важно отметить, что исходные компоненты при нагревании до 100°C более термостабильны, чем удобрения на их основе. Это обусловлено протеканием физико-химических превращений, в результате которых происходит образование  $\text{NH}_3$ , что показано в работах [8–10].

Из экспериментальных данных вытекает, что удобрения марок 15-15-15, 15-08-15, 13-13-21, содержащие диаммофос с карбамидом, менее термоустойчивы. Исходя из этого, исследовано влияние соотношения диаммофос : карбамид на потерю аммиака. Результаты исследований термической стабильности смеси карбамида и диаммофоса в соотношениях карбамид : диаммофос = 1 : 1; 1 : 2; 1 : 4; 1 : 6 приведены в табл. 3.

Согласно табл. 3, потеря массы образцом, состоящим из диаммонийфосфата и карбамида, при массовом соотношении 1 : 6 равна 6,26 мас. %, но при увеличении содержания карбамида она растет и достигает 14,12 мас. %.

Таблица 2

**Потеря массы комплексных NPK-удобрений в зависимости от температуры сушки**

Номер образца	Температура сушки, °C	Марка удобрений					
		9-25-25	15-15-15	13-13-21	7-20-30	15-8-15	6-18-34
		Потеря массы, %					
1	40	0,15	0,36	0,33	0,29	0,24	0,33
2	80	1,42	2,25	1,82	1,14	0,99	1,48
3	100	2,50	5,50	4,65	1,54	4,24	1,96

Таблица 3  
**Влияние соотношения карбамид : диаммофос на потерю массы при сушке**

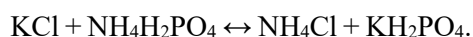
Температура нагревания, °С	Потеря массы, %, при массовом соотношении карбамид : диаммофос			
	1 : 1	1 : 2	1 : 4	1 : 6
80	14,12	8,78	7,95	6,26

Таким образом, очевидно, что массовая доля карбамида в составе NPK-удобрений влияет на термостабильность диаммофоса, одного из основных компонентов при тукосмешении. Поэтому разработка термостабильного состава для получения NPK-удобрений методом паровой грануляции является актуальной задачей, особенно для марок 15-15-15 и 15-08-15, для которых, как установлено, характерна потеря аммиака. Исходя из вышеизложенного, разработан состав данных марок и рассчитаны расходные нормы сырьевых компонентов NPK-удобрений. Исключая из рецептуры диаммофос как термически неустойчивое соединение, при этом закупаемое в Российской Федерации, в качестве азотсодержащего сырья использовали сульфат аммония, карбамид (производство ОАО «Гродно Азот»), фосфорсодержащего – аммофос, суперфосфат аммонизированный (производство ОАО «Гомельский химический завод»). В табл. 4 представлены расходные нормы компонентов и результаты исследований термической стабильности удобрения на их основе. Согласно этим данным, потеря массы удобрениями зависит от их состава, наиболее значительная потеря равна 5,03 мас. % и характерна для марки 15-15-15, включающего суперфосфат аммонизированный и карбамид (состав 2). В то же время использование аммофоса и карбамида при их массовом соотношении 1 : 0,35 приводит к получению удобрения, потеря массы которого не превышает 1,0%. Как показали экспериментальные исследования, разработанный состав удобрения 15-08-15 с использованием супер-фосфата аммонизированного и карбамида при массовом соотношении 1 : 0,37 является достаточно

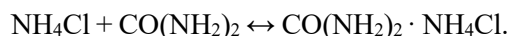
термически стабильным, поскольку потеря массы составляет 1,36 мас. %.

На рисунке (с. 96) представлена рентгенограмма удобрения марки 15-15-15, полученного по рецептуре, соответствующей составу 1 (табл. 4). Удобрение содержит KCl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, вносимые в шихту, а также KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, образовавшиеся в результате физико-химических превращений при ее нагревании.

Ранее отмечалось [8–10], что в удобрениях, в рецептуру которых входит хлорид калия, фосфат аммония, происходит процесс обменного разложения в результате реакции



Присутствие при этом в шихте карбамида способствует ускорению данного процесса за счет взаимодействия хлорида аммония с CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и смещения равновесия в сторону образования двойной соли по реакции



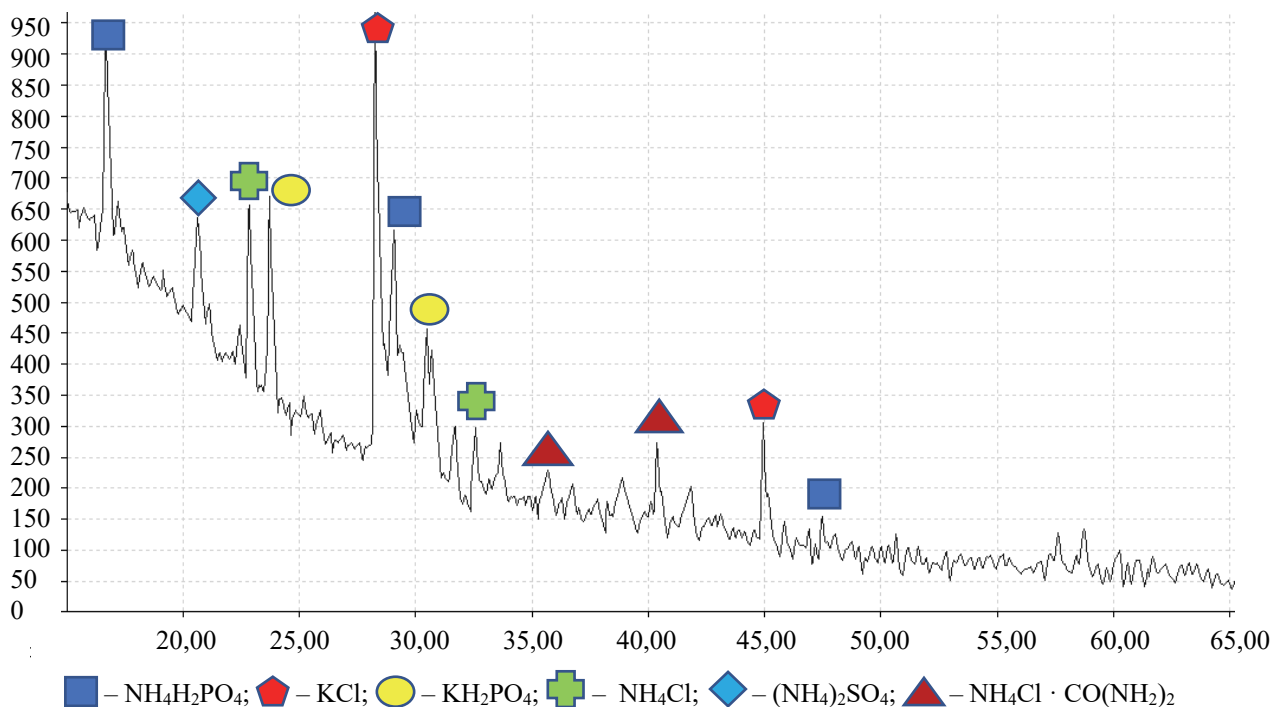
Как видно из рентгенограммы (рисунок), карбамид индивидуально не идентифицируется, что можно объяснить низким его содержанием в исследуемых образцах по отношению к хлориду калия, фосфатам аммония и, следовательно, полным его превращением в двойную соль CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · NH<sub>4</sub>Cl, которая идентифицируется рентгенографически.

Как известно, важным показателем качества сложных удобрений является концентрация усвояемых питательных веществ, которая зависит от марки удобрения и состава сырьевых компонентов. В табл. 5 приведены данные по исследованию содержания форм P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, входящих в состав разработанных удобрений. Для разработанной рецептуры удобрения марок 15-15-15, 15-08-15 содержание фосфора в усвояемой форме достигает 94–96% от общего содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Соотношение P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>сув : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>вод равно 1 : 0,97 для марки 15-15-15 и 1 : 0,99 для марки 15-8-15. Следовательно, разработанная рецептура удобрений соответствует требованиям ТУ ВУ 600122610.006-2012.

Таблица 4

**Расходные нормы исходных компонентов на 1 т удобрений заданной марки и результаты исследований их термической стабильности при 80°С**

Наименование исходного сырья и материалов	Ед. изм.	Марки		
		15-15-15		15-08-16
		Состав 1	Состав 2	
1. Калий хлористый мелкий 95%	кг	250	250	250
2. Аммофос (12-52)	кг	289	–	–
3. Сульфат аммония (21)	кг	368	50	385
4. Карбамид	кг	93	200	98
5. Суперфосфат аммонизированный	кг	–	500	267
6. Потеря массы	%	0,74	5,03	1,36



Рентгенограмма комплексного удобрения 15-15-15 (состав 1)

Таблица 5

Содержание форм  $\text{P}_2\text{O}_5$  в разработанных марках удобрений

Марка	Содержание $\text{P}_2\text{O}_5$ , %		
	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв}}$	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{вод}}$
15-15-15 (состав 1)	14,86	14,44	13,99
15-8-16	8,19	7,52	7,45

**Заключение.** Обобщение и анализ экспериментальных данных позволили установить, что при нагревании NPK-удобрений в интервале температур 60–100°C на основе шихты, включающей диаммонийфосфат, происходит выделение аммиака, что обусловлено как термической неустойчивостью диаммонийфосфата как сырьевого компонента, так и его взаимодействием с карбамидом с образованием  $\text{NH}_3$ . При увеличении соотношения карбамид : диаммонийфосфат

в удобрении количество образующегося аммиака растет.

Разработан состав шихты, включающий сырьевые компоненты, производимые в Республике Беларусь, для получения NPK-удобрений марок 15-15-15, 15-08-15, которые отличаются термической стабильностью при сушке, что позволяет их рекомендовать для производства на ОАО «Беларуськалий». Данное удобрение на основе разработанного состава является водорастворимым.

## Список литературы

- Лапа В. В. Плодородие почв и применение удобрений как основа устойчивого развития аграрной отрасли Республики Беларусь // Проблемы управления. 2007. № 4 (25). С. 43–48.
- Разработка, производство и применение комплексных удобрений в сельском хозяйстве Республики Беларусь / Г. В. Пироговская [и др.] // Почвоведение и агрохимия. 2018. № 1 (60). С. 87–108.
- Доходова А. Н. Производство и применение фосфатов аммония. М.: Химия, 1986. 345 с.
- Соколовский А. А., Унаняц Т. П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. М.: Химия, 1977. 376 с.
- Борисов В. М., Ажикина Ю. В., Гальцев А. В. Физико-химические основы получения сложных фосфорсодержащих удобрений: справ. пособие. М.: Химия, 1983. 141 с.
- Шпунт С. Я., Борисов В. М., Гусева З. И. Исследование растворимости и устойчивости фосфатов аммония и хлоридов калия и мочевины в процессе получения карбоаммофоски // Труды НИУИФА. 1973. Вып. 221. С. 26–34.
- Горбовский К. Г. Получение и свойства карбамидсодержащих NPK-удобрений из различных видов фосфатного сырья: дис. ... канд. техн. наук. М., 2014. 188 л.

8. Дормешкин О. Б. Особенности химических превращений, протекающих на стадии гранулирования и сушки комплексных удобрений в присутствии KCl // Труды БГТУ. 2016. № 3 (185): Химия и технология неорган. в-в. С. 54–59.

9. Норов А. М. Разработка технологии ДАФ из неконцентрированной фосфорной кислоты с использованием барабанного гранулятора-сушилки: дис. ... канд. техн. наук. М., 2004. 130 л.

10. Малоотходная технология получения новых видов серосодержащих комплексных NPKS удобрений / О. Б. Дормешкин [и др.] // Труды БГТУ, Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. 2007. Вып. XV. С. 3–8.

### References

1. Lapa V. V. Soil fertility and the use of fertilizers as the basis for sustainable development of the agricultural sector of the Republic of Belarus. *Problemy upravleniya* [Problems of management], 2007, no. 4 (25), pp. 43–48 (In Russian).

2. Pirogovskaya G. V., Lapa V. V., Chernyakov D. V., Ermakov N. N. Development, production and application of complex fertilizers in agriculture of the Republic of Belarus. *Pochvovedeniye i agrokhimiya* [Soil science and agrochemistry], 2018, no. 1 (60), pp. 87–108 (In Russian).

3. Dokholova A. N. *Proizvodstvo i primeneniye fosfatov ammoniya* [Production and application of ammonium phosphates]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 345 p. (In Russian).

4. Sokolovsky A. A. *Kratkiy spravochnik po mineralnym udobreniyam* [A short guide to mineral fertilizers]. Moscow, Khimiya Publ., 1977. 376 p. (In Russian).

5. Borisov V. M. *Fiziko-khimicheskiye osnovy polucheniya slozhnykh fosforsoderzhashchikh udobreniy: spravochnoye posobiye* [Physico-chemical bases for obtaining complex phosphorus-containing fertilizers: a reference manual]. Moscow, Khimiya Publ., 1983. 141 p. (In Russian).

6. Shpunt S. Ya., Borisov V. M., Guseva Z. I. Investigation of solubility and stability of ammonium phosphates and potassium and urea chlorides in the process of obtaining carbonic acid. *Trudy NIUIFA* [Proceedings of Scientific Research Institute for Fertilizers and Insectofungicides], 1973, issue 221, pp. 26–34 (In Russian).

7. Gorbovsky K. G. *Polucheniye i svoystva karbamidsoderzhashchikh NPK-udobreniy iz razlichnykh vidov fosfatnogo syr'ya. Dissertatsiya kandidata tekhnicheskikh nauk* [Preparation and properties of carbamide-containing NPK fertilizers from various types of phosphate raw materials. Dissertation PhD (Engineering)]. Moscow, 2014. 188 p. (In Russian).

8. Dormeshkin O. B. Features of chemical transformations occurring at the stage of granulation and drying of complex fertilizers in the presence of KCl. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 54–59 (In Russian).

9. Norov A. M. *Razrabotka tekhnologii DAF iz nekonsentrirovannoy fosfornoj kisloty s ispol'zovaniyem barabannogo granulyatora-sushilki. Dissertatsiya kandidata tekhnicheskikh nauk* [Development of DAP technology from non-concentrated phosphoric acid using a drum granulator dryer. Dissertation PhD (Engineering)]. Moscow, 2004. 130 p. (In Russian).

10. Dormeshkin O. B., Vorobyov N. I., Cherches G. H., Gavriyuk A. N. Low-technology for producing new types of sulfur-containing complex NPKS fertilizers. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series III, Chemistry and Technology of Inorganic Substances, 2007, issue XV, pp. 3–8 (In Russian).

### Информация об авторах

**Носко Елена Владимировна** – ведущий инженер химико-технологического отдела. ОАО «Белгорхимпром» (220029, г. Минск, ул. Киселева, 26а, Республика Беларусь). E-mail: enosko@bmci.by

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

### Information about the authors

**Nosko Elena Vladimirovna** – leading engineer of the Chemical Technology Department. JSC “Belgorchimprom” (26a, Kiselyova str., 220029, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: enosko@bmci.by

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

Поступила 25.05.2024

УДК 691.57

**Е. В. Лукаш<sup>1</sup>, М. И. Кузьменков<sup>1</sup>, Н. М. Шалухо<sup>1</sup>, Д. М. Кузьменков<sup>1</sup>, Е. А. Яценко<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет<sup>2</sup>Южно-Российский государственный политехнический университет**СНИЖЕНИЕ СЛЕЖИВАЕМОСТИ МЕТАСИЛИКАТОВ НАТРИЯ  
РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ГИДРАТНОСТИ**

В работе проведен анализ литературных и патентных источников в области методов снижения слеживаемости при производстве гранулированных или мелкодисперсных материалов, склонных к поглощению влаги из воздуха. Приведены способы снижения слеживаемости метасиликатов натрия, изучены основные потребительские свойства (гигроскопичность, слеживаемость, рассыпчатость, время растворения) синтезированного на кафедре химической технологии вяжущих материалов безводного метасиликата натрия, а также проведена его сравнительная характеристика с водорастворимыми формами метасиликата натрия отечественного и зарубежного производства. Установлено, что обработка поверхности синтезированного безводного метасиликата натрия различными антислеживающими материалами позволяет существенно снизить показатели гигроскопичности, слеживаемости и рассыпчатости. Отмечено, что наиболее высокие показатели слеживаемости наблюдаются у 9-водного метасиликата натрия производства ОАО «Домановский производственно-торговый комбинат» (35,25 мас. %), наименьшей слеживаемостью обладает безводный гранулированный метасиликат натрия (Бельгия, SILMACO) – 1,98 мас. %. Изучено влияние различных антислеживающих материалов (стеарат натрия, стеарат калия, дегтярное мыло, рапсовое масло) на гигроскопичность, слеживаемость и рассыпчатость метасиликатов натрия. Установлено, что наилучшие показатели по слеживаемости и рассыпчатости обеспечил стеарат натрия. Все исследуемые вещества позволили снизить гигроскопичность метасиликатов натрия на 3–19 мас. %. Методом ИК-спектрального анализа установлено, что использование раствора стеарата натрия концентрации 1 мас. % в качестве антислеживающего агента не приводит к химическому взаимодействию.

**Ключевые слова:** метасиликат натрия, обработка, гигроскопичность, слеживаемость, рассыпчатость.

**Для цитирования:** Лукаш Е. В., Кузьменков М. И., Шалухо Н. М., Кузьменков Д. М., Яценко Е. А. Снижение слеживаемости метасиликатов натрия различной степени гидратности // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 98–105.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-12.

**E. V. Lukash<sup>1</sup>, M. I. Kuzmenkov<sup>1</sup>, N. M. Shalukho<sup>1</sup>, D. M. Kuzmenkov<sup>1</sup>, E. A. Yatsenko<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Belarusian State Technological University<sup>2</sup>South-Russian State Polytechnic University**REDUCING THE CAKING OF SODIUM METASILICATES WITH VARIABLE  
DEGREES OF HYDRATION**

The work analyzes the literature and patent sources in the field of methods for reducing tracking in the production of granular or finely dispersed materials prone to moisture absorption from the air. The methods of reducing the traceability of sodium metasilicates are presented, the main consumer properties (hygroscopicity, traceability, friability, dissolution time) of anhydrous sodium metasilicate synthesized at the Department of Chemical Technology of binders are studied, and its comparative characteristics with water-soluble forms of sodium metasilicate of domestic and foreign production are carried out. It has been established that treating the surface of synthesized anhydrous sodium metasilicate with various anti-caking materials can significantly reduce hygroscopicity, caking and friability. It was noted that the highest caking rates are observed in 9-hydrate sodium metasilicate produced by OJSC “Domanovsky Production and Trade Plant” (35,25 wt. %), the lowest caking properties are in anhydrous granular sodium metasilicate (Belgium, SILMACO) – 1,98 wt. %. The influence of various anti-caking materials (sodium stearate, potassium stearate, tar soap, rapeseed oil) on the hygroscopicity, caking and friability of sodium meta-silicates was studied. It was found that sodium stearate provided the best performance in terms of caking and friability. All studied coupling agents made it possible to reduce the hygroscopicity of sodium metasilicates by 3–19 wt. %. By the method of IR spectral analysis, it was found that the use of a solution of sodium stearate with a concentration of 1 wt. % as an anti-tracking agent does not lead to chemical interaction.

**Keywords:** sodium metasilicate, finishing, hygroscopicity, caking, friability.

**For citation:** Lukash E. V., Kuzmenkov M. I., Shalukho N. M., Kuzmenkov D. M., Yatsenko E. A. Re-  
cheming the caking of sodium metasilicates with variable degrees of hydration. *Proceedings of BSTU, issue 2,*  
*Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 2 (283), pp. 98–105 (In Russian).  
DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-12.

**Введение.** Метасиликаты щелочных металлов применяются в различных отраслях промышленности, в частности в производстве кислотоупорных бетонов, моющих и чистящих средств, бытовой химии, отбеливателей и др. Метасиликаты натрия при хранении интенсивно поглощают влагу из воздуха, теряют свою сыпучесть и превращаются в камнеподобную массу, что делает невозможным их дальнейшее применение без использования дополнительного измельчения. Кроме того, слежавшийся материал создает сложности при транспортировании и дозировании, а также может быть причиной поломки вращающихся рабочих органов смесителя, что является большой проблемой для производителей и потребителей. Следовательно, метасиликаты натрия нуждаются в обработке специальными веществами, придающими гидрофобность, с целью предотвращения нежелательного явления – слеживания, зависящего от многих факторов (влажности, размера и формы частиц, их прочности, давления в слое, условий, продолжительности хранения и др.). Таким образом, сохранение эксплуатационных характеристик метасиликатов натрия при транспортировании и хранении является актуальной задачей.

Проблеме слеживания различных материалов посвящен ряд публикаций [1–6]. Отмечается, что способы снижения слеживания различных материалов основаны на анализе причин, которые их вызывают. С одной стороны, они связаны со снижением гигроскопичности, с другой стороны – с использованием различного рода материалов, препятствующих проникновению влаги к частицам вещества. Применение того или иного способа зависит от свойств материала, а также условий его хранения и применения. Причинами слеживаемости являются сцепление частиц между собой под давлением, образование новых химических соединений в результате взаимодействия компонентов продукта между собой или с окружающей средой, кристаллизация из растворов, смерзаемость и др. В зависимости от причины, вызывающей слеживание, возможны и различные способы его снижения.

Анализ литературных и патентных источников показал [1–10], что для предотвращения слеживания при производстве гранулированных или мелкодисперсных материалов, склонных к поглощению влаги из воздуха, широко применяется обработка их поверхности либо жидкими, либо порошкообразными веществами, которые, сорбируясь на поверхности частиц, снижают

их слипаемость. Преимущество этого способа перед другими состоит в том, что используется небольшое количество добавки (как правило, 0,02–0,50 мас. %), необходимой для обработки материала, что позволяет существенно снизить скорость поглощения влаги из воздуха и тем самым не вызывать снижения качества продукта. Гидрофобные добавки могут наноситься разбрызгиванием с помощью форсунок в виде водных или масляных растворов.

Широко применяются анионные поверхностно-активные вещества – акриловые сульфонаты, которые предотвращают слеживание путем торможения кристаллизации на поверхности вещества и уменьшения поверхностного натяжения за счет распределения солевого раствора по поверхности в виде тонкой пленки [2–7].

Наибольшее распространение получили катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ), обладающие максимальной эффективностью. К КПАВам относятся жирные амины с длинной углеродной цепью, такие как гекса-, гепта- и октадециламин и др. Они представляют собой маслорастворимые соединения с полярной аминной группой, которые, сорбируясь на поверхности гранул, гидрофобизируют поверхность частиц [3, 4]. Минеральные масла являются самым распространенным гидрофобным агентом, который, являясь фактически растворителем всех компонентов, обеспечивает простоту дозирования, эффективное распределение поверхностно-активного вещества по всей поверхности материала, усиление гидрофобного действия в сочетании с уменьшением пыления.

Рядом исследований [1–4] установлено, что в качестве гидрофобных материалов также эффективны составы на основе нефтепродуктов отечественного производства ОАО «Нафтан», Мозырского НПЗ: вакуумный газойль (ТУ 38.1011304-90), экстракт нефтяной (ТУ РБ 05778477-25-93) и др.

Наряду с обработкой поверхностно-активными веществами для уменьшения слеживания материалов широко применяется опудривание различными добавками. В качестве таких добавок используются различные вещества минерального происхождения: мел, гипс, диатомит, талькомагнезит, кальцит и др., которые обладают большой удельной поверхностью. Они предназначены для создания на поверхности частиц защитного слоя, что практически полностью исключает непосредственный контакт между частицами. Механизм действия опудривающих добавок состоит в том, что, адсорбируя влагу из



воздуха, они уменьшают содержание свободной влаги в частицах материала, а также создают на поверхности защитную оболочку, исключаящую контакт частиц между собой.

Опудривающие добавки должны обладать хорошей адгезионной способностью и удерживаться на поверхности гранул, иначе в процессе транспортировки может происходить их частичное осыпание с поверхности частиц материала и скапливание в нижних слоях продукта. Кроме того, при хранении опудренных гранул на складах насыпью отмечается достаточно высокая запыленность складских помещений. Эффект обеспыливания носит временный характер.

В связи с вышеизложенным разработка способов уменьшения слеживаемости метасиликатов натрия является актуальной.

**Основная часть.** На кафедре химической технологии вяжущих материалов (ХТВМ) разработан способ получения безводного метасиликата натрия путем сернокислого осаждения кремнезема и его последующей щелочной обработки [11, 12]. Синтез безводного мета-

силиката натрия включал следующие этапы: обработка жидкого стекла серной кислотой 50%-ной концентрации; взаимодействие полученного кремнезема с водным раствором гидроксида натрия и образование геля метасиликата натрия; промывка фильтрата и кристаллизация безводного метасиликата натрия [11].

На первом этапе исследований были изучены основные потребительские свойства синтезированного безводного метасиликата натрия, а также проведена его сравнительная характеристика с водорастворимыми формами метасиликата натрия отечественного производства: 9-водный метасиликат натрия по ТУ ВУ 391095455.005-2017 производства ОАО «Домановский ПТК» (Республика Беларусь, г. п. Доманово); 5-водный метасиликат натрия производства ЧПУП «БелХимос» (Республика Беларусь, г. Лепель). В качестве зарубежного аналога использовался гранулированный безводный метасиликат натрия (Бельгия, SILMACO) [13].

Результаты исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1

## Сравнительная характеристика свойств метасиликатов натрия различной степени гидратности

Технические характеристики	Наименование продукта и показатели свойств			
	9-водный метасиликат натрия производства ОАО «Домановский ПТК»	5-водный метасиликат натрия производства ЧПУП «БелХимос»	Безводный гранулированный метасиликат натрия (Бельгия, SILMACO)	Безводный метасиликат натрия (синтезированный образец)
Внешний вид	Мелкокристаллический порошок белого цвета с оттенками от светло-желтого до светло-коричневого	Кристаллический порошок белого цвета. Допускается сероватый оттенок	Мелкокристаллические гранулы белого цвета	Мелкокристаллический порошок белого цвета
Массовая доля общей щелочности в пересчете на Na <sub>2</sub> O, %, не менее (ГОСТ 13078–81, п. 3.9)	20,5	27,5–30,0	40	51,46
Массовая доля SiO <sub>2</sub> , %, не менее (ГОСТ 13078–81, п. 3.4)	19,0	26,0–29,0	45	48,22
Модуль SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O (ГОСТ 13078–81, п. 3.10)	–	0,9–1,0	0,9–1,2	0,94
Массовая доля нерастворимых в воде примесей, %, не более	–	0,1–0,06	0,2	0,2
Массовая доля общей влаги, %, не более	59,0	45,0	–	–
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,85	0,95	1,05–1,35	0,94
рН 1%-ного раствора	–	–	12–13	12
Растворимость, г/100 мл	18,8	18,8	18	18
Время растворения, мин	3,00	5,10	4,30	5,20
Степень белизны, %	–	–	Не менее 85	94

Из данных табл. 1 видно, что массовые доли  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$  синтезированного безводного метасиликата натрия равны 51,46 и 48,22 мас. % соответственно, что отвечает содержанию вышеуказанных веществ в гранулированном безводном метасиликате натрия (Бельгия, SILMACO) и согласуется с литературными данными [13].

Степень белизны оценивалась коэффициентом отражения. Согласно данным табл. 1, степень белизны синтезированного безводного метасиликата натрия составляет 94%, что согласуется с [13] и имеет важное значение при его использовании в качестве стабилизатора пероксида водорода при отбеливании тканей.

Как указывалось ранее, склонность метасиликатов щелочных металлов к слеживанию является одним из основных показателей, определяющих возможность их применения.

В работе в качестве материалов для обработки поверхности синтезированного безводного метасиликата натрия использовали водные растворы дегтярного мыла, стеарата натрия, стеарата калия, рапсового масла различной концентрации.

Обработка поверхности проводилась путем распыления раствора в лабораторных условиях с помощью пульверизатора с последующим перемешиванием порошка безводного метасиликата натрия. Высота насыпного слоя материала составляла 2 мм.

Результаты исследования влияния концентрации раствора на гигроскопичность синтезированного безводного метасиликата натрия представлены на рис. 1–5. Гигроскопичность образцов определяли по стандартной методике.

В качестве контрольного образца использовался необработанный раствором синтезированный безводный порошкообразный метасиликат натрия. Методика синтеза приведена в статье [11].

Исследование сорбции влаги необработанного раствором синтезированного порошкообразного безводного метасиликата натрия показало, что при продолжительности его хранения в течение 60 сут прирост массы составил 11,8% (за счет гигроскопической влаги). Причем в первые 10 сут прирост массы имеет максимальное значение и составляет 10,5%. С увеличением продолжительности хранения более 10 сут прирост массы незначителен и составляет до 2%.

Установлено, что наименьший прирост массы с увеличением времени хранения наблюдается у образца, обработанного раствором стеарата калия концентрацией 0,5–1,0 мас. % (2,06 и 3,47% соответственно на сухое вещество). При продолжительности хранения 30 сут потеря массы составила 0,4–0,6%, что почти в 19 раз ниже по сравнению с контрольным образцом.

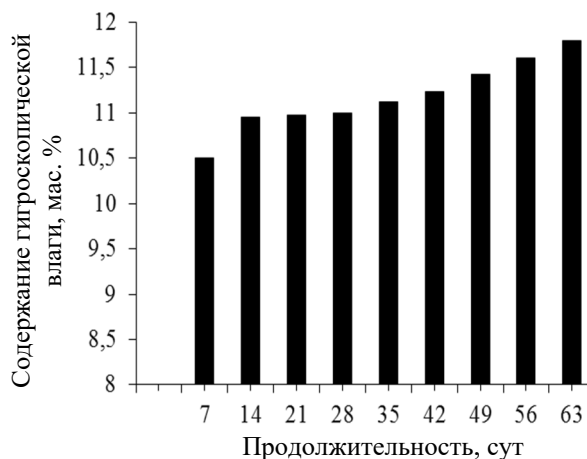


Рис. 1. Гистограмма сорбции влаги безводного синтезированного метасиликата натрия

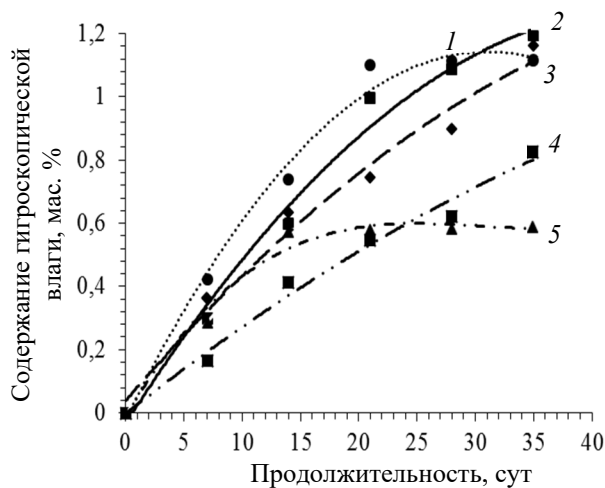


Рис. 2. Влияние концентрации раствора стеарата калия, мас. %, на гигроскопичность безводного метасиликата натрия:  
1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3; 4 – 0,5; 5 – 1,0

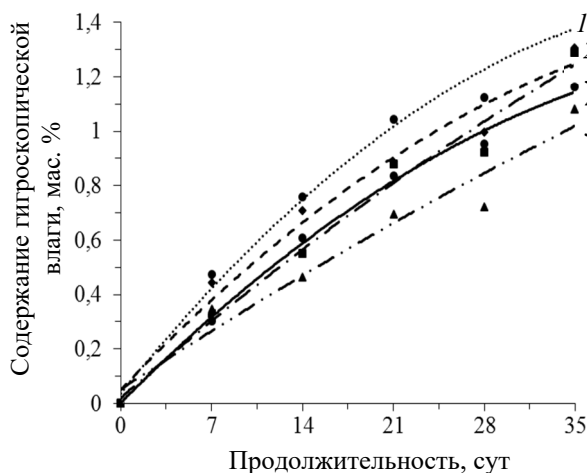


Рис. 3. Зависимость гигроскопичности безводного метасиликата натрия от концентрации раствора стеарата натрия, мас. %:  
1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3; 4 – 0,5; 5 – 1,0

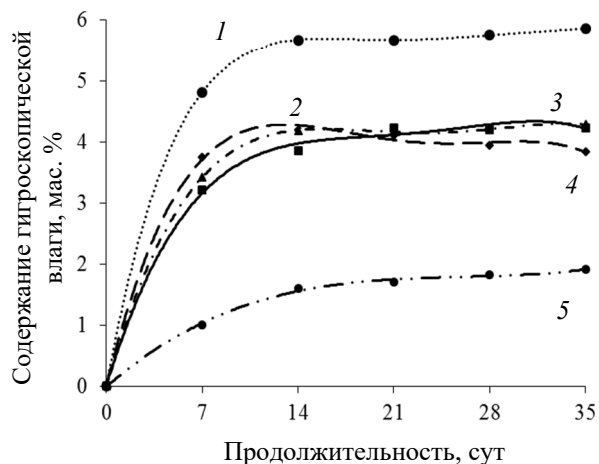


Рис. 4. Влияние концентрации раствора дегтярного мыла, мас. %, на гигроскопичность безводного метасиликата натрия: 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3; 4 – 0,5; 5 – 1,0

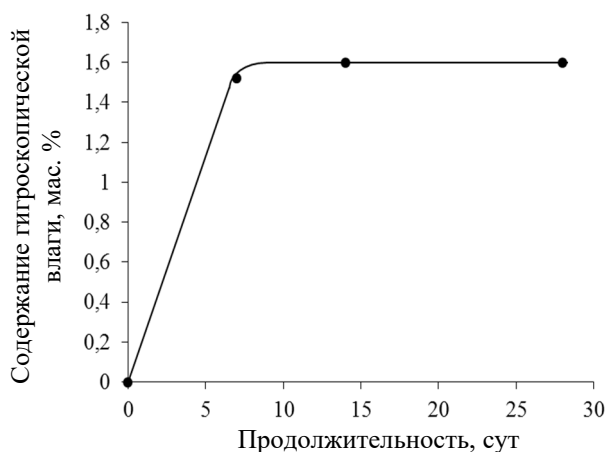


Рис. 5. Сорбция влаги порошкообразным безводным метасиликатом натрия, обработанным рапсовым маслом

Обработка более высококонцентрированным раствором стеарата калия приводит к несущественному снижению содержания гигроскопической влаги в материале по сравнению с 1%-ным раствором и является нерациональным за счет большего расхода.

Использование стеарата натрия показало, что наименьшее содержание гигроскопической влаги (1,0 мас. %) наблюдается у образца, обработанного 1%-ным раствором с массовой долей сухого вещества 5,53%.

Установлено, что применение дегтярного мыла концентрацией 0,5–1,0 мас. % обеспечивает снижение гигроскопичности материала при продолжительности хранения 10 сут – на 6,7–9,1 мас. %, 30 сут – на 7,5–9,6 мас. % по сравнению с контрольным образцом. Контрольный образец в возрасте 30 сут показал прирост массы 11,1%, что в 5,8 раз выше, чем в обработанном раствором материале. Однако использование дегтярного мыла

снижает степень белизны метасиликата натрия, что имеет важное значение при отбеливании тканей в текстильной промышленности.

Установлено, что применение рапсового масла позволяет снизить гигроскопичность синтезированного безводного метасиликата натрия примерно в 7 раз, но окрашивает материал в коричнево-желтый цвет.

На следующем этапе исследований изучалось влияние вышеуказанных растворов на слеживаемость и рассыпчатость безводного порошкообразного (синтезированный образец), гранулированного (Бельгия, SILMACO), а также 9-водного метасиликатов натрия (ОАО «Домановский ПТК»).

Определение слеживаемости и рассыпчатости исследуемых образцов проводили по методике «Экспресс-метод определения слеживаемости минеральных удобрений» ООО «ЕвроХим – Белореченские минудобрения» [14]. Согласно методике, испытанию подвергается порошкообразный или гранулированный продукт с определенным влагосодержанием и количеством антислеживающей добавки.

Для исследований использовались растворы оптимальных концентраций: стеарат калия – 0,5 мас. %, стеарат натрия – 1,0 мас. %.

В табл. 2 представлены показатели слеживаемости и рассыпчатости синтезированного по методике [11] безводного метасиликата натрия, обработанного растворами стеарата натрия и калия вышеуказанных концентраций.

Таблица 2

**Слеживаемость и рассыпчатость безводного метасиликата натрия**

Наименование добавки	Слеживаемость, мас. %	Рассыпчатость, мас. %
Стеарат калия	2,23	97,77
Стеарат натрия	1,07	98,93
Контрольный образец	3,48	96,52
Зарубежный аналог	1,98	98,02

В качестве контрольного образца использовался необработанный раствором синтезированный порошкообразный безводный метасиликат натрия, зарубежного аналога – безводный гранулированный метасиликат натрия (Бельгия, SILMACO) [13].

Из данных табл. 2 видно, что обработка поверхности безводного порошкообразного метасиликата натрия обеспечивает существенное снижение слеживаемости и увеличение рассыпчатости материала. Наибольшее снижение слеживаемости показал стеарат натрия. При использовании стеарата натрия слеживаемость снижается в 3,2 раза, стеарата калия – 1,5 раза.

Гранулированный образец безводного метасиликата натрия (зарубежный аналог) имеет более низкие показатели слеживаемости по сравнению с контрольным образцом (на 43,1 мас. %), вероятно, за счет меньшей поверхности контакта частиц с воздухом, т. е. округлой формы гранул.

Показатели слеживаемости и рассыпчатости 9-водного метасиликата натрия представлены в табл. 3.

Таблица 3  
**Слеживаемость и рассыпчатость 9-водного метасиликата натрия**

Наименование добавки	Слеживаемость, мас. %	Рассыпчатость, мас. %
Стеарат калия	23,98	76,04
Стеарат натрия	15,08	84,92
Контрольный образец	35,25	64,75

В качестве контрольного образца использовался необработанный растворами антислеживающих добавок 9-водный метасиликат натрия (ОАО «Домановский ПТК»).

Как видно из табл. 3, применение стеарата натрия позволяет снизить слеживаемость 9-водного метасиликата натрия более чем на 50 мас. %. Несмотря на то, что 9-водный метасиликат натрия по сравнению с безводным имеет значительно более высокую слеживаемость, обусловленную большим содержанием кристаллогидратной воды в его составе, тем не менее применение антислеживающих материалов позволяет существенно повысить его рассыпчатость.

В Республике Беларусь метасиликаты натрия различной степени гидратности (как безводные, так и 5-водные, 9-водные) используются преимущественно в текстильной промышленности, в частности на РУПТП «Оршанский льнокомбинат» при отбеливании льняных тканей. При этом одним из важных потребительских свойств метасиликатов натрия, кроме гигроскопичности, слеживаемости и рассыпчатости, является время его растворения в воде.

В табл. 4 представлены сравнительные свойства синтезированного безводного метасиликата натрия, необработанного (контрольный образец) и обработанного (исследуемый образец) водным раствором стеарата натрия концентрацией 1,0 мас. %.

Таблица 4

**Сравнительные свойства безводного метасиликата натрия**

Наименование показателя	Безводный метасиликат натрия	
	Необработанный образец	Обработанный образец
Содержание гигроскопической влаги, мас. %	11,12	0,70
Время растворения, мин	5,20	6,10
Слеживаемость, мас. %	3,48	1,07
Рассыпчатость, мас. %	96,52	98,93

Время растворения определяли в соответствии с ТУ ВУ 391095455.005-2017 ОАО «Домановский ПТК». Содержание гигроскопической влаги устанавливали при продолжительности хранения 30 сут.

Установлено, что обработка поверхности безводного метасиликата натрия незначительно увеличивает время его растворения: с 5,20 до 6,10 мин. При этом содержание гигроскопической влаги и слеживаемость существенно снижается: с 11,12 до 0,70 мас. % и с 3,48 до 1,07 мас. % соответственно.

Методом ИК-спектрального анализа установлено, что использование раствора стеарата натрия концентрации 1 мас. % в качестве антислеживающего агента не приводит к химическому взаимодействию, на что указывает идентичность интенсивности полос поглощения обработанного и необработанного синтезированного безводного порошкообразного метасиликата натрия.

**Заключение.** В работе изучены основные потребительские свойства синтезированного безводного порошкообразного метасиликата натрия, а также проведена его сравнительная характеристика с водорастворимыми формами. Опыт производства 9-водного метасиликата натрия в ОАО «Домановский ПТК» показал, что его хранение в течение 1–3 недель неизбежно приводит к слеживанию, что является проблемой как для производителей, так и потребителей продукции. Установлено, что все исследуемые антислеживающие материалы позволяют снизить гигроскопичность синтезированного безводного порошкообразного метасиликата натрия, а также его водорастворимых форм на 3–19 мас. % по сравнению с контрольным образцом. Среди исследуемых антислеживающих материалов наиболее эффективно использование стеаратов натрия и калия.

**Список литературы**

1. Хамский Е. В. Кристаллизация в химической промышленности. М.: Химия, 1979. 344 с.
2. Дихтиевская Л. В., Шевчук В. В., Крутько Н. П. Разработка технологии получения гранулированных калийных удобрений с улучшенными физико-химическими и механическими свойствами // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. 2010. Т. 54, № 6. С. 57–61.

3. Разработка технологий кондиционирования мелкодисперсного и гранулированного хлорида калия / В. В. Шевчук [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2019. Т. 55, № 3. С. 288–298.
4. Щерба В. Я. Применение композиционных материалов на основе продуктов переработки нефтяных углеводородов для кондиционирования калийных удобрений // Вестник Полоцкого государственного университета. Сер. В, Промышленность. Прикладные науки. 2013. № 11. С. 64–68.
5. Позин М. Е., Копылев Б. А. Новые методы получения минеральных удобрений. М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1962. 235 с.
6. Хамский Е. В. Исследование в области химии и технологии минеральных солей и окислов. Л.: Наука, 1965. 316 с.
7. Кристаллизация и физико-химические свойства кристаллических веществ / Е. В. Хамский [и др.]. Л.: Наука, 1969. 135 с.
8. Лукаш Е. В., Шалухо Н. М., Некраш Н. С. Анализ способов слеживания метасиликатов щелочных металлов // Республиканская научно-практическая конференция с международным участием «Инновационные технологии переработки минерального и техногенного сырья химической, металлургической, нефтехимической отраслей и производства строительных материалов»: сб. науч. работ. Ташкент, 2022. С. 589–590.
9. Кувшинников И. М. Минеральные удобрения и соли: свойства и способы их улучшения. М.: Химия, 198. 256 с.
10. Терещенко А. Г. Гигроскопичность и слеживаемость растворимых веществ: монография. Томск: Томский политехнический университет, 2011. 79 с.
11. 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 (247). С. 56–63.
12. Лукаш Е. В., Шалухо Н. М., Качурина В. С. Получение метасиликата натрия с повышенными эксплуатационными свойствами // 86-я научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием): сб. науч. работ. Минск, 2022. С. 75–76. URL: <https://elib.belstu.by/handle/123456789/47929> (дата обращения: 20.02.2024).
13. ICSC 0359. CAS 6834-92-0. Sodium metasilicate (anhydrous). URL: <https://www.chembk.com> (дата обращения: 01.02.2024).
14. Добра В. М. Методика. Экспресс-метод определения слеживаемости минеральных удобрений / ООО «ЕвроХим – БМУ». Белореченск, 2009. 5 с.

## References

1. Khamsky E. V. *Kristalizatsiya v khimicheskoy promyshlennosti* [Crystallization in the chemical industry]. Moscow, Khimiya Publ., 1979. 344 p (In Russian).
2. Dikhtievskaya L. V., Shevchuk V. V., Krutko N. P. Development of technology for obtaining granular potash fertilizers with improved physico-chemical and mechanical properties. *Doklady Nacional'noy akademii nauk Belarusi* [Reports of the National Academy of Sciences of Belarus], 2010, vol. 54, no. 6, pp. 57–61 (In Russian).
3. Shevchuk V. V., Dikhtievskaya L. V., Shlomina L. F., Krutko N. P., Markin A. D. Development of technologies for conditioning finely dispersed and granular potassium chloride. *Vesti Natsional'noy akademii nauk Belarusi. Seriya khimicheskikh nauk* [News of the National Academy of Sciences of Belarus. Series of chemical sciences], 2019, vol. 55, no. 3, pp. 288–298 (In Russian).
4. Shcherba V. Ya. The use of composite materials based on petroleum hydrocarbon processing products for conditioning potash fertilizers. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of Polotsk State University], Ser. V, Industry. Applied sciences, 2013, no. 11, pp. 64–68 (In Russian).
5. Pozin M. E., Kopylev B. A. *Novyye metody poluchenijya mineral'nykh udobrenij* [New methods of obtaining mineral fertilizers]. Moscow, State Scientific and Technical Publishing House of Chemical Literature, 1962. 235 p. (In Russian).
6. Khamsky E. V. *Issledovaniye v oblasti khimii i tekhnologii mineral'nykh soley i okislov* [Research in the field of chemistry and technology of mineral salts and oxides]. Leningrad, Nauka Publ., 1965. 316 p. (In Russian).
7. Khamsky E. V., Podozerskaya E. A., Freydin B. M., Bykova A. N. *Kristalizatsiya i fiziko-khimicheskiye svoystva kristallicheskikh veshchestv* [Crystallization and physico-chemical properties of crystalline substances]. Leningrad, Nauka Publ., 1969. 135 p. (In Russian).
8. Lukash E. V., Shalukho N. M., Nekrash N. S. Analysis of methods for tracking alkali metal metasilicates. *Respublikanskaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya s mezhdunarodnym uchastiem "Innovatsionnyye tekhnologii pererabotki mineral'nogo i tekhnogennogo syr'ya khimicheskoy, metallurgicheskoy,*

*neftekhimicheskoy otrasley i proizvodstva stroitel'nykh materialov*": sbornik nauchnykh rabot [Republican scientific and practical conference with international participation "Innovative technologies for processing mineral and man-made raw materials of chemical, metallurgical, petrochemical industries and production of construction materials": collection of scientific papers]. Tashkent, 2022, pp. 589–590 (In Russian).

9. Kuvshinnikov I. M. *Mineral'nyye udobreniya i soli: svoystva i sposoby ikh uluchsheniya* [Mineral fertilizers and salts: properties and ways to improve them]. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 256 p. (In Russian).

10. Tereshchenko A. G. *Gigroskopichnost' i slezhivaemost' rastvorimykh veshchestv: monografiya* [Hygroscopicity and traceability of soluble substances: monograph]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ., 2011. 79 p. (In Russian).

11. Lukash E. V., Shalukho N. M., Kachurina V. S. Preparation and investigation of properties of anhydrous sodium metasilicate. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU] issue 2, Chemical Technologies, Biotechnologies, Geocology, 2022, no. 2 (247), pp. 56–63 (In Russian).

12. Lukash E. V., Shalukho N. M., Kachurina V. S. Obtaining sodium metasilicate with enhanced performance properties. *86-ya nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov (s mezhdunarodnym uchastiem): sbornik nauchnykh rabot* [86th scientific and technical conference of faculty, researchers and postgraduates (with international participation): collection of scientific papers]. Minsk, 2022, pp. 75–76 (In Russian). Available at: <https://elib.belstu.by/handle/123456789/47929> (accessed 20.02.2024).

13. ICSC 0359. CAS 6834-92-0. Sodium metasilicate (anhydrous). Available at: <https://www.chembk.com> (accessed 01.02.2024).

14. Dobra V. M. *Metodika. Ekspress-metod opredeleniya slezhivaemosti mineral'nykh udobreniy* [Methodology. Express method for determining the traceability of mineral fertilizers]. Belorechensk, 2009. 5 p. (In Russian).

### Информация об авторах

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

**Кузьменков Михаил Иванович** – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: [kuzmenkov.bgtu@mail.ru](mailto:kuzmenkov.bgtu@mail.ru)

**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](mailto:shalukho@belstu.by)

**Кузьменков Дмитрий Михайлович** – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры безопасности жизнедеятельности. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: [310\\_chtvm@mail.ru](mailto:310_chtvm@mail.ru)

**Яценко Елена Альфредовна** – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой общей химии и технологии силикатов. Южно-Российский государственный политехнический университет (346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, Российская Федерация). E-mail: [yatsenko@mail.ru](mailto:yatsenko@mail.ru)

### Information about the authors

**Lukash Elena Vatslavovna** – 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: [ellukash@belstu.by](mailto:ellukash@belstu.by)

**Kuzmenkov Mikhail Ivanovich** – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., Minsk, 220006, Republic of Belarus). E-mail: [kuzmenkov.bgtu@mail.ru](mailto:kuzmenkov.bgtu@mail.ru)

**Shalukho Natalia 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](mailto:shalukho@belstu.by)

**Kuzmenkov Dmitry Mikhailovich** – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Life Safety. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [310\\_chtvm@mail.ru](mailto:310_chtvm@mail.ru)

**Yatsenko Elena Alfredovna** – DSc (Engineering), Professor, Head of the Department of General Chemistry and Silicate Technology. South-Russian State Polytechnic University (132, Prosvescheniya str., Novocherkassk, Rostov region, 346428, Russian Federation). E-mail: [yatsenko@mail.ru](mailto:yatsenko@mail.ru)

Поступила 25.03.2024

УДК 661.634.22:661.8'045.4/5

**О. Б. Дормешкин, А. Н. Гаврилюк, М. С. Мохорт, А. А. Бышик**  
Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ ВИДОВ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ  
ПРИМЕСЕЙ В СИСТЕМЕ  $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  ПРИ ПОЛУЧЕНИИ  
ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ**

Представлены результаты исследования влияния состава различных видов фосфатного сырья на распределение примесей при получении экстракционной фосфорной кислоты. Приведены данные о химическом и минералогическом составе исследуемых видов сырья. Наибольшее содержание фтора присутствует в образцах ковдорского апатита. Содержание полуторных оксидов для всех видов исследуемого сырья находится в диапазоне от 0,96 до 2,30%, а соединений магния не превышает 3,5% (для фосфоритов Каратау). Установлены различия минералогического состава исследуемых видов фосфатного сырья, в частности для ковдорского апатита свыше 90% фосфора содержится в составе фторапатита, а для марокканских фосфоритов основная часть фосфора и фтора содержится в составе гидроксиапатитов и карбонатапатитов. Показано, что различия в минералогическом составе приводят к изменению как характера распределения фтора между отдельными фазами, так и процесса выделения фтора в газовую фазу в целом. Подтверждено существенное влияние пеногасителя на распределение фтора между жидкой и газовой фазами на стадии кислотного разложения, что позволило сделать вывод о том, что введение пеногасителей целесообразно не только для оптимального протекания процесса кислотного разложения, но и для снижения остаточного содержания фтора в продукционной кислоте. Установлено, что экстракционная фосфорная кислота, полученная на основе различных видов фосфатного сырья в одинаковых условиях ведения технологического режима, незначительно отличается по содержанию примесей сульфатов. Показана корреляция между содержанием полуторных оксидов в исходном сырье и жидкой фазе.

**Ключевые слова:** фосфатное сырье, кислотная переработка, минералогический состав, экстракционная фосфорная кислота, фтор, полуторные оксиды, примеси, фосфогипс, технико-экономические показатели.

**Для цитирования:** Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н., Мохорт М. С., Бышик А. А. Влияние видов фосфатного сырья на распределение примесей в системе  $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при получении ортофосфорной кислоты // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 106–114.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-13.

**O. B. Dormeshkin, A. N. Hauryliuk, M. S. Mokhart, A. A. Byshyk**  
Belarusian State Technological University

**IMPLICATION OF PHOSPHATE SOURCE TYPES ON DISTRIBUTION  
OF PRIMES IN THE SYSTEM  $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  IN ORTHOPHOSPHORIC  
ACID PRODUCTION**

Results of the study of the influence of the composition of different types of phosphate raw materials on the distribution of impurities in the production of wet process phosphoric acid are presented. The data on the chemical and mineralogical composition of the studied types of raw materials are given. The highest fluorine content is present in samples of Kovdor apatite. The content of semi-fluorine oxides for all types of raw materials under study ranges from 0.96 to 2.30%, and magnesium compounds do not exceed 3.5% (for Karatau phosphate rock). Significant differences in the mineralogical composition of the studied types of phosphate raw materials have been established, in particular, for Kovdor apatite over 90% of phosphorus is contained in fluorapatite, and for Moroccan phosphorites, the main part of phosphorus and fluorine is contained in hydroxyapatite and carbonatapatite. It is shown that the differences in mineralogical composition lead to a significant change in the character of fluorine distribution between separate phases, as well as in the process of fluorine release into the gas phase as a whole. The significant influence of defoamer on the distribution of fluorine between liquid and gas phases at the stage of acid decomposition was established, which allowed us to conclude that the introduction of defoamers is advisable not only for the optimal course of the acid decomposition process but also for reducing the residual fluorine content in the productive acid. It has been established that wet-process phosphoric acid obtained based on different types of phosphate raw materials under the same conditions

of technological regime differs insignificantly in the content of sulfates. At the same time, the main amount of sulfates contained in the feedstock remains in the phosphogypsum. The correlation between the content of semi-fluorine oxides in the feedstock and liquid phase is shown.

**Keywords:** phosphate raw materials, acid processing, mineralogical composition, wet-process phosphoric acid, fluorine, sesquioxides, impurities, phosphogypsum, technical and economic indicators.

**For citation:** Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N., Mokhart M. S., Byshyk A. A. Implication of phosphate source types on distribution of primes in the system  $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  in orthophosphoric acid production. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 2 (283), pp. 106–114 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-13.

**Введение.** Одним из наиболее крупнотоннажных и востребованных на мировом рынке видов химической продукции является ортофосфорная кислота. Мировые мощности по производству фосфорной кислоты в 2021 г. составили 59,07 млн т (в пересчете на  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), а к 2027 г., согласно прогнозам, производственные мощности достигнут 65,37 млн т  $\text{P}_2\text{O}_5$  [1]. При этом по разным источникам от 82 до 87% сырья идет на получение удобрений, остальное количество – на технические и кормовые фосфаты, пищевые соли [2]. Действующие в Беларуси, России, зарубежных странах технические требования к кормовым и техническим фосфатам, пищевым солям предъявляют жесткие ограничения по содержанию фторидов, сульфатов, полторных оксидов и ряду других примесей. Наиболее подходящим видом сырья для получения указанных фосфорсодержащих солей является термическая ортофосфорная кислота, однако объемы ее производства крайне ограничены. Так, среди стран СНГ мощности по получению термической кислоты сохранились только в Казахстане. Основная часть кормовых, технических и пищевых фосфатов сегодня производится на основе очищенной экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Известные технологии получения очищенной ортофосфорной кислоты достаточно подробно описаны в литературе [2]. При этом отмечается, что процесс очистки ЭФК существенно зависит от вида и состава исходного фосфатного сырья.

В Республике Беларусь производство кормовых, технических и пищевых фосфатов отсутствует, в то же время на ОАО «Гомельский химический завод» имеются действующие мощности по получению ЭФК, весь объем которой сегодня идет на получение комплексных удобрений. В связи с этим одним из наиболее актуальных и перспективных направлений дальнейшего совершенствования производства фосфорсодержащих продуктов в стране является организация производства очищенной ортофосфорной кислоты на базе ЭФК с последующим получением ряда фосфорсодержащих продуктов.

С учетом изложенного основной целью исследований, результаты которых представлены

в настоящей статье, явилось изучение особенностей распределения ионогенных примесей при получении экстракционной фосфорной кислоты в случае использования различных видов фосфатного сырья.

**Основная часть.** Известно, что серьезной проблемой при изучении и разработке химико-технологических процессов является масштабирование результатов, полученных на модельной установке в лабораторных условиях, к реальному производству и технологическому оборудованию, существенно отличающемуся по гидродинамическому режиму, градиенту распределения концентраций (для гетерогенных жидкофазных и газофазных процессов), характеру протекания отдельных технологических стадий. В частности, при изучении распределения примесей при получении ЭФК существенное влияние оказывают конструкция и режим работы фильтрационного оборудования, условия отмывки и толщина чека на фильтре, организация и оборудование отделения санитарной очистки отходящих фторсодержащих газов и стадии упарки ЭФК, поэтому полученные в лабораторных условиях данные, как показали поисковые опыты, существенно отличаются от фактических (заводских) показателей.

Для исключения влияния указанного фактора и получения объективных данных о фактическом распределении примесей в условиях действующего производства авторами совместно со специалистами ОАО «Гомельский химический завод» проведено комплексное обследование работы цеха по производству экстракционной фосфорной кислоты при переходе на различные виды фосфатного сырья, поставляемого в настоящее время на отечественные предприятия, химический состав которого представлен в табл. 1.

Технологические параметры отдельных стадий соответствовали дигидратному режиму получения экстракционной фосфорной кислоты [3].

Результаты исследований образцов ЭФК, упаренной ЭФК (УЭФК), фосфогипса, отобранных в ходе обследования, а также выполненных расчетов представлены в настоящей статье.



Таблица 1

## Химический состав фосфатного сырья различных месторождений

Компоненты	Содержание, мас. %				
	ковдорский апатит	фосфориты Марокко (К9)	фосфориты Марокко (К10)	сирийский фосфорит	фосфорит Каратау (Джанатас)
$\text{P}_2\text{O}_5$ общ	38,35	31,23	31,64	30,59	25,55
CaO	52,96	49,17	50,19	49,37	38,34
MgO	2,58	0,59	0,62	0,54	3,50
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,24	1,95	2,35	0,65	1,00
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,43	0,28	0,42	0,31	1,30
$\text{Na}_2\text{O}$	0,11	0,48	0,60	0,58	0,50
$\text{K}_2\text{O}$	0,007	0,11	0,10	0,065	
$\text{CO}_2$	2,50	3,86	3,75	3,25	8,00
$\text{SO}_3$	0,20	0,95	0,72	1,11	*
F	4,72	3,73	3,37	3,27	2,30
Cl	0,056	0,0057	0,0061	0,094	*
$\text{H}_2\text{O}$	0,20	1,76	1,63	1,09	*
$\text{SiO}_2$	0,21	4,16	3,96	9,74	*
н.о. в HCl	0,64	3,07	2,64	1,09	17,0

Примечание. \* – анализ не проводился.

Для проведения количественных и качественных анализов образцы продукционной и упаренной ЭФК, фосфогипса, отобранные в ходе проведения обследования, анализировали на содержание соответствующих элементов и соединений с использованием стандартных методов, регламентируемых нормативной документацией [4–9]. 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 [5]. Содержание магния и кальция в образцах, количественный анализ на железо и алюминий определяли комплексонометрическим методом [6, 7].

Содержание калия и натрия определяли методом пламенной фотометрии [8]. Допустимые расхождения между параллельными определениями не превышали 0,3 абс. %. Измерение влажности выполняли методом высушивания в термостате (точность метода –  $\pm 5\%$ ) [9], а также с использованием электронного анализатора влажности MA 30 фирмы Sartorius (точность измерения –  $\pm 0,05\%$ ). Рентгенографическое исследование проводили с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker. При расшифровке рентгенограмм применяли базу данных JCPDS International Centre for Diffraction Data 2003.

Анализ данных химического состава отдельных видов фосфатного сырья показывает, что наибольшее количество фтора присутствует в образцах ковдорского апатита, тогда как его содержание в исследуемых видах фосфоритов близко. Содержание полуторных оксидов нахо-

дится в диапазоне от 0,96 до 2,30%, а соединений магния не превышает 3,5% (для фосфоритов Каратау), что позволяет предположить хорошие реологические свойства образующихся суспензий на стадии разложения и фильтрации, а также продукционной кислоты на стадии ее упарки. Более низкое содержание основного компонента – фосфора в фосфоритах обуславливает снижение концентрации продукционной кислоты, производительности установки и возрастание расходных норм по сырью. В то же время данные химического анализа не позволяют как прогнозировать характер протекания непосредственно стадии кислотного разложения сырья, так и объяснить особенности распределения примесей между отдельными фазами для различных видов сырья. Рентгенофазовый анализ исследуемых образцов фосфатного сырья, представленный в табл. 2, позволил установить существенные различия их минералогического состава.

Так, если в апатите Ковдорского месторождения основная часть фосфора присутствует в составе фторапатита (90,83%), то в марокканских фосфоритах содержание фторапатита снижается до 25,43%, тогда как основная часть фосфора находится в составе карбонатапатитов и гидроксипатитов (до 61%). Как показали выполненные ранее авторами исследования особенностей кислотного разложения различных видов фосфатных руд [10–12], а также известные литературные данные [3, 13], процесс кислотного разложения апатитов, карбонатапатитов и гидроксипатитов, а также сингония, размеры образующихся кристаллов гипса и реологические свойства фосфорнокислых суспензий значительно различаются, что в свою очередь приводит к существенному отличию всего комплекса технико-экономических показателей получения ЭФК.

Таблица 2

## Минералогический состав различных видов фосфатного сырья

Основные фазы	Содержание, мас. %			
	ковдорский апатит	сирийский фосфорит	фосфориты Марокко (К9)	фосфориты Марокко (К10)
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	90,83	72,45	34,98	25,43
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}$	–	–	45,77	58,07
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}(\text{OH})$	–	–	2,12	2,93
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	5,24	–	2,71	–
$\text{CaCO}_3$	–	7,39	1,12	2,31
$\text{CaSO}_4$	0,43	–	–	–
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	–	2,39	–	–
$\text{CaF}_2$	1,01	1,11	–	–
$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	–	1,96	0,37	0,46
$\text{CaSiO}_3$	–	3,59	–	–
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	–	0,97	2,32	2,78
$\text{SiO}_2$	–	6,34	3,07	2,64
$\text{AlF}_3$	1,19	–	–	–
$\text{Al}_2\text{SiO}_5$	–	0,56	–	–
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	0,49	0,94	–	–
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	1,67	–	–	–
$\text{H}_2\text{O}$	0,20	1,09	1,76	1,63

Можно предположить, что различия в минералогическом составе окажут влияние и на характер распределения примесей. Как установлено авторами ранее [12], присутствие в составе фосфоритов силикатов кальция и оксидов кремния также воздействует на процесс кислотного разложения и, возможно, будет влиять и на распределение отдельных примесей. Повышенное содержание  $\text{CO}_2$  в образцах фосфоритов (до 8%), находящегося как в составе карбонатапатитов, так и карбонатов кальция и магния, предопределяет повышенное пенообразование на стадии кислотного разложения.

Анализ химического состава ЭФК и УЭФК, полученных на основе различных видов фосфатного сырья (табл. 3), подтверждает сделанные авторами [12] ранее выводы и литературные данные о снижении концентрации продукционной фосфорной кислоты и мощности при переходе на альтернативные виды фосфатного сырья. В то же время в ходе проведения исследований установлено, что процесс упарки ЭФК не сопровожда-

ется существенным ухудшением реологических свойств или потерей подвижности, что характерно для фосфоритов с повышенным содержанием соединений магния и полоторных оксидов.

Обращает внимание более низкое содержание фтора в образцах ЭФК и УЭФК, полученных на основе ковдорского апатита и фосфорита Каратау, тогда как содержание фтора в данном фосфатном сырье является максимальным по сравнению с другими видами сырья (сирийскими и марокканскими фосфоритами). Можно предположить, что это связано с более интенсивным удалением соединений фтора в газовую фазу на стадии кислотного разложения. Для подтверждения данной гипотезы было изучено распределение соединений фтора между отдельными фазами в процессе получения ЭФК и УЭФК. Результаты исследования распределения фтора между твердой, жидкой и газовой фазами в системе  $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при использовании различных видов фосфатного сырья в процессе получения ЭФК и УЭФК приведены в табл. 4.

Таблица 3

## Химический состав экстракционной фосфорной кислоты на основе различных видов фосфатного сырья

Компоненты ЭФК	Ковдорский апатит + фосфорит Каратау (массовое соотношение 4 : 1)		Фосфориты Марокко				Сирийский фосфорит	
			К9		К10			
	Содержание компонентов, мас. %							
	ЭФК	УЭФК	ЭФК	УЭФК	ЭФК	УЭФК	ЭФК	УЭФК
$\text{P}_2\text{O}_5$	25,160	49,500	24,260	49,082	24,260	49,780	24,660	50,190
F	1,220	0,680	2,972	2,024	1,915	1,317	1,710	0,720
$\text{SO}_3$	2,370	5,260	–	4,701	2,040	4,713	2,690	4,250
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,330	0,520	0,202	0,355	0,242	0,432	0,210	0,420
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,240	0,440	0,433	0,834	0,417	0,707	0,210	0,540
$\text{SiO}_2$	1,110	0,410	0,887	0,4133	0,820	0,350	Не определялся	

Таблица 4

**Распределение фтора в системе  $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при получении экстракционной фосфорной кислоты на основе различных видов сырья**

Вид фосфатного сырья	Соотношение F : $\text{P}_2\text{O}_5$			Распределение фтора, % от общего содержания			Суммарное количество фтора, выделяющегося в газовую фазу при получении ЭФК, %
	ЭФК	УЭФК	гипс	ЭФК	УЭФК	гипс	
Ковдорский апатит + фосфорит Каратау (4 : 1)	0,041–0,060 (ср. 0,050)	0,012–0,016 (ср. 0,014)	0,065–0,164 (ср. 0,115)	40,88	11,45	3,33	85,28
Сирийские фосфориты	0,068–0,073 (ср. 0,071)	0,014–0,016 (ср. 0,015)	0,824–1,509 (ср. 1,167)	60,81	13,06	19,10	67,84
Марокканские фосфориты (К9)	0,100–0,136 (ср. 0,118)	0,0321–0,0450 (ср. 0,0386)	0,220	90,60	25,56	9,19	65,25
Марокканские фосфориты (К10)	0,068–0,084 (ср. 0,076)	0,025–0,027 (ср. 0,026)	0,457–1,047 (ср. 0,752)	65,77	18,28	27,39	54,33

Анализ представленных данных показывает существенное отличие характера распределения фтора между отдельными фазами, а также суммарного количества выделяющегося в газовую фазу фтора для указанных видов фосфатного сырья. Так, если для смеси ковдорского апатита и фосфорита Каратау количество фтора, оставшегося в составе ЭФК на стадии разложения, составляет 40,88% от общего его количества, а суммарное содержание выделяющегося в газовую фазу на стадии разложения и упарки фтора достигает 85,28%, то при использовании марокканских фосфоритов марки К9 90,6% фтора остается в составе ЭФК, для марки К10 этот показатель составляет 65,77%, а суммарное количество выделяющегося в газовую фазу фтора не превышает 54,33%. По данным химического анализа (см. табл. 1) различия в содержании фтора в отдельных видах фосфатного сырья не велики, поэтому не могут быть использованы для понимания различного характера выделения и распределения фтора при получении экстракционной фосфорной кислоты для исследуемых видов сырья.

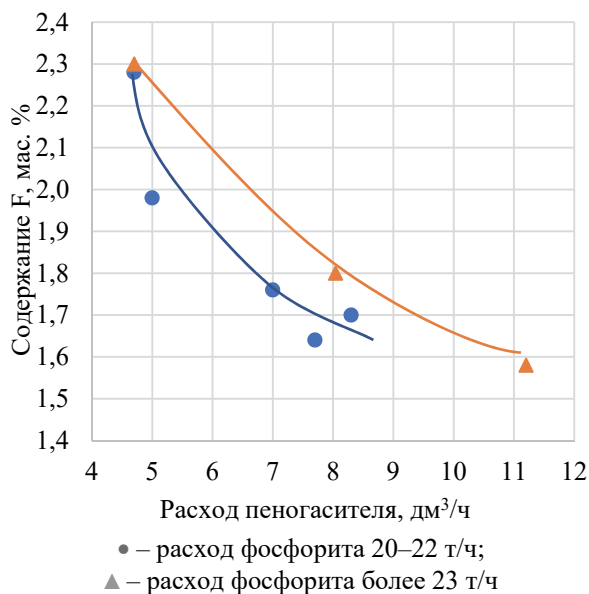
Как было указано ранее, минералогический состав исследуемых видов фосфатного сырья имеет существенные различия (см. табл. 2). Так, если для ковдорского апатита свыше 90% фосфора содержится в составе фторапатита, то для марокканских фосфоритов содержание фторапатита в зависимости от марки колеблется от 25,43 до 34,98%, тогда как основная часть фосфора и фтора содержится в составе гидроксоapatитов и карбонатапатитов. Кроме того, обращает внимание значительное содержание в фосфоритах соединений кремния как непосредственно в виде  $\text{SiO}_2$ , так и в составе силикатов кальция. В работах, опубликованных ранее авторами [10–12], детально исследованы особенности кислотной переработки различных видов фосфатного сырья, а также влияние состава и видов фосфат-

ного сырья на технико-экономические показатели получения экстракционной фосфорной кислоты. В частности, установлены различия в характере протекания процесса кислотного разложения (скорости и степени разложения), а также в сингонии и размерах образующихся кристаллов гипса для ковдорского и кировского апатитов, иорданских, сирийских и марокканских фосфоритов различных марок в интервале изменения содержания серной кислоты в жидкой фазе от 20 до 65%, а также в присутствии фосфорной кислоты. Показано, что существенное влияние на характер и количественные показатели процесса кислотного разложения оказывает процесс кристаллообразования сульфата кальция и его модификаций. Формирование мелких игольчатых кристаллов сульфата кальция сопровождается частичной пассивацией зерен фосфатного сырья и, соответственно, снижением скорости его разложения. Присутствие в составе сырья растворимых в кислотах силикатов кальция и магния приводит к образованию гелеобразных кремниевых кислот, ухудшающих процесс формирования кристаллов сульфата кальция и затрудняющих фильтрацию суспензии [10, 11]. Установленный в работе [14] факт снижения количества выделяющихся в газовую фазу соединений фтора в 1,5–2 раза, приводящий к уменьшению количества получаемых в виде товарной продукции фторсолей, полностью коррелируется с представленными в табл. 4 экспериментальными данными о существенном снижении суммарного количества выделяющегося в газовую фазу фтора в процессе получения ЭФК для марокканских фосфоритов, содержащих основную часть фосфора в составе карбонатапатитов и гидроксоapatитов, а также соединений кремния.

Таким образом, результаты исследования распределения фтора в системе  $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

при получении экстракционной фосфорной кислоты на основе различных видов сырья позволяют сделать вывод о том, что различия в минералогическом составе, в частности, форме содержания фосфора в различных соединениях, присутствие соединений кремния как в виде оксида кремния, так и в форме силикатов кальция и магния, приводят к существенному изменению как характера распределения фтора между отдельными фазами, так и процесса выделения фтора в газовую фазу в целом.

Процесс кислотного разложения фосфатного сырья с повышенным содержанием карбонатов (карбоната кальция и доломита), а также карбонатапатитов сопровождается обильным пенообразованием, для предотвращения которого дополнительно вводятся пеногасители. В связи с чем был выполнен комплекс экспериментов по изучению влияния пеногасителя на процесс выделения фтора в газовую фазу. Анализ характера изменения остаточного содержания фтора в ЭФК от расхода пеногасителя позволяет сделать вывод о существенном влиянии пеногасителей на распределение фтора между жидкой и газовой фазами (остаточное содержание фтора в ЭФК) на стадии кислотного разложения (рисунок).



Зависимость остаточного содержания фтора в ЭФК от расхода пеногасителя (сирийский фосфорит)

Так, при увеличении расхода пеногасителя с 4,6 до 11,2 дм³/ч остаточное содержание фтора снижается с 2,3 до 1,5–1,6%. Слой пены, образующийся на стадии разложения на поверхности раздела жидкой и газовой фаз, обладает развитой удельной поверхностью и фактически абсорбирует часть фторсодержащих газов в виде гексафторкремниевой и фтористоводородной кислот. Данный способ лежит в основе работы

широко применяемых в промышленности для очистки отходящих фторсодержащих газов аппаратов – абсорберов пенного типа. Таким образом, при переработке фосфатного сырья с повышенным содержанием карбонатсодержащих минералов введение пеногасителей целесообразно не только для оптимального протекания процесса кислотного разложения, но и для снижения остаточного содержания фтора в продукционной кислоте.

Как показал химический анализ состава исходного сырья (см. табл. 1), наблюдается существенный разброс в содержании сульфатов для отдельных видов фосфатного сырья от 0,20 до 1,11%. В то же время анализ характера распределения сульфатов между ЭФК и гипсом (табл. 5) показывает незначительные колебания их содержания в ЭФК (от 2,04 до 2,69%), что позволяет сделать вывод о том, что остаточное содержание сульфатов в экстракционной фосфорной кислоте определяется не столько их содержанием в исходном сырье, а растворимостью сульфата кальция в жидкой фазе, в частности, на стадии кислотного разложения фосфатного сырья. Соответственно, ЭФК, полученная на основе различных видов сырья в одинаковых условиях ведения технологического режима, незначительно отличается по содержанию примесей сульфатов. При этом основное количество сульфатов, содержащихся в исходном сырье, остается в составе фосфогипса, что подтверждается хорошей корреляцией данных по содержанию сульфатов в исходном сырье и их содержанием в фосфогипсе (табл. 5).

Анализ характера распределения полуторных оксидов в ЭФК и УЭФК (табл. 5) показывает, что суммарное количество полуторных оксидов, переходящих в жидкую фазу, не велико и составляет от 0,42 до 0,66% (в пересчете на  $R_2O_3$ ) для ЭФК и 0,96–1,21% для УЭФК. При этом наблюдается высокая корреляция между содержанием полуторных оксидов (как  $Al_2O_3$ , так и  $Fe_2O_3$ ) в исходном сырье и жидкой фазе (фосфорной кислоте). Так, максимальному содержанию  $Al_2O_3$  в фосфоритах Марокко (1,95–2,35%) отвечает его наибольшее содержание в ЭФК – 0,43% и в УЭФК – 0,83%.

Низкое содержание полуторных оксидов в составе ЭФК и УЭФК является положительным фактором при их последующей переработке на минеральные удобрения с точки зрения протекания нежелательных процессов ретроградации фосфора в присутствии полуторных оксидов. В то же время для целей получения кормовых, технических и пищевых фосфатов требуется организация дополнительной доочистки как от соединений полуторных оксидов, так и от сульфатов.

Таблица 5

**Распределение примесей в системе  $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при получении экстракционной фосфорной кислоты на основе различных видов сырья**

Вид фосфатного сырья	Содержание, мас. %							
	сульфаты (в пересчете на $\text{SO}_3$ )			полупортные оксиды				
	ЭФК	УЭФК	гипс	$\text{Al}_2\text{O}_3$			$\text{Fe}_2\text{O}_3$	
				ЭФК	УЭФК	гипс	ЭФК	УЭФК
Ковдорский апатит + + фосфорит Каратау (4 : 1)	2,37	5,26	57,90	0,24	0,44	0,51	0,33	0,52
Сирийские фосфориты	2,69	4,25	55,06	0,21	0,54	0,90	0,21	0,42
Марокканские фосфориты (К9)	2,04	4,70	57,04	0,43	0,83	0,80	0,20	0,36
Марокканские фосфориты (К10)	2,04	4,71	57,09	0,42	0,71	0,78	0,24	0,43

**Заключение.** Анализ данных химического состава отдельных видов фосфатного сырья показал, что наибольшее содержание фтора присутствует в образцах ковдорского апатита. Содержание полупортных оксидов для всех видов исследуемого сырья находится в диапазоне от 0,96 до 2,30%, а соединений магния не превышает 3,5% (для фосфоритов Каратау), что позволяет предположить хорошие реологические свойства образующихся суспензий на стадии разложения и фильтрации, а также производственной кислоты на стадии ее упарки. В то же время данные химического анализа не позволяют как прогнозировать характер протекания непосредственно стадии кислотного разложения сырья, так и объяснить особенности распределения примесей.

Установлены существенные различия минералогического состава исследуемых видов фосфатного сырья, в частности для ковдорского апатита свыше 90% фосфора содержится в составе фторапатита, для марокканских фосфоритов содержание фторапатита в зависимости от марки колеблется от 25,43 до 34,98%, тогда как основная часть фосфора и фтора содержится в составе гидроксиапатитов и карбонатапатитов. Кроме того, обращает внимание значительное содержание в фосфоритах соединений кремния как непосредственно в виде оксида кремния, так и в составе силикатов кальция.

Результаты исследования распределения фтора в системе  $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  подтвердили, что различия в минералогическом составе приводят к существенному изменению как ха-

рактера распределения фтора между отдельными фазами, так и процесса выделения фтора в газовую фазу в целом.

Так, если для смеси ковдорского апатита и фосфорита Каратау количество фтора, оставшегося в составе ЭФК на стадии разложения, составляет 40,88% от общего его содержания, а суммарное количество выделяющегося в газовую фазу на стадии разложения и упарки фтора достигает 85,28%, то при использовании марокканских фосфоритов марки К9 90,6% фтора остается в составе ЭФК, для марки К10 этот показатель составляет 65,77%, а суммарное количество выделяющегося в газовую фазу фтора не превышает 54,33%.

Анализ характера изменения остаточного содержания фтора в ЭФК от расхода пеногасителя позволил сделать вывод о существенном влиянии пеногасителя на распределение фтора между жидкой и газовой фазами на стадии кислотного разложения. Так, при увеличении расхода пеногасителя с 4,6 до 11,2  $\text{дм}^3/\text{ч}$  остаточное содержание фтора снижается с 2,3 до 1,5–1,6%. Таким образом, при переработке фосфатного сырья с повышенным содержанием карбонатсодержащих минералов введение пеногасителей целесообразно не только для оптимального протекания процесса кислотного разложения, но и для снижения остаточного содержания фтора в производственной кислоте.

Работа выполнена в рамках задания НИР ГБ 24-107 «Разработка метода получения ортофосфорной кислоты технической квалификации на основе комплексной очистки экстракционной фосфорной кислоты».

### Список литературы

1. Production capacity of phosphoric acid worldwide from 2016 to 2021, with a forecast until 2026. URL: <https://www.statista.com/statistics/1289304/global-phosphoric-acid-production> (date of access: 08.02.2024).
2. Кочетков С. П., Смирнов Н. Н., Ильин А. П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты: монография. Иваново: ИГХТУ, 2007. 304 с.
3. Копылев Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. Л.: Химия, 1981. 224 с.

4. Удобрения минеральные. Методы определения содержания фосфора: ГОСТ 20851.2–75. М.: Гос. ком. СССР по стандартам: Изд-во стандартов, 1983. 39 с.
5. Крешков А. П. Основы аналитической химии. М.: Госхимиздат, 1961. 635 с.
6. Реактивы и особо чистые вещества. Комплексометрический метод определения содержания основного вещества: ГОСТ 10398–76. М.: Гос. ком. стандартов Совета министров СССР, 1976. 18 с.
7. Винник М. М., Ербанова Л. И., Зайцев П. М. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М.: Химия, 1975. 218 с.
8. Шарло Г. Методы аналитической химии. Качественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1965. 976 с.
9. Удобрения минеральные. Методы испытаний: ГОСТ 21560.1–82. М.: Гос. ком. СССР по стандартам: Изд-во стандартов, 1985. 19 с.
10. 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. С. 115–126.
11. Физико-химические особенности кислотного разложения Сирийских фосфоритов и фосфоритов Каратау / О. Б. Дормешкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. 2009. Вып. XVII. С. 98–102.
12. Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н., Черчес Г. Х. Влияние видов фосфатного сырья на технологический процесс производства экстракционной фосфорной кислоты и комплексных удобрений // Труды БГТУ. 2013. № 3: Химия и технология неорганических веществ. С. 71–76.
13. Технология фосфорных и комплексных удобрений / под ред. С. Д. Эвенчика, А. А. Бродского. М.: Химия, 1987. 464 с.
14. Физико-химические особенности кислотного разложения и получения экстракционной фосфорной кислоты на основе марокканских фосфоритов / О. Б. Дормешкин [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. 2024. Т. 63, № 2. С. 224–236.

#### References

1. Production capacity of phosphoric acid worldwide from 2016 to 2021, with a forecast until 2026. Available at: <https://www.statista.com/statistics/1289304/global-phosphoric-acid-production> (accessed 08.02.2024).
2. Kochetkov S. P., Smirnov N. N., Il'in A. P. *Kontsentrirvaniye i ochistka ekstraktsionnoy fosfornoj kisloty* [Concentration and purification of extraction phosphoric acid]. Ivanovo, IGKhTU Publ., 2007. 304 p. (In Russian).
3. Kopylev B. A. *Tekhnologiya ekstraktsionnoy fosfornoj kisloty* [Technology of extraction phosphoric acid]. Leningrad, Khimiya Publ., 1981. 224 p. (In Russian).
4. GOST 20851.2–75. Mineral fertilizers. Phosphorus content determination methods. Moscow, Gos. kom. SSSR po standartam Publ., Izdatel'stvo standartov Publ., 1983. 39 p. (In Russian).
5. Kreshkov A. P. *Osnovy analiticheskoy khimii* [Fundamentals of analytical chemistry]. Moscow, Goskhimizdat Publ., 1961. 635 p. (In Russian).
6. GOST 10398–76. Reagents and highly pure substances. Complexometric method for determining the content of the main substance. Moscow, Gos. kom. standartov Soveta ministrov SSSR Publ., 1976. 18 p. (In Russian).
7. Vinnik M. M., Erbanova L. N., Zaytsev P. M. *Metody analiza fosfatnogo syr'ya, fosfornykh i kompleksnykh udobreniy, kormovykh fosfatov* [Methods for analyzing phosphate raw materials, phosphate and complex fertilizers, feed phosphates]. Moscow, Khimiya Publ., 1975. 218 p. (In Russian).
8. Sharlo G. *Metody analiticheskoy khimii. Kachestvennyy analiz neorganicheskikh soyedineniy* [Methods of Analytical Chemistry. Qualitative analysis of inorganic compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1965. 976 p. (In Russian).
9. GOST 21560.1–82. Mineral fertilizers. Test methods. Moscow, Gos. kom. SSSR po standartam Publ., Izdatel'stvo standartov Publ., 1985. 19 p. (In Russian).
10. Hauryliuk A. N., Dormeshkin O. B., Rusak I. A. Study of the characteristics of sulfuric acid decomposition of various grades of Moroccan phosphorites. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2022, no. 2, pp. 115–126 (In Russian).
11. Dormeshkin O. B., Vorob'ev N. I., Cherches G. H., Hauryliuk A. N. Physico-chemical features of acid decomposition of Syrian phosphorites and Karatau phosphorites. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series III, Chemistry and Technology of Inorganic Substances, 2009, issue XVII, pp. 98–102 (In Russian).
12. Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N., Cherches G. H. Influence of types of phosphate raw materials on the technological process of production of extractive phosphoric acid and complex fertilizers. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2013, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 71–76 (In Russian).

13. 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).

14. Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N., Mokhart M. S., Byshyk A. A. Physico-chemical features of acid decomposition and production of wet-process phosphoric acid based on Moroccan phosphorites. *Vesti Natsyyanal'nyay akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National academy of sciences of Belarus. Chemical Series], 2024, vol. 63, no. 2, pp. 224–236 (In Russian).

#### Информация об авторах

**Дормешкин Олег Борисович** – доктор технических наук, профессор, директор международного информационно-аналитического центра трансфера технологий. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

**Гаврилюк Андрей Николаевич** – кандидат технических наук, доцент, проректор по учебной работе. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gavriluk\_andrew@mail.ru

**Мохорт Марк Сергеевич** – аспирант кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: markmohort@gmail.com

**Бышик Александр Александрович** – магистрант кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: fxguru29@gmail.com

#### Information about the authors

**Dormeshkin Oleg Borisovich** – DSc (Engineering), Professor, Director of the International Information and Analytical Center for Technology Transfer. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

**Hauryliuk Andrey Nikolayevich** – PhD (Engineering), Associate Professor, Vice Rector for Academic Affairs. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gavriluk\_andrew@mail.ru

**Mokhart Mark Sergeevich** – PhD student, the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: markmohort@gmail.com

**Byshyk Aleksandr Aleksandrovich** – Master's degree student, the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: fxguru29@gmail.com

Поступила 19.02.2024

УДК 004.942

Д. А. Кандыба, А. Г. Любимов, А. Ф. Петрушеня, О. М. Касперович, Л. А. Ленартович  
Белорусский государственный технологический университет

### СИСТЕМА MOLDEX3D ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ ПРЕСС-ФОРМ

На предприятиях, занятых производством сложной литьевой оснастки, существует интерес и потребность в прогнозировании поведения конечного продукта. При вводе в эксплуатацию дорабатывается практически 100% пресс-форм. В современных реалиях представлено большое количество САД-систем для анализа литья под давлением с различными надстройками, функциями и методами расчета. В статье выполнен обзор современной САД/САЕ-системы для анализа литья под давлением пластмасс, позволяющей снизить конечную себестоимость продукта, сократить сроки изготовления оснастки и сроки подготовки производства. На примере оснастки для детали массового производства рассмотрены возможности системы, выделены методы построения сеток, показаны особенности проведения моделирования процесса заполнения. Программное обеспечение для инженерных расчетов с использованием численных методов (системы САЕ) литья под давлением термопластичных материалов и специальных технологий литья предоставляет широкие возможности прогнозирования и предотвращения проблем производства и снижения затрат не только с точки зрения производства оснастки, но и с точки зрения технологического процесса. С помощью анализа можно выделить характеристики температур, время заполнения, кривую выдержки под давлением, время охлаждения и расход теплоносителя для получения качественных деталей с первых отливок. Для эффективного применения этого программного обеспечения необходимо учитывать комплекс факторов, влияющих как на получаемые количественные результаты расчета, так и на их качественную оценку применительно к особенностям конкретной задачи. Результаты, полученные в ходе компьютерного анализа, напрямую зависят от учета особенностей методов моделирования процесса, условий выполнения расчетов и функциональных возможностей программного продукта.

**Ключевые слова:** литье под давлением пластмасс, Moldex3D, пресс-форма, анализ заполняемости, САЕ-системы, BLM-сетка, метод разбиения геометрии, моделирование течения расплава.

**Для цитирования:** Кандыба Д. А., Любимов А. Г., Петрушеня А. Ф., Касперович О. М., Ленартович Л. А. Система Moldex3D для проведения анализа литья под давлением при проектировании пресс-форм // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 115–121.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-14.

D. A. Kandyba, A. G. Liubimau, A. F. Petrushenya, O. M. Kasperovich, L. A. Lenartovich  
Belarusian State Technological University

### MOLDEX3D SYSTEM FOR INJECTION MOLDING ANALYSIS IN MOLD DESIGN

In enterprises engaged in the production of complex injection molding equipment, there is an interest and need in predicting the behavior of the final product. During commissioning, almost 100% of the molds are modified. In modern realities, a large number of injection moldings with various add-ons, functions and calculation methods are presented for analysis. The article provides an overview of a modern CAD/CAE system for the analysis of injection molding of plastics, which allows reducing the final cost of the product, reducing the production time of equipment and pre-production time. Using the example of equipment for a mass-produced part, the capabilities of the system are considered, methods for constructing meshes are high-lighted, and the features of modeling the filling process are shown. Software for engineering calculations using numerical methods (CAE systems) for injection molding of thermoplastic materials and special casting technologies provides extensive opportunities to predict and prevent production problems and reduce costs, not only from the point of view of tooling production, but also from the point of view technological process. With the help of analysis, it is possible to highlight temperature characteristics, filling time, pressure holding curve, cooling time and coolant flow to obtain quality parts from the first castings. To effectively use this software, it is necessary to take into account a set of factors that influence both the obtained quantitative calculation results and their qualitative assessment in relation to the characteristics of a specific task. The results obtained during computer analysis directly depend on the consideration of the features of the process modeling methods, the conditions for performing calculations and the functional capabilities of the software product.



**Keywords:** plastic injection molding, Moldex3D, mold, filling analysis, CAE systems, BLM mesh, geometry partitioning method, melt flow modeling.

**For citation:** Kandyba D. A., Liubimau A. G., Petrushenya A. F., Kasperovich O. M., Lenartovich L. A. Moldex3D system for injection molding analysis in mold design. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 2 (283), pp. 115–121 (In Russian). DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-14.

**Введение.** Важнейшими задачами, которые стоят перед производителями пресс-форм, являются сокращение сроков изготовления, повышение эффективности, снижение затрат и оптимизация проектирования оснастки. При вводе в эксплуатацию в среднем 49 из 50 литьевых форм дорабатываются по результатам испытания [1].

Литье под давлением – это технологический процесс, в ходе которого исходный материал впрыскивается в специальную пресс-форму, после чего линейно застывает, т. е. возле холодных стенок формы застывание происходит быстрее, чем в центре.

Литье под давлением применяют преимущественно для изготовления изделий из термопластов, осуществляют под давлением 80–140 МПа на литьевых машинах поршневого или винтового типа, имеющих высокую степень механизации и автоматизации.

Основное влияние на качество изготавливаемого изолятора оказывает правильность проектирования пресс-формы.

Пресс-форма представляет собой вид технологической оснастки, позволяющей получить готовые детали путем прессования материала во время полимеризации. Это может быть открытое прессование, вакуумформование, раздув или литье под давлением пластмасс или металлов. С точки зрения качества самыми стабильными можно назвать пресс-формы для литья под давлением, позволяющие получать детали самых сложных

форм, с высокой производительностью, но при этом с минимальными потерями материала [2].

**Основная часть.** Двадцать лет назад технологи по литью и конструкторы форм стояли перед той же проблемой, что и сегодня: где расположить точки впуска, в каком количестве, где могут оказаться линии спая и воздушные включения.

Moldex3D обладает большими возможностями для быстрого и точного анализа заполняемости проектируемых деталей. В состав программы входит расчет параметров заполняемости, выдержки под давлением и охлаждения.

Для начала процесса заполняемости необходимо имитировать трехмерную модель детали, а также задать ряд исходных параметров и определить граничные условия моделирования. Поскольку Moldex3D позволяет работать с самыми различными форматами трехмерной геометрии, то для выполнения расчетов можно совершенно спокойно использовать геометрию, импортированную из любых САД-систем.

Процесс литья происходит с помощью метода конечных элементов – основного математического инструмента практически всех систем инженерных расчетов [3]. Поэтому первой задачей, встающей перед инженером, является создание сетки конечных элементов из исходной модели детали (рис. 1). Для этого существует два метода разбиения геометрии: поверхностный и объемный. Каждый метод имеет те или иные возможности и предназначен для определенных целей.

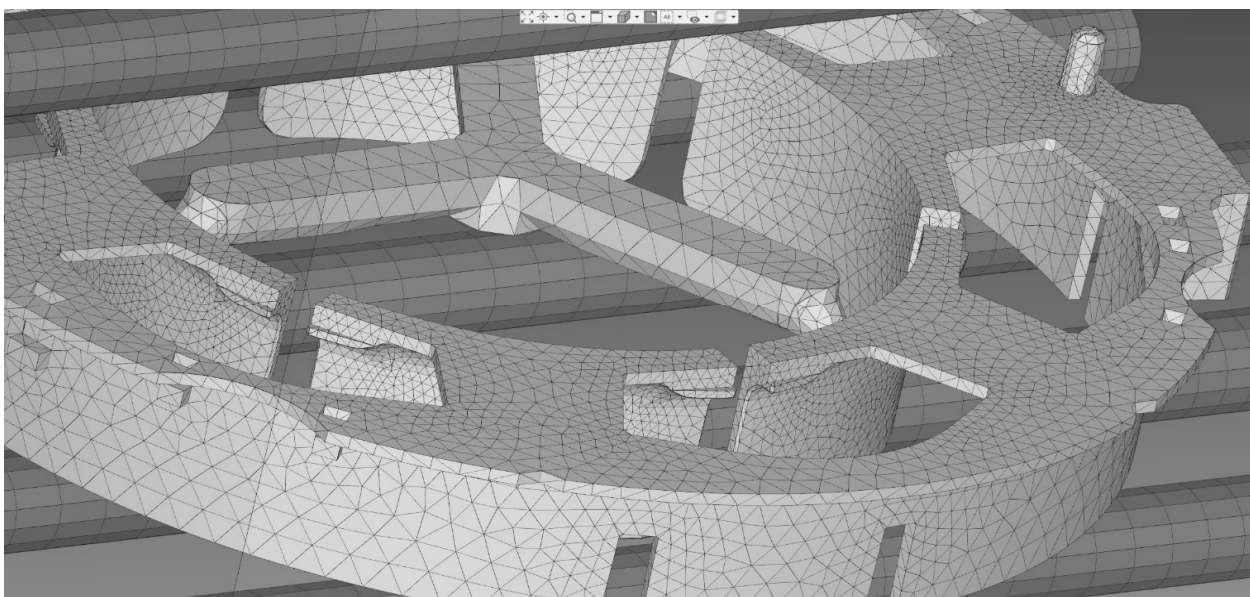


Рис. 1. Сетка конечных элементов, построенная из исходной САД-модели

Поверхностный метод использует наружные и внутренние грани детали для построения расчетной сетки. Преимущества поверхностного метода разбиения очевидны: упрощается структура сетки и сокращается время анализа пресс-формы. Недостатком же является меньшая точность расчета по сравнению с объемным методом. Поэтому область применения поверхностного метода – это тонкостенные детали, в которых нет резких изменений в толщинах стенок. Также поверхностный метод часто используется при детальном анализе геометрии детали, когда необходимо предварительно оценить возможность изготовления методом литья под давлением [4].

Для деталей более сложной формы, а также для выполнения финальных расчетов предназначен метод разбиения геометрии детали, использующий весь объем твердого тела при построении сетки конечных элементов. При необходимой производительности компьютера процесс заполнения пресс-формы на основе этого метода дает максимально точные результаты.

В качестве единиц разбиения геометрии детали в этом методе служат тетраэдры или гексаэдры. Из-за большого числа элементов время самого моделирования может быть очень и очень существенным. Несмотря на то, что моделирование процесса заливки пресс-формы данным методом дает хорошие результаты, в Moldex3D существует третий, гибридный метод разбиения геометрии, включающий в себя преимущества обоих стандартных [5].

Другим направлением оптимизации сеток является учет физических особенностей моделируемого процесса. Применение так называемых BLM-сеток (Boundary Layer Mesh) [3] позволяет при существенно меньшем количестве элементов модели точнее учесть процессы, происходящие при

неизотермическом течении полимерных расплавов вблизи стенок литниковых каналов и оформляющей полости: формирование застывшего пристенного слоя, диссипативное тепловыделение в расплаве в процессе его течения (рис. 2).

Так же в комплексе есть Moldex3D CADdoctor. Это интерактивный инструмент восстановления геометрии, который обеспечивает обмен данными между несколькими CAD, упрощение и проверку геометрии, проверку качества CAE и т. д. CADdoctor помогает улучшить качество сетки и получить более точные результаты анализа [6].

После того как была построена расчетная сетка, для выполнения расчетов необходимо также задать тип используемого материала и станка. В Moldex3D уже входит обширная база данных полимеров от различных производителей с самыми разными характеристиками. Если по какой-то причине проектировщик не сможет найти нужного материала, то он в любой момент без особых проблем может его добавить в базу данных. И, наконец, прежде чем выполнить расчет, необходимо определить граничные условия моделирования и указать места, где будет производиться впрыск расплавленного полимера [7].

После того как заданы параметры и граничные условия, можно запустить процесс моделирования заполнения пресс-формы расплавленным полимером. Moldex3D позволяет выполнять два вида расчетов: расчет параметров проливаемости материала (рис. 3) и моделирование процесса выдержки пресс-формы под давлением. Расчеты можно запускать как по очереди (для экономии времени и для предварительных анализов), так и одновременно, для получения сразу всех результатов [8]. Время моделирования зависит от мощности компьютера, точности требуемых результатов и размеров детали.

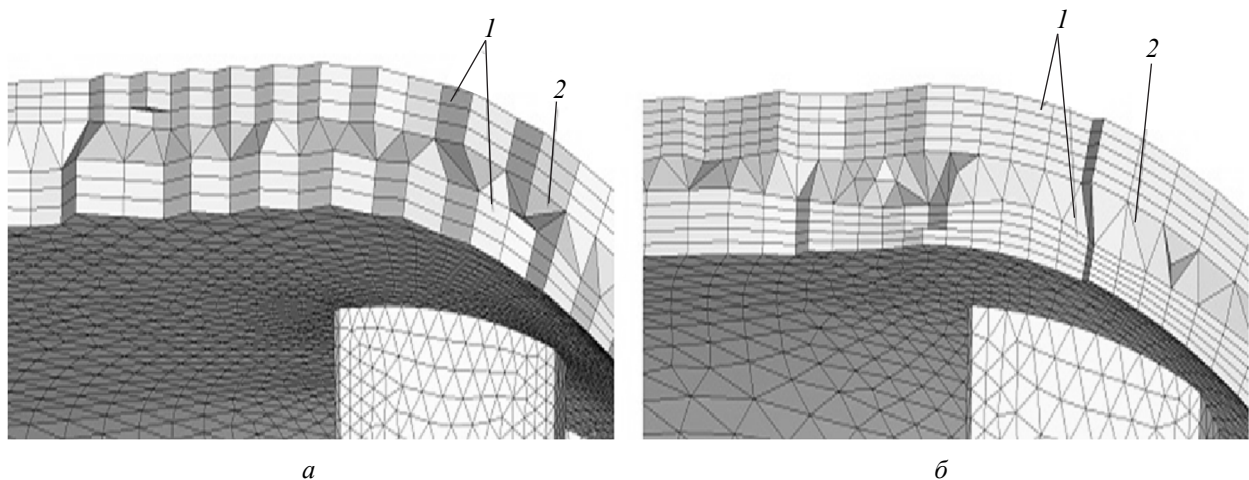


Рис. 2. Варианты BLM-сетки с тремя (а) и пятью (б) слоями призматических элементов 1 вблизи стенки формы и тетраэдрических элементов 2 в центральных слоях оформляющей полости

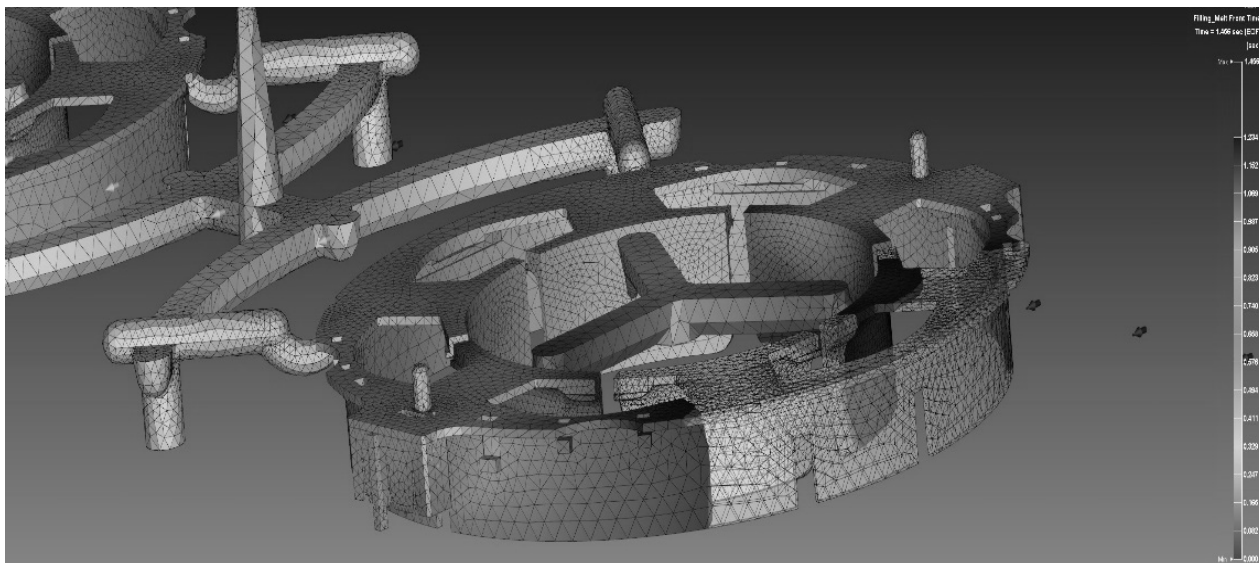


Рис. 3. Отчет процесса заполнения

После окончания расчетов можно оценить полученные параметры, к которым относятся:

- время заполнения;
- поля давлений;
- поля температур;
- воздушные ловушки;
- линии смятия;
- коробления;
- усадка;
- время охлаждения;
- остаточные напряжения;
- утяжины и т. д.

Все полученные данные можно свести в отчет, содержащий таблицы, графики, иллюстрации и рекомендации к устранению проблем.

Подготовка данных для полимерного материала включает оценку в имеющейся базе данных информации о применяемых моделях материала (т. е. уравнениях, которые используются для описания реологических, теплофизических, механических и прочих свойств), характеристики материала, а также рекомендуемый режим его переработки [9]. Модель механических свойств материала, в частности, оказывает большое влияние на расчет напряженно-деформированного состояния отливки (технологической усадки, коробления, остаточных напряжений). При необходимости эти данные корректируются в базе данных пользователя с учетом информации изготовителя материала и других доступных источников.

Одним из условий корректности расчетов является учет возможностей применяемого литейного оборудования, поэтому подготовка данных по литейной машине относится к важнейшим этапам подготовки расчета [10].

Интересные возможности программных продуктов Moldex3D связаны с использованием виртуальных систем управления литейных машин

для задания при расчете технологического режима в том виде, как он задается в системе управления реальной литейной машины.

**Какова точность САЕ-расчетов?** Повышение точности расчетов – одно из стратегических направлений совершенствования САЕ-систем. Оценка точности расчета имеет большое практическое значение при анализе результатов моделирования и принятии решений на их основе. Между тем говорить о том, насколько числовая модель отличается от реального процесса и какие погрешности она вызывает, можно только в отношении конкретной характеристики процесса. Полученное в общем малое расхождение результатов расчета и эксперимента при валидации в отношении конкретной характеристики, конструкции, термопластичного материала и условий процесса не гарантирует высокую точность для других характеристик, конструкций, материалов и условий. Рассмотрим более подробно точность расчета напряженно-деформированного состояния литейного изделия после его извлечения из формы [11].

Технологическая усадка, коробление и остаточные напряжения являются следствиями предыстории изменений термопластичного материала в процессе переработки и выталкивания из литейной формы, поэтому точность их расчета зависит от всех явлений и факторов, влияющих на ход стадий литейного процесса. Добавление вязкоупругости в цифровую модель процесса и материала может значительно повлиять на напряженно-деформированное состояние отливки, например, прогнозируемое коробление изделия может при этом измениться на противоположное [12].

Достоверность прогнозирования технологической усадки очень сильно зависит от особенностей термопластичного материала и конструкции

изделия. Технологическая усадка кристаллизующихся термопластов и ее анизотропия в большой степени определяются процессом кристаллизации (проблема моделирования кристаллизации отмечена выше), поэтому расчет данных параметров для таких материалов, если они не содержат наполнителя, имеет в целом невысокую точность [13].

Повышенная точность расчета технологической усадки может быть достигнута при средних показателях толщины стенки для аморфных термопластов и быстро кристаллизующихся термопластов с относительно высоким содержанием дисперсного (например, минерального) наполнителя, потому что эти материалы имеют малую и изотропную технологическую усадку при относительно слабой зависимости этого параметра от режима литья, конструкции изделия и литейной формы. Однако технологическая усадка тонкостенных изделий из аморфных термопластов является анизотропной из-за повышенного влияния застывших пристенных слоев с высокой молекулярной ориентацией, что снижает точность прогнозирования [14].

Погрешность расчета технологической усадки уменьшается для кристаллизующихся термопластов, содержащих короткий жесткий волокнистый наполнитель (стеклянное, углеродное и арамидное волокно). Эти материалы имеют высокую анизотропию модулей упругости, коэффициентов линейного теплового расширения и, соответственно, усадки. В последнее время достигнуты значительные успехи в повышении точности прогнозирования ориентации жестких волокнистых наполнителей на стадии заполнения оформляющей полости расплавом [8]. Поскольку модуль упругости таких наполнителей превышает модуль упругости самого термопласта более чем в 25 раз, а длина волокна уменьшается в процессе переработки не очень сильно, ориентация волокна является важнейшим фактором, влияющим на технологическую усадку.

Для материалов, содержащих длинное волокно, проблемы прогнозирования технологической усадки возрастают из-за негативного влияния разрушения волокна, которое происходит главным образом в материальном цилиндре литейной машины на стадии пластикации [11].

Прогнозирование технологической усадки существенно осложняется для изделий высокой толщины, а также изделий с утолщениями по нескольким причинам. Во-первых, повышение толщины стенки изделия увеличивает технологическую

усадку и ее колебание. Во-вторых, при литье под давлением толстостенных изделий может формироваться микро- или макропористая внутренняя структура, а также могут возникать макроскопические пустоты (усадочные полости, пузыри), что не учитывается в современных цифровых моделях литейного процесса, как уже упоминалось выше. В-третьих, для расчетов напряженно-деформированного состояния обычно используются продольный и поперечный модули упругости материала, определенные на образцах средней толщины, тогда как при повышении толщины стенки модули упругости существенно уменьшаются (для тонкостенных изделий они увеличиваются).

Особые проблемы прогнозирования характеристик напряженно-деформированного состояния возникают для алифатических полиамидов (ПА-6, ПА-66 и др.), как ненаполненных, так и наполненных, что объясняется негативным влиянием такого их свойства, как поглощение влаги из воздуха. Повышение влажности полиамида вызывает его набухание, вследствие которого размеры литейного изделия увеличиваются неоднородно в разных направлениях. Одновременно с этим существенно снижаются модули упругости материала, что приводит к уменьшению размеров изделия и повышению коробления. Технологическая усадка изделий, полученных из таких материалов, определяется конкурирующим влиянием этих явлений.

Крайне низкая точность расчета технологической усадки характерна для термопластичных эластомеров, что связано с их сложным поведением в условиях литья под давлением [6].

**Заключение.** Программные продукты Moldex3D позволяют получить подробную информацию (в графическом и текстовом виде) о поведении термопластичного материала в литейной форме на стадиях заполнения, уплотнения, охлаждения отливки в форме, а также после ее извлечения из формы.

Анализ результатов представляется наиболее сложной частью расчетов для начинающих пользователей. Эта сложность связана не столько с использованием CAE, сколько вообще со структурой информации о литейном процессе [15].

Оценивая результаты расчетов, необходимо понимать, что находясь в рамках определенных моделей процесса и материала, при том, что принимаемое решение должно учитывать весь комплекс влияющих явлений и факторов.

### Список литературы

1. Казмер Д. О. Разработка и конструирование литейных форм / пер. с англ.; под ред. В. Г. Дувидзона. СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. 464 с.
2. Менгес Г., Микаэли В., Морен П. Как делать литейные формы / пер. с англ.; под ред. В. Г. Дувидзона, Э. Л. Калинчева. СПб.: Профессия, 2007. 640 с.

3. Kennedy P., Zheng R. Flow analysis of injection molds. Cincinnati: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2013. 378 p.
4. Rajupalem V., Talwar K., Friedl C. Three-dimensional simulation of the injection molding process // SPE ANTEC Tech. Papers. 1997. Vol. 43. P. 670–673.
5. Silva L., Agassant J.-F., Coupez T. Three-dimensional injection molding simulation. Injection molding // Technology and fundamentals / ed. by M. R. Kamal, A. Isayev, S.-J. Liu. Hanser, 2009. P. 599–651.
6. Sombatsompop N., Chaiwattanpipat W. Temperature distributions of molten polypropylene during injection molding // Adv. Polymer Tech. 2000. Vol. 19, no. 2. P. 79–86.
7. Wang M.-L., Chang R.-Y., Hsu C.-H. Molding simulation: Theory and practice. Cincinnati: Hanser Publishers, Hanser Publications, 2018. 513 p.
8. Барвинский И. А., Барвинская И. Е., Дувидзон В. Г. Дефекты деталей из термопластов при литье под давлением // Следы течения: V Междунар. инструментальный саммит, Москва, 3 июня 2010 г. Москва, 2010. 7 с.
9. Kennedy P. Development of injection molding simulation injection molding // Technology and fundamentals / ed. by M. R. Kamal, A. Isayev, S.-J. Liu. Hanser, 2009. P. 553–598.
10. Chang R. Y., Liu L., Yang W.-H., Yang V., Hsu D. C. To refine mesh or not to? An innovative mesh generator for 3D mold filling analysis // 60th SPE ANTEC Tech. Papers. 2002. P. 455–459.
11. Барвинский И. А., Барвинская И. Е. Проблемы литья под давлением изделий из полимерных материалов: уплотнение // Полимерные материалы. 2014. № 3. С. 3–13.
12. Малкин А. А., Исаев А. И. Реология: Концепция, методы, приложения. СПб.: Профессия, 2007. 558 с.
13. Барвинский И. А., Дувидзон В. Г., Гончаренко В. А. Глоссарий дефектов, проблем и незначительные явления при литье // Полимерные материалы. 2020. № 7. С. 47–58.
14. Austin C. A. Moldflow design principles. Melbourne: Moldflow Pty. Ltd., 1991. 54 p.
15. Moldflow design guide: A resource for plastics engineers / ed. by J. Shoemaker. Cincinnati: Hanser, 2006. 326 p.

### References

1. Kazmer D. O. *Razrabotka i konstruirovaniye lit'yevykh form* [Injection Mold Design Engineering]. St. Petersburg, TsOP "Professiya" Publ., 2011. 464 p. (In Russian).
2. Menges G., Mikayeli V., Moren P. *Kak delat' lit'yevyye formy* [How to make injection molds]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2007. 640 p. (In Russian).
3. Kennedy P., Zheng R. Flow analysis of injection molds. Cincinnati, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2013. 378 p.
4. Rajupalem V., Talwar K., Friedl C. Three-dimensional simulation of the injection molding process. *SPE ANTEC Tech. Papers*, 1997, vol. 43, pp. 670–673.
5. Silva L., Agassant J.-F., Coupez T. Three-dimensional injection molding simulation. Injection molding. *Technology and fundamentals*. Ed. by M. R. Kamal, A. Isayev, S.-J. Liu. Hanser, 2009, pp. 599–651.
6. Sombatsompop N., Chaiwattanpipat W. Temperature distributions of molten polypropylene during injection molding. *Adv. Polymer Tech.*, 2000, vol. 19, no. 2, pp. 79–86.
7. Wang M.-L., Chang R.-Y., Hsu C.-H. Molding simulation: Theory and practice. Cincinnati, Hanser Publishers, Hanser Publications, 2018. 513 p.
8. Barvinskiy I. A., Barvinskaya I. E., Duvidzon V. G. Defects in thermoplastic parts during injection molding. *Sledy techeniya: V Mezhdunarodnyy instrumental'nyy sammit* [Flow marks: V International Instrumental Summit]. Moscow, 2010. 7 p. (In Russian).
9. Kennedy P. Development of injection molding simulation injection molding. *Technology and fundamentals*. Ed. by M. R. Kamal, A. Isayev, S.-J. Liu. Hanser, 2009, pp. 553–598.
10. Chang R. Y., Liu L., Yang W.-H., Yang V., Hsu D. C. To refine mesh or not to? An innovative mesh generator for 3D mold filling analysis. *60th SPE ANTEC Tech. Papers*, 2002, pp. 455–459.
11. Barvinskiy I. A., Barvinskaya I. E. Problems of injection molding of products from polymer materials: compaction. *Polimernyye materialy* [Polymeric materials], 2014, no. 3, pp. 3–13 (In Russian).
12. Malkin A. A., Isaev A. I. *Reologiya: Kontseptsiya, metody, prilozheniya* [Rheology: Concept, methods, applications]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2007. 558 p. (In Russian).
13. Barvinskiy I. A., Duvidzon V. G., Goncharenko V. A. Glossary of defects, problems and minor phenomena during casting. *Polimernyye materialy* [Polymeric materials], 2020, no. 7, pp. 47–58 (In Russian).
14. Austin C. A. Moldflow design principles. Melbourne, Moldflow Pty. Ltd., 1991. 54 p.
15. Moldflow design guide: A resource for plastics engineers. Ed. by J. Shoemaker. Cincinnati, Hanser, 2006. 326 p.

### Информация об авторах

**Кандыба Дмитрий Анатольевич** – магистрант кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: docdoc0104@gmail.com

**Любимов Александр Геннадьевич** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lubimov@belstu.by

**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: petraf@belstu.by

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

**Ленартович Лилия Алексеевна** – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lenartovich@belstu.by

### Information about the authors

**Kandyba Dmitriy Anatol'yevich** – Master's degree student, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: docdoc0104@gmail.com

**Liubimau Aleksandr Gennad'yevich** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lubimov@belstu.by

**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: petraf@belstu.by

**Kasperovich Olga Mikhaylovna** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kasperovichvolha@yandex.by

**Lenartovich Liliya Alekseevna** – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lenartovich@belstu.by

*Поступила 15.07.2024*

УДК 678.8

**А. С. Марковский, А. Г. Любимов, А. Ф. Петрушеня,  
О. М. Касперович, Л. А. Ленартович**

Белорусский государственный технологический университет

### **МЕТАСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ СВОЙСТВА В СВЧ-ДИАПАЗОНЕ (ОБЗОР)**

В статье приведен обзор литературы по использованию частотно-селективных поверхностей в сочетании с классическим экраном Солсбери, где тонкий слой поглощающего (проводящего) материала находится на расстоянии  $\lambda/4$  перед проводящей поверхностью, падающая энергия высокочастотного излучения отражается от внешней и внутренней частотно-селективных поверхностей с образованием интерференционной картины нейтрализации исходной волны и в результате происходит подавление падающего излучения. Рассмотрены такие параметры, как диапазон поглощения падающих электромагнитных волн, глубина поглощения и рабочая частота. Применение частотно-селективных поверхностей является высокоэффективным способом понижения видимости летающих аппаратов и защиты от электромагнитного излучения. Сфера использования данных поверхностей велика, так как в современном мире применяется полный спектр электромагнитных волн как для обмена информацией и исследования окружающего мира, так и в прикладной форме (в основе принципа работы СВЧ-печей и радаров). Современные материалы и методы производства позволяют получать комплексные поверхности с заданными свойствами. Частотно-селективные поверхности на основе метаматериалов могут не только обеспечить необходимое поглощение, но и сэкономить материал и повысить механические свойства.

С ростом числа базовых передающих станций, сокращением расстояния между ними и жилыми постройками, с распространением беспроводных сетей особый интерес у исследователей вызывают методы экранирования окружающего пространства, а именно, рабочих мест и жилых помещений. Чтобы гарантировать распространение света и в то же время уменьшить проникновение электромагнитных волн определенных частот через оконные проемы, также предлагается использовать частотно-селективные поверхности.

**Ключевые слова:** частотно-селективная поверхность, радар, поглощение излучения, композиты, метаматериалы, экран Солсбери, диапазон поглощения.

**Для цитирования:** Марковский А. С., Любимов А. Г., Петрушеня А. Ф., Касперович О. М., Ленартович Л. А. Метаструктуры на основе полимерных композиционных материалов и их свойства в СВЧ-диапазоне (обзор) // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 122–135.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-15.

**A. S. Markovsky, A. G. Liubimau, A. F. Petrushenya,  
O. M. Kasperovich, L. A. Lenartovich**

Belarusian State Technological University

### **METASTRUCTURES BASED ON POLYMER COMPOSITE MATERIALS AND THEIR PROPERTIES IN THE MICROWAVE RANGE (REVIEW)**

The article provides a review of the literature on the use of frequency selective surfaces in combination with the classic Salisbury screen, i. e. a thin layer of absorbing (conducting) material is located at a distance of  $\lambda/4$  in front of the conducting surface, the incident energy of high-frequency radiation is reflected from the outer and inner frequency selective surfaces with the formation of an interference pattern of neutralization of the original wave and, as a result, the incident radiation is suppressed. Parameters such as the absorption range of incident electromagnetic waves, absorption depth and operating frequency are considered. The use of frequency selective surfaces is a highly effective way to reduce the visibility of flying objects and protection against electromagnetic radiation. The scope of use of such surfaces is large, since in the modern world the full spectrum of electromagnetic waves is used as a mean to exchange information, studying the surrounding world and also in applied form (the basis of the operating principle of microwave ovens and radars). Modern materials and production methods make it possible to obtain complex surfaces with specified properties. Frequency selective surfaces based on metamaterials can not only provide the necessary bandwidth, but also save material and improve mechanical properties.

With the increase in the number of base transmitting stations, the reduction in the distance between them and residential buildings, and the spread of wireless networks, methods for shielding the surrounding



space, namely, workplaces and living quarters, are of particular interest to researchers. To guarantee the spread of light and at the same time reduce the penetration of electromagnetic waves of certain frequencies through window openings, it is also proposed to use frequency selective surfaces.

**Keywords:** frequency selective surface, radar, radiation absorption, composites, metamaterials, Salisbury screen, frequency bandwidth.

**For citation:** Markovsky A. S., Liubimau A. G., Petrushenya A. F., Kasperovich O. M., Lenartovich L. A. Metastructures based on polymer composite materials and their properties in the microwave range (review). *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 2 (283), pp. 122–135 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-15.

**Введение.** Поглотители микроволнового излучения с использованием частотно-селективных поверхностей (ЧСП) являются привлекательным вариантом для обеспечения маскировки радаров, где основными конструктивными факторами выступают вес и толщина [1–3].

Ширина полосы отражения пропорциональна толщине структуры, которая определяется зазором между частотно-селективной и заземляющей поверхностями. Типичные легкие диэлектрические поглотители, достигающие свойств широкополосного поглощения, требуют большой толщины или имеют относительно узкую полосу поглощения. Между тем магнитные поглотители, в которых используются металлические или ферромагнитные материалы с элементами узора, достигающими микронного размера, страдают от большого веса и плохих характеристик в диапазоне частот выше гигагерца из-за предела Снука [4]. Стандартной целью проектирования поглотителя электромагнитного излучения (ЭМ-излучения) является получение структуры с наименьшей толщиной и минимально возможным коэффициентом отражения в максимально широкой рабочей полосе за счет применения композитных поглотителей или многослойных структур вместо поглотителя, сделанного из одного материала или имеющего только один слой.

Поиск синергетических эффектов от объединения нескольких компонентов является перспективным направлением улучшения электромагнитных характеристик полимерных композиционных материалов. Так, существуют радиопоглощающие материалы (РПМ), представляющие собой класс материалов, используемых в стелс-технологиях для маскировки средств вооружения и военной техники от обнаружения радиолокационными средствами противника [5]. При взаимодействии электромагнитного излучения с РПМ происходят одновременные процессы поглощения, рассеяния (вследствие структурной и геометрической неоднородности материала) и интерференции радиоволн. Известно, что реальные поглотители радиолокационных сигналов обладают хорошими характеристиками только в ограниченном диапазоне волн.

Некоторые усилия были предприняты в направлении разработки многополосных и широкополосных поглощающих метаматериалов (ММ) с помощью копланарных или многослойных структур, состоящих из нескольких различных геометрических параметров металлических резонансных структур [6]. Серьезными недостатками являются сложные резонансные структуры и большой размер решетки, что значительно затрудняет их практическое применение.

Экранирующие характеристики полимерных композиционных материалов можно повысить путем подбора соответствующих наполнителей и управления их распределением в матрице, а также нанесением на их поверхность ЧСП. С помощью ЧСП возможно получить функциональный композит, который может эффективно поглощать электромагнитные волны и преобразовывать электромагнитную энергию в тепло или заставлять электромагнитные волны исчезать за счет интерференции, что может широко использоваться во многих сферах современной жизни. Несмотря на то, что полного поглощения радиоволн и, соответственно, полной невидимости для радаров достичь на данный момент невозможно, применение РПМ перспективно из-за высоких физико-механических свойств. Особенно важна роль РПМ в структуре устройств, когда эксплуатация их не позволяет изменять геометрию или использовать покрывочные кампаунды.

ЧСП могут применяться для синтеза как тонких узкополосных, так и широкополосных поглотителей, которые значительно превосходят традиционные конфигурации экранов Солсбери, Яумана и Далленбаха [1]. Экраном Солсбери называется простой немагнитный поглотитель – однородный диэлектрик толщиной  $\lambda/4$  (где  $\lambda$  – длина падающей волны), размещенный перед идеально проводящей заземляющей пластиной [6]. Поглотитель Яумана состоит из двух отражающих поверхностей и проводящего заземленного экрана с равными расстояниями между ними. Покрывочное Яумана также использует фиксированное расстояние  $\lambda/4$  между первой отражающей поверхностью и заземленным экраном и между обеими отражающими поверхностями [7].



Электромагнитные метаматериалы как искусственные композиционные материалы с периодической субволновой структурой могут достигать экзотических электромагнитных или световых свойств, недоступных в природе [8]. Несколько потенциальных применений, включая скрывающий «плащ» [9], идеальные линзы [10], миниатюрные антенны [11] и т. д. были предложены и продемонстрированы в широком диапазоне ЭМ-спектра от радио- до видимых частотных режимов.

**Основная часть.** Целью работы являлся поиск, изучение и анализ информации по использованию частотно-селективных поверхностей [12] для повышения показателя поглощения и изменения рабочих частот. ЧСП представляет собой структуру, которая состоит чаще всего из двумерных периодических элементов и демонстрирует свойства частотной фильтрации, аналогичные свойствам частотных фильтров в традиционных радиочастотных (РЧ) схемах.

Было проведено множество исследований ММ по поглощению электромагнитных волн в различных диапазонах частот, таких как микроволновый [13–15], терагерцевый [16], инфракрасный [17] и видимый диапазон частот [18]. Кроме того, сегодня ММ нашли свое применение в различных областях: защита человека и прочих биологических объектов от электромагнитных полей, частотная настройка [19], телекоммуникации [20] и повышение усиления антенны [21], в качестве средства обеспечения электромагнитной совместности блоков аппаратуры при создании безэховых камер.

Механизм поглощения обычных поглотителей основан на согласовании сопротивления среды с потерями с целью получения эффективных поглотителей либо путем изменения формы материала (например, пирамиды) для обеспечения физического градиента сопротивления, либо путем наложения нескольких слоев с пониженным сопротивлением, например слоев Яумана. В этом случае ЭМ-энергия полностью рассеивается внутри используемой среды с потерями.

Обычные электромагнитные поглотители ММ состоят из массивов проводящего рисунка (периодической элементарной ячейки), диэлектрической подложки и сплошной проводящей пленки на обратной стороне. Поглощение происходит главным образом за счет механизма локального электромагнитного резонанса. Для этого эффективное сопротивление ЧСП должно быть согласовано с сопротивлением свободного пространства [22], данное согласование достигается путем регулирования формы и размеров резонатора и/или изменением диэлектрической проницаемости и толщины подложки. Следовательно, на резонансных частотах как передача, так и отражение

волн сведены к минимуму, а поглощение максимально [22].

По диапазону частот поглощения поглотители подразделяются на узкополосные, широкополосные, широкополосные однозонные, многополосные и сверхширокополосные. Поскольку поглощение ММ происходит только на резонансной частоте, обычно полоса поглощения считается узкополосной. Следовательно, было предпринято много усилий для создания многополосных [23, 24], широкополосных [25–28] или сверхширокополосных [29] поглотителей СВЧ-волн.

Выделяют два вида частотно-селективных поверхностей:

1) в виде системы отдельных резонансных элементов;

2) в виде двойных сетчатых поверхностей [30].

Периодический массив щелей (или отверстий) на идеальном проводящем листе действует как полосовой фильтр, а именно, пропуская волны на резонансной частоте, но подавляя их на более высоких и низких частотах. Напротив, массив проводящих патчей действует как режекторный (полосно-заграждающий) фильтр, а именно, подавляя волны на резонансной частоте патчей, но пропуская их на более высоких и низких частотах. Из-за этого свойства фильтрации ЧСП, как правило, находят два применения. Одно из них относится к системам рефлекторных антенн, где отражатели используются для разделения каналов разных диапазонов. Другое применение – в качестве обтекателей антенн для лучшего контроля передаваемых и отраженных электромагнитных волн.

Элементы ЧСП имеют размеры, примерно равные длине волны. Соответственно, от размеров элементов зависит рабочая частота поверхности. В большинстве случаев из-за простоты электромагнитного моделирования отверстия имеют форму прямоугольника или круга. При этом более сложные формы (кресты, Иерусалимские кресты, кольца и квадратные петли) могут дать лучшие характеристики [31]. Частотно-селективные поверхности могут состоять из нескольких слоев, такие ЧСП называются многослойными. Многослойная ЧСП состоит из двух или более перфорированных слоев, которые сложены определенным образом. Данная конфигурация обеспечивает большой охват частот, а также лучший контроль за отражением и полосой пропускания. Иногда металлические пластины перфорированы ступенчатыми отверстиями. Они используются для радиоастрономии.

На сегодняшний день разработаны принципы и технологии создания множества радиопоглощающих, а также метаматериалов и конструкций различной химической и физической природы, структуры и геометрии, например, на основе

использования ферритов, магнитоэлектриков, композиционных материалов с электропроводящими и магнитными включениями [32]. Далее рассмотрены и приведены примеры исполнения ЧСП, разрабатываемые по всему миру.

К примеру, в [33] рассмотрены основные способы расширения полосы и глубины поглощения (рис. 1).

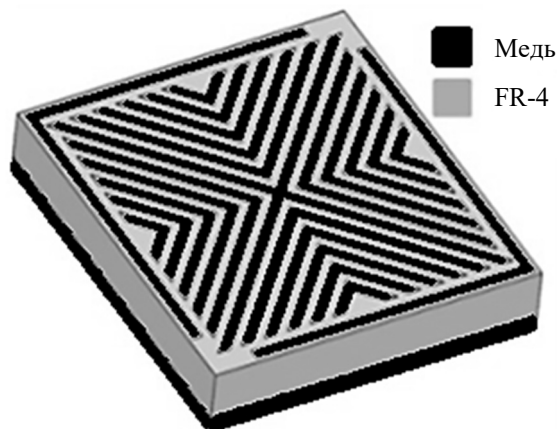


Рис. 1. Частотно-селективная поверхность [33] – узор из меди на диэлектрической подложке

Первый способ – использование более толстой диэлектрической подложки. В [6, 7] приведено, что повышение толщины подложки также увеличивает поглощающую способность экранов. Очевидно, однако, что габариты при таком способе регулировки могут быть неприемлимы для заданных целей. В [28] на подложке FR-4 толщиной 4,2 мм было достигнуто поглощение более 90% в широком диапазоне частот 4 ГГц (от 4 до 8 ГГц), охватывающем весь С-диапазон. Другая предложенная конструкция, состоящая из подчеркнутого резонатора U-образной формы с подложкой FR-4 толщиной 3,2 мм [26], обеспечивает 90%-ное поглощение в полосе частот от 5,6 до 9,1 ГГц.

Второй метод расширения полосы пропускания основан на сочетании различных пиков поглощения путем объединения нескольких резонансных структур разных размеров и форм. Следовательно, появляются множественные резонансы. Если эти частотные резонансы очень близки друг к другу, они образуют широкополосный поглотитель; в противном случае они образуют многозонный поглотитель. Так, в [34] использовали девять различных кольцевых резонаторов в одной элементарной ячейке. Таким образом, применение резонаторов разных размеров для резонанса на разных частотах приводит к полосе поглощения 2 ГГц (с поглощением более 90%) в диапазоне от 10,5 до 12,5 ГГц. Д. Вьет и другие ученые [35] проверили ту же идею с тарельчатым резонатором; полное поглощение было получено

для полосы пропускания 1,8 ГГц в микроволновом диапазоне между 13,7 и 15,5 ГГц. В [36] открытые кольца и тарелки объединили в один резонатор, но при этом применяли разные размеры; таким образом, поглощение было увеличено (более 80%) для частот от 13,5 до 16,5 ГГц. Другой метод основан на наложении нескольких слоев, в которых резонаторы имеют одну и ту же заземляющую плоскость [37]. В этом методе различные резонирующие элементы укладываются последовательно в виде пар «металл – диэлектрик», образуя дву- или трехмерные поглотители для расширения полосы поглощения. В [38] три металлические пленки разных размеров и одинаковой формы расположены каждая между двумя подложками, образующими двумерный поглотитель. Результирующее поглощение превышает 90% в диапазоне частот 8,37–21,0 ГГц при полосе поглощения 12,63 ГГц. В других исследованиях несколько слоев накладывались друг на друга, образуя трехмерный метаматериал (больше одного слоя) в форме пирамиды либо в форме цилиндра. В случае пирамидальной формы полоса поглощения 6 ГГц достигается в диапазоне 8–14 ГГц, а двойная широкополосная полоса поглощения 2 ГГц достигается цилиндрической формой в диапазонах 4–6 и 12–14 ГГц. Другой подход, заключающийся в включении в ММ-резонаторы сосредоточенных элементов, был использован для реализации широкополосного ММ-поглотителя [39–44]. Его цель – согласовать входное сопротивление со свободным пространством в широком диапазоне частот. Например, в [39] для приложений X-диапазона было предложено разъемное кольцо, нагруженное четырьмя сосредоточенными резисторами с  $R = 250$  Ом. ММ без сосредоточенных резисторов обеспечивает два резонанса на частотах 8,5 и 12,5 ГГц с поглощением 26,1 и 93,9% соответственно, тогда как та же структура ММ с четырьмя сосредоточенными резисторами демонстрирует широкополосные характеристики поглощения свыше 90% мощности сигнала (поглощением выше 90%) в диапазоне частот 7,8–12,6 ГГц [39]. Недавно было продемонстрировано, что введение ММ в конструкцию поглотителя может привести к уменьшению толщины пирамидального поглотителя и повышению его абсорбционных характеристик.

Например, в [45] была предложена периодическая структура ММ, состоящая из резонаторов двух различных геометрий: чередующейся змеевидной формы и спиральной формы, которая работает в нескольких частотных диапазонах. Использование предложенного ММ в задней части обычного диэлектрического пирамидального поглотителя приводит к компактности этого пирамидального поглотителя, а также к улучшению его характеристик поглощения. Это поглощение

было улучшено (до 20 дБ), при этом толщина уменьшилась на 21,7% (общая толщина 90 мм по сравнению с исходной толщиной 115 мм). Здесь следует отметить, что однослойные поглотители ММ имеют преимущества по толщине, весу и простоте изготовления. Однако расширить полосу поглощения очень сложно, даже если эти однослойные ММ объединят несколько резонаторов вместе. Для расширения полосы поглощения использовались различные методы, но большинство из них не смогли одновременно удовлетворить всем вышеупомянутым требованиям. Другими словами, разработка широкополосной микроволновой ММ была в основном сосредоточена на одном или двух диапазонах частот среди С-диапазона (4–8 ГГц) [28, 46], Х-диапазона (8–12 ГГц) [25, 39, 47], Ku-диапазона (12–18 ГГц) [29] или К-диапазона (18–27 ГГц), тогда как до сих пор сообщалось лишь о нескольких конструкциях ММ для поглощения в S-диапазоне (2–4 ГГц) [13].

Что касается S-диапазона, поскольку электромагнитная волна имеет самую узкую ширину, она считается отличным кандидатом для радиолокационного обнаружения. Однако из-за большой длины электромагнитных волн в этом диапазоне разработка высокоэффективных микроволновых поглотителей, имеющих небольшую толщину, по-прежнему представляет собой серьезную проблему. Например, в [48] предложили широкополосную ММ для S-диапазона при использовании элементов с сосредоточенными параметрами, охватывающих 50% этого диапазона с поглощением выше 90% в диапазоне от 3,01 до 5,28 ГГц. Изготовление таких поглотителей затруднительно, что ограничивает их практическое применение для микроволнового поглощения. При разработке ЧСП важно отдавать предпочтение радиально-симметричным узорам, так как сигнал может иметь различный угол поляризации.

ММ-поглотители иногда представляют собой многослойную структуру, состоящую из множества периодических металлических узоров на одной стороне подложки, подкреплённых высокопроводящей металлической заземляющей пластиной на другой стороне той же подложки. На другой стороне ММ пропускание не обнаружено из-за наличия заземляющего слоя. Отражение от ММ находится на границе раздела «воздух – ММ»; следовательно, необходимо согласование поверхностных сопротивлений «вакуум – ММ», чтобы ограничить это отражение волн. Эффективный импеданс ММ-структуры как функция частоты (или пульсации) волны согласовывается с импедансом воздуха путем настройки эффективной диэлектрической проницаемости. При этом падающие волны, проникающие в ММ, будут захвачены внутри него благодаря эффекту полости.

Отметим, что частота поглощения зависит от диэлектрических свойств, толщины подложки, размеров и геометрии ММ. В случае резонаторов разных размеров падающие ЭМ-волны будут захватываться в нескольких диапазонах частот, образуя многополосный поглотитель.

Для поглотителя ММ металлическая пленка на его обратной стороне играет роль идеального отражателя и, таким образом, блокирует передачу волн; передача  $T(\omega)$  считается равной нулю.

Диэлектрический композит на основе эпоксидной пены, наполненной углеволокном, служил для расширения полосы поглощения предлагаемого ММ. Преимущество этого диэлектрического слоя заключается как в низкой нагрузке углеволокна, так и в использовании небольшой толщины этого композита для формирования гибридного поглотителя.

Здесь следует отметить, что для этого гибридного материала поглощение будет создаваться не только за счет структуры ММ, но и благодаря слою композита. Действительно, последний обеспечивает, с одной стороны, согласование поверхностного сопротивления на границе раздела «воздух – поглотитель» (вследствие своей низкой диэлектрической проницаемости), что создает условия для плавного проникновения ЭМ-волн в поглотитель, а с другой – поглощение ЭМ-волны благодаря умеренным диэлектрическим потерям.

В [49] исследовали ЧСП с элементарной ячейкой (рис. 2), состоящей из четырех квадратных элементов со стороной 12,2 мм. Она показывает результат по поглощению –45 дБ при частоте 10,5 ГГц. Хотя геометрия квадратной петли и была подходящей альтернативой, в этом случае размеры геометрии необходимо уменьшить. Поскольку меньшие размеры могли негативно повлиять на точность изготовления, этот вариант был исключен. Также рассматривалась геометрия круглой петли из-за отсутствия острых углов, что дает некоторые преимущества с точки зрения производства. Для устранения производственных ограничений две геометрии комбинируются.

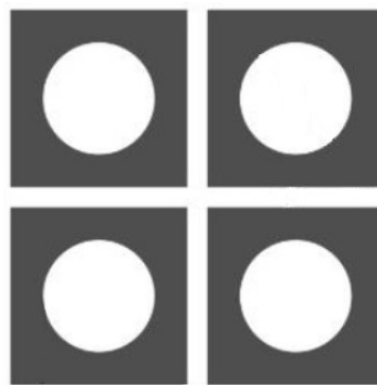


Рис. 2. Структура ячеек ЧСП, полученная способом фотолитографии [49]

В [50] у ЧСП с элементарной ячейкой, представленной на рис. 3, поглощение составило 77% при частотах 6,01–7,07 ГГц. Было выяснено, что чем больше периодичность, тем поглотитель имеет худшие характеристики поглощения при падении сигнала под углом. Поглощающие характеристики ЧСП с большей периодичностью ухудшаются при падении под большим углом. Расхождение между смоделированными и измеренными результатами можно связать с допусками изготовления и влиянием испытательной среды. Спектры поглощения можно расширить за счет добавления дополнительных субъячеек или повышения кучности ячеек.



Рис. 3. Элементарная ячейка ЧСП, представленная в [50]

Существуют и другие типы ЧСП, например однослойная емкостная ЧСП. Она представляет собой однослойную структуру, которая состоит из множества металлических полосок на одной стороне диэлектрической подложки. Эта структура работает как фильтр при резонансной длине данных полосок относительно длины волны. Резонансная длина волны зависит от формы указанных полосок, диэлектрической проницаемости и толщины. Также резонансная длина волны сдвигается вверх при повышении диэлектрической проницаемости подложки, так как размер полосок с точки зрения длины волны увеличивается.

В [31] было спроектировано и создано несколько виртуальных моделей однослойной ЧСП (рис. 4). ЧСП также были созданы на базе листа фторопласта, в который внедрены полоски из меди толщиной 0,05 мм, шириной 2 мм и длиной  $\lambda/4$  и  $\lambda/8$ . Полоски в листе фторопласта располагались в виде сетки, т. е. и горизонтально, и

вертикально. Управление ЧСП происходит с помощью PIN-диодов за счет изменения электрической длины полоски. Полоски длиной  $\lambda/8$  попарно соединялись тонкими проводниками, чтобы добиться эффективности полосок  $\lambda/4$ . Полученные данные были приближены к результатам с полосками длиной  $\lambda/4$ . Расположение полос в листе фторопласта и представлено на рис. 4. Коэффициенты отражения и передачи составляют  $-18,2$  и  $-42,3$  дБ соответственно.

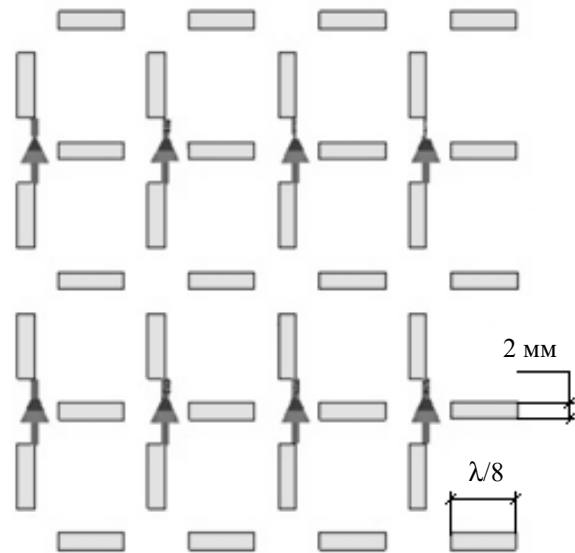


Рис. 4. Расположение полосок на листе фторопласта [31]

Обширные исследования были проведены в области полимерных композитов на основе углерода, таких как композиты из полимеров, армированных углеродным волокном, углеродные нанотрубки (УНТ), наполненные магнитными наночастицами, и графеновые композиты [51, 52]. Первые поглотители микроволнового излучения с использованием метаматериалов были предложены и реализованы в 2008 г. Н. И. Лэнди и др. [53]. Многие исследователи предложили различные топологии и методологии для обеспечения высокого поглощения электромагнитной энергии с их использованием. Это стало возможным за счет уменьшения отражения от поверхности и реализации поглощения волн в диэлектрической подложке. Сделали это путем разработки электрических и магнитных резонансов, совпадающих на одной частоте. Было замечено, что увеличение угла падения значительно снижает характеристики поглощения в большинстве конструкций. Однако такие многослойные конструкции имеют неприемлемый вес и возможность отслоения слоев друг от друга под воздействием термических и других факторов окружающей среды [54–59].

Конструкция метаматериала абсорбера в [60] была задумана как колесо с четырьмя спицами

в элементарной ячейке (рис. 5) для создания контуров индуктивного реактивного сопротивления в каждом квадранте и с вырезами на колесе в каждом квадранте для создания емкостного элемента для резонанса [55]. Ожидалось, что небольшая толщина подложки обеспечит широкое угловое исполнение. Полученное поглощение при нормальном падении составляет  $-66$  дБ при резонансной частоте  $9,8$  ГГц.

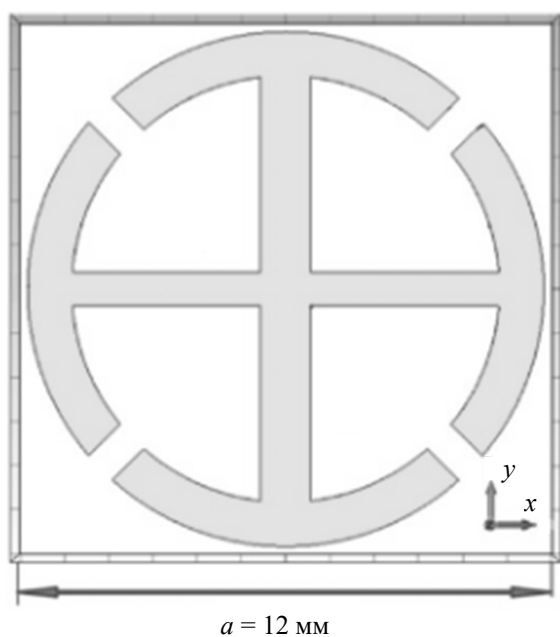


Рис. 5. Вид спереди предлагаемой ЧСП [60] со спицами и колесом

Из уравнения дальности действия радара мы знаем, что максимальная дальность действия радара обратно пропорциональна корню четвертой степени из минимального обнаруживаемого уровня принимаемого сигнала [61]. Толщина подложки FR-4 и толщина проводящей поверхности были выбраны в соответствии со спецификациями стандартных материалов. Наблюдается независимость поглощения от угла поляризации благодаря симметрии этой конструкции ЧСП. Известно, что произведение коэффициента усиления на полюсу пропускания любой системы с резонансной обратной связью обычно постоянно [62]. Следовательно, предполагалось, что при попытке увеличить полюсу пропускания усиление (в данном случае поглощение), вероятно, пострадает. Наблюдения соответствовали ожиданиям.

В литературе рассматриваемые метаструктуры оцениваются с помощью специального показателя качества (FOM – figure of merit), который равен общей полосе пропускания, деленной на физическую толщину, нормированную на центральную рабочую частоту. ЧСП (рис. 6), исследованная в [63], обеспечивает аналогичную полосу пропускания; однако расстояние между плоскостью

заземления составляет менее  $\lambda/4$  на всех частотах, где отражательная способность ниже  $-10$  дБ. Показатель качества данной ЧСП равен  $670$ . В этой схеме подавление обратного рассеяния радара происходит на четырех частотах, где комплексные сопротивления отдельных шестиугольных контуров компенсируют индуктивность, создаваемую заземляющим слоем.

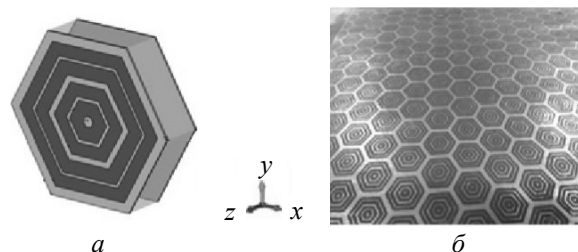


Рис. 6. Схема элементарной ячейки (а) и фотография экспериментальной ЧСП (б) [63]

В [64] сообщалось о моделировании подавления обратного рассеяния для различных тонких ЧСП на основе одиночных и вложенных элементов квадратной петли, но только для работы с нормальным или малым углом падения. Структура, изображенная на рис. 6, демонстрирует высокие значения показателя качества, за исключением схемы, описанной в [65], где численные результаты представлены для ЧСП с различными поверхностными сопротивлениями для пяти отдельных вложенных элементов в диапазоне  $4-1680$  Ом/м<sup>2</sup>. Напротив, в [63] конструкция позволяет использовать одинаковое поверхностное сопротивление для всех четырех шестиугольных петель в элементарной ячейке, что значительно упрощает конструкцию и изготовление ЧСП. Показано, что результаты бистатических измерений, полученные для поглотителя с ЧСП, который был изготовлен путем нанесения рисунка на пленку одинаковой толщины из защитной краски, хорошо согласуются с численными прогнозами для волн, падающих под углами  $0^\circ$ ,  $22,5^\circ$  и  $45^\circ$ .

Ч. Лян и др. [66] сосредоточились только на поглощающих материалах на основе углерода. Магнитная проницаемость может использоваться как фундаментальный инструмент для улучшения поглощения микроволнового излучения.

В качестве средства уменьшения рассеяния электромагнитной энергии от поверхности спутниковых платформ, покрытых тепловыми одеялами, предлагается применять сверхтонкие ( $\leq \lambda/17$ ) поглотители микроволнового излучения ЧСП. Это достигается за счет сходства физической конструкции данного класса поглотителей и внешнего слоя космических одеял, покрытого диэлектрической фольгой. Результаты моделирования отражательной способности представлены для пяти плотноупакованных конструкций поглотителей

на основе ЧСП с гексагональной накладкой толщиной 140–112 мкм ( $\lambda/213$ – $\lambda/250$  на частоте 10 ГГц). Они подходят для механической интеграции в верхнюю поверхность многослойного изолятора (МСИ, MLI – multi-layer isolator). Для нанесения рисунка на элементы массива могут применяться настольные струйные принтеры. Необходимое поверхностное сопротивление ( $R_{\text{п}}$ ), которое находится в диапазоне 50–40 Ом/м<sup>2</sup>, было получено с помощью подходящей смеси чернил с частицами наносеребра, смешанных с водным раствором в сочетании с контролем плотности точек печати. Один лист (140 мкм,  $R_{\text{п}} = 50$  Ом/м<sup>2</sup>) подложки из полиэтилентерефталата (ПЭТ) был использован для создания самого тонкого поглотителя, а восемь листов были сложены вместе для создания ультратонкого поглотителя толщиной 1,120 мм ( $R_{\text{п}} = 20$  Ом/м<sup>2</sup>).

Эксперименты по отражательной способности проводились в безэховых камерах. Было показано, что результаты выгодно отличаются от численных прогнозов.

В этой работе также сообщается о применении резистивно нагруженных ЧСП в качестве средства уменьшения эффективного радиолокационного сечения (RCS – radar-cross section) и, следовательно, создания «незаметных» антенн с металлической подложкой. Методология проектирования поглотителя демонстрируется путем создания поглотителя толщиной 3 мм, состоящего из двух вложенных друг в друга контуров и центрального патча ( $R_{\text{п}} = 40$  Ом/м<sup>2</sup>), размещенного над решеткой щелей, которая имеет окно передачи, охватывающее рабочую полосу частот (10,0–10,2 ГГц). 90%-ное подавление сигнала радара достигается в диапазоне частот 7–24 ГГц. Установлено, что при осторожном удалении 24 элементарных ячеек, расположенных сразу за диполем 7,5 ГГц, нахо-

дящемся на высоте  $\lambda/4$  над ЧСП, усиление снижается всего на 0,17 дБ по сравнению с обычной антенной с металлической подложкой, но в этом случае подавление сигнала значительно ниже. Показано, что экспериментальные результаты хорошо согласуются с рассчитанными отражательной способностью и диаграммами направленности в дальней зоне.

В [67] один круговой секторный резонатор имеет три характерных пика поглощения на частотах 3,35, 8,65 и 12,44 ГГц с поглощением 98,8, 99,7 и 98,3% соответственно, которое в основном возникает в результате многогармонического магнитного резонанса.

Возможно достичь почти идеального четырехполосного и пятиполосного поглощения в желаемых диапазонах частот, выбрав соответствующие геометрические параметры предлагаемой структуры элементарной ячейки. Многодиапазонный ЧСП, нечувствительный к поляризации и ультратонкий, можно реализовать в терагерцевом, инфракрасном и даже видимом диапазонах частот благодаря масштабируемости его геометрии.

**Заключение.** Частотно-селективные поверхности, полученные на основе композиционных материалов с применением согласованной нагрузки, могут выступать эффективными поглотителями ЭМ-излучения. Подбор оптимальных паттернов (по геометрии и сопротивлению) в перспективе позволит их встроить в композитный корпус летательных аппаратов, в корпуса устройств, чувствительных к излучению. Плюсом использования поглощающих метаматериалов, помимо варьирования рабочих частот, также является широкий спектр физико-механических свойств, поскольку основную механическую нагрузку может воспринимать диэлектрическая полимерная матрица или стекловолокно.

### Список литературы

1. Microstructure, electrical conductivity and microwave absorption properties of  $\gamma$ -Feni Decorated Carbon Nanotube Composites / Q. Yang [et al.] // Composites. 2016. Part B, Engineering. No. 87. P. 256–262. DOI: 10.1016/j.compositesb.2015.09.056.
2. Remarkable microwave absorption performance of graphene at a very low loading ratio / C.-Y. Chen [et al.] // Composites. 2017. Part B, Engineering. No. 114. P. 395–403. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.02.016.
3. Effect of delamination on the electromagnetic wave absorbing performance of radar absorbing structures / S.-W. Eun [et al.] // Composites. 2015. Science and Technology. No. 116. P. 18–25. DOI: 10.1016/j.compscitech.2015.04.001.
4. Techniques to enhance magnetic permeability in microwave absorbing materials / H. Wei [et al.] // Applied Materials Today. 2020. No. 19. P. 100596. DOI: 10.1016/j.apmt.2020.100596.
5. Ultra-broadband nanostructured metamaterial absorber based on stacked square-layers of TiN/TiO<sub>2</sub> / S. Mehrabi [et al.] // Optical Materials Express. 2022. No. 12 (6). P. 2199 – 2210. DOI: 10.1364/ome.459766.
6. Absorbent body of electromagnetic waves: patent US 2599944 / W. W. Salisbury. Jun. 10, 1952.
7. Nouta R. The jaumann structure in wave-digital filters // International Journal of Circuit Theory and Applications. 1974. No. 2 (2). P. 163–174. DOI: 10.1002/cta.4490020205.
8. Progressive Review of functional nanomaterials-based polymer nanocomposites for efficient EMI shielding / P. Kallambadi Sadashivappa [et al.] // Journal of Composites Science. 2023. No. 7 (2). P. 77. DOI: 10.3390/jcs7020077.

9. Multi-directional cloak design by all-dielectric unit-cell optimized structure / M. Ayik [et al.] // *Nanomaterials*. 2022. No. 12 (23). P. 4194. DOI: 10.3390/nano12234194.
10. Bringing the “perfect lens” into focus by near-perfect compensation of losses without gain media / W. Adams [et al.] // *New Journal of Physics*. 2022. No. 18 (12). P. 125004. DOI: 10.1088/1367-2630/aa4f9e.
11. Varamini G., Keshtkar A., Naser-Moghadasi M. Miniaturization of microstrip loop antenna for wireless applications based on Metamaterial Metasurface // *AEU – International Journal of Electronics and Communications*. 2018. No. 83. P. 32–39. DOI: 10.1016/j.aeue.2017.08.024.
12. Wang D. S., Qu S.-W., Chan C. H. Frequency selective surfaces // *Handbook of Antenna Technologies*. 2016. P. 471–525. DOI: 10.1007/978-981-4560-44-3\_23.
13. Broadband metamaterial absorber for low-frequency microwave absorption in the S-Band and C-band / Z. Zhang [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2020. No. 497. P. 166075. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.166075.
14. Sood D., Tripathi C. C. A compact ultrathin ultra-wideband metamaterial microwave absorber // *Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications*. 2017. No. 16 (2). P. 514–528. DOI: 10.1590/2179-10742017v16i2797.
15. A novel ultrathin wideband metamaterial absorber for X-band applications / P. Ranjan [et al.] // *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*. 2019. No. 33 (17). P. 2341–2353. DOI: 10.1080/09205071.2019.1681299.
16. Labidi M., Choubani F. Performances enhancement of metamaterial loop antenna for terahertz applications // *Optical Materials*. 2018. No. 82. P. 116–122. DOI: 10.1016/j.optmat.2018.05.050.
17. Broadband infrared plasmonic metamaterial absorber with multipronged absorption mechanisms / C.-H. Fann [et al.] // *Opt. Express*. 2019. No. 27. P. 27917–27926. DOI: 10.1364/OE.27.027917.
18. Disordered and Densely Packed ITO Nanorods as an Excellent Lithography-Free Optical Solar Reflector Metasurface / D. U. Yildirim [et al.] // *ACS Photon.* 2019. No. 6. P. 1812–1822. DOI: 10.1021/acsp Photonics.9b00636.
19. Experimental demonstration of water based tunable metasurface / M. A. Odit [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* 2016. No. 109. P. 011901. DOI: 10.1063/1.4955272.
20. A dual band metamaterial inspired absorber for WLAN/Wi-MAX applications using a novel I-shaped unit cell structure / G. Sen [et al.] // *Proceedings of the 2016 Asia-Pacific Microwave Conference (APMC), New Delhi, India, 5–9 Desember 2016. New Delhi, 2016. P. 1–3. DOI: 10.1109/APMC.2016.7931413.*
21. Gain enhancement of transmitting antenna incorporated with double-cross-shaped electromagnetic metamaterial for wireless power transmission / B. Ma [et al.] // *Optik*. 2016. No. 127. P. 6754–6762. DOI: 10.1016/j.jle.2016.04.107.
22. Zhang X., Zhou G. Broadband asymmetric electromagnetic wave absorption tailored by impedance gradation: to construct diode-like absorbers // *Mater. Lett.* 2015. No. 149. P. 29–32. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.02.099.
23. Sood D., Tripathi C. C. A polarization insensitive ultrathin compact triple band metamaterial absorber // *Indian J. Pure Appl. Phys.* 2018. No. 56. P. 149–157.
24. Design of a polarization-insensitive triple-band metamaterial absorber / S. Ji [et al.] // *Optics Communications*. 2019. No. 432. P. 65–70. DOI: 10.1016/j.optcom.2018.09.040.
25. Ghosh S., Srivastava K. V. An equivalent circuit model of FSS-based metamaterial absorber using coupled line theory // *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*. 2015. No. 14. P. 511–514. DOI: 10.1109/lawp.2014.2369732.
26. A Broadband Metamaterial Based Radar Absorber / T. Beeharry [et al.] // *Proceedings of the 12th European Conference on Antennas and Propagation (EuCAP 2018), London, UK, 9–13 April 2018. London, 2018. P. 199. DOI: 10.1049/cp.2018.0558.*
27. A simplified design of broadband metamaterial absorber covering X- and Ku-band / L. Sun [et al.] // *Mater. Res. Express*. 2020. No. 6. P. 125805. DOI: 10.1088/2053-1591/ab62f6.
28. Facile design of an ultra-thin broadband metamaterial absorber for C-band applications / N. T. Q. Hoa [et al.] // *Sci. Rep.* 2019. No. 9. P. 468. DOI: 10.1038/s41598-018-3645366.
29. An Ultrathin and Ultrawideband Metamaterial Absorber and an Equivalent-Circuit Parameter Retrieval Method / J. B. O. De Araujo [et al.] // *IEEE Trans. Antennas Propag.* 2020. No. 68. P. 3739–3746. DOI: 10.1109/tap.2020.2963900.
30. Веденькин Д. А., Шаронов Д. Е. Анализ характеристик управляемой частотно-селективной поверхности в СВЧ диапазоне // *Инженерный вестник Дона*. 2017. № 2. С. 4233.
31. Шаронов Д. Е., Ишкаев Т. М. Математическое моделирование управляемых частотно-селективных поверхностей // *Инженерный вестник Дона*. 2018. № 2. С. 5031.
32. Латыпова А. Ф. Сверхширокополосные радиопоглощающие структуры с сосредоточенными и распределенными диссипативными элементами: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Воронеж. 2015. 18 с.

33. Toward an ultra-wideband hybrid metamaterial based microwave absorber / A. El Assal [et al.] // *Micromachines*. 2020. No. 11 (10). P. 930. DOI: 10.3390/mi11100930.
34. Metamaterial-based perfect absorber: Polarization insensitivity and broadband / T. H. Nguyen [et al.] // *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 2014. No. 5. P. 025013. DOI: 10.1088/2043-6262/5/2/025013.
35. Perfect absorber metamaterials: Peak, multi-peak and broadband absorption / D. Viet [et al.] // *Opt. Commun.* 2014. No. 322 P. 209–213.
36. Broadening the absorption bandwidth of metamaterial absorber by coupling three dipole resonances / D. Q. Vu [et al.] // *Phys. B Condens. Matter*. 2018. No. 532. P. 90–94. DOI: 10.1016/j.physb.2017.03.046.
37. Beeharry T., Yahiaoui R., Selemani K. A dual layer broadband radar absorber to minimize electromagnetic interference in radomes // *Sci. Rep.* 2018. No. 8. P. 382. DOI: 10.1038/s41598-017-18859-w.
38. Ultra-wideband and Polarization-Insensitive Perfect Absorber Using Multilayer Metamaterials, Lumped Resistors, and Strong Coupling Effects / S. J. Li [et al.] // *Nanoscale Res. Lett.* 2018. No. 13. P. 386. DOI: 10.1186/s11671-018-2810-0.
39. Numerical study of a broadband metamaterial absorber using a single split circle ring and lumped resistors for X-band applications / T. Q. H. Nguyen [et al.] // *AIP Adv.* 2020. No. 10. P. 035326. DOI: 10.1063/1.5143915.
40. Ghosh S., Nguyen T. T., Lim S. Recent progress in angle-insensitive narrowband and broadband metamaterial absorbers // *EPJ Appl. Metamaterials*. 2019. No. 6. P. 12. DOI: 10.1051/epjam/2019010.
41. Nguyen T. T., Lim S. Angle- and polarization-insensitive broadband metamaterial absorber using resistive fan-shaped resonators // *Appl. Phys. Lett.* 2018. No. 112. P. 021605. DOI: 10.1063/1.5004211.
42. Broadband Metamaterial Microwave Absorber Utilizing Both Magnetic and Electric Resonances / W. Wang [et al.] // *Proceedings of the 2018 Cross Strait Quad-Regional Radio Science and Wireless Technology Conference (CSQRWC), Xuzhou, China, 21–24 July 2018. Xuzhou, 2018. P. 1–3. DOI: 10.1109/CSQRWC.2018.8455549.*
43. On the Design of Ultrawideband Circuit Analog Absorber Based on Quasi-Single-Layer FSS / Z. Yao [et al.] // *IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett.* 2020. No. 19. P. 591–595. DOI: 10.1109/lawp.2020.2972919.
44. Ghosh S., Srivastava K. V., Bhattacharyya S. Design, characterisation and fabrication of a broadband polarisation-insensitive multi-layer circuit analogue absorber // *IET Microwaves, Antennas Propag.* 2016. No. 10. P. 850–855. DOI: 10.1049/iet-map.2015.0653.
45. Combination of artificial materials with conventional pyramidal absorbers for microwave absorption improvement / L. Pometcu [et al.] // *Mater. Res. Bull.* 2017. No. 96. P. 86–93. DOI: 10.1016/j.materresbull.2016.12.050.
46. Comptibility of optical transparency and microwave absorption in C-band for the metamaterial with second-order cross fractal structure / D. Shan [et al.] // *Phys. E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* 2020. No. 116. P. 113756. DOI: 10.1016/j.physe.2019.113756.
47. Özden K., Yücedağ O. M., Kocer H. Metamaterial based broadband RF absorber at X-band // *AEU Int. J. Electron. Commun.* 2016. No. 70. P. 1062–1070. DOI: 10.1016/j.aeue.2016.05.002.
48. Xiao D., Tao K. Ultra-compact metamaterial absorber for multiband light absorption at mid-infrared frequencies // *Appl. Phys. Express*. 2015. No. 8. P. 102001. DOI: 10.7567/APEX.8.102001.
49. Design and fabrication of X band frequency selective surface / E. Yazarel [et al.] // *7th International Electromagnetic Compatibility Conference (EMC Turkiye). Istanbul, 2023. P. 1–6. DOI: 10.1109/emcturkiye59424.2023.10287513.*
50. A bandwidth-enhanced metamaterial absorber based on dual-band sub-cells / D.-E. Wen [et al.] // *Optik*. 2016. No. 127 (14). P. 5585–5590. DOI: 10.1016/j.ijleo.2016.03.063.
51. Metal-free carbon nanotubes: synthesis, and enhanced intrinsic microwave absorption properties / X. Qi [et al.] // *Sci. Rep.* 2016. No. 6. P. 28310. DOI: 10.1038/srep28310.
52. Processing of graphene nanoribbon based hybrid composite for electromagnetic shielding / A. Joshi [et al.] // *Composites*. 2015. Part B, Engineering. No. 69. P. 472–477. DOI: 10.1016/i.compositesb.2014.09.014.
53. Perfect metamaterial absorber / N. I. Landy [et al.] // *Physical Review Letters*. 2008. No. 100 (20). P. 207402. DOI: 10.1103/physrevlett.100.207402.
54. An ultrathin, triple-band metamaterial absorber with wide-incident angle stability for conformal applications at X and Ku frequency band / G. Deng [et al.] // *Nanoscale Res. Lett.* 2020. No. 15 (1). P. 1–10. DOI: 10.1186/s11671-020-03448-0.
55. Ramya S., Srinivasa Rao I. An ultrathin compact wideband metamaterial absorber // *Radioengineering*. 2018. No. 27 (2). P. 364–372. DOI: 10.13164/re.2018.0364.
56. Ultra-wideband and polarization-insensitive perfect absorber using multilayer metamaterials, lumped resistors, and strong coupling effects / S. J. Li [et al.] // *Nanoscale Res. Lett.* 2018. No. 13 (1). P. 386. DOI: 10.1186/s11671-018-2810-0.
57. Mol V. L., Aanandan C. An ultrathin microwave metamaterial absorber with enhanced bandwidth and angular stability // *J. Phys. Comm.* 2017. No. 1 (1). P. 015003. DOI: 10.1088/2399-6528/aa80c1.



58. Sood D., Tripathi C. C. A compact ultrathin ultra-wideband metamaterial microwave absorber // *Microwaves, Optoelec. Electromag. Appl.* 2017. No. 16 (2). P. 514–528. DOI: 10.1590/2179-10742017v16i2797.
59. Nguyen T. T., Lim S. Angle- and polarization-insensitive broadband metamaterial absorber using resistive fan-shaped resonators // *Appl. Phys. Lett.* 2018. No. 112 (2). P. 021605. DOI: 10.1063/1.5004211.
60. Mishra R. K., Gupta R. D., Datar S. Metamaterial microwave absorber (MMA) for electromagnetic interference (EMI) shielding in X-band // *Plasmonics*. 2021. No. 16 (6). P. 2061–2071. DOI: 10.1007/s11468-021-01465-y.
61. Skolnik M. I. Introduction to radar systems. New York: McGraw-hill Inc., 1980. 572 p.
62. Moschytz G. (n.d.). Trade-offs in sensitivity, component spread and component tolerance in active filter design // *Trade-Offs in Analog Circuit Design*. 2022. No. 1. P. 315–339. DOI: 10.1007/0-306-47673-8\_11.
63. Zabri S. N., Cahill R., Schuchinsky A. Compact FSS absorber design using resistively loaded quadruple hexagonal loops for bandwidth enhancement // *Electronics Letters*. 2015. No. 51 (2). P. 162–164. DOI: 10.1049/el.2014.3866.
64. Shang Y., Shen Z., Xiao S. On the design of single-layer circuit analog absorber using double-square-loop array // *IEEE Trans. Antennas Propag.* 2013. No. 61 (12). P. 6022–6029. DOI: 10.1109/TAP.2013.2280836.
65. Ultra-thin reconfigurable electromagnetic metasurface absorbers / I. Martinez [et al.] // 7th European Conference on Antennas and Propagation (EuCAP), Gothenburg, Sweden, April 2013. Cothenburg, 2013. P. 1784–1788.
66. A triple-band ultrathin metamaterial absorber with wide-angle and polarization stability / C. Liang [et al.] // *IEEE Antennas Wireless Propag. Lett.* 2015. No. 14. P. 241–244.
67. Design of dual-band polarization controllable metamaterial absorber at terahertz frequency / B.-X. Wang [et al.] // *Results in Physics*. 2020. No. 17. P. 103077. DOI: 10.1016/j.rinp.2020.103077.

### References

1. Yang Q., Liu L., Hui D., Chipara M. Microstructure, electrical conductivity and microwave absorption properties of  $\gamma$ -Feni Decorated Carbon Nanotube Composites. *Composites*, 2016, part B, Engineering, no. 87, pp. 256–262. DOI: 10.1016/j.compositesb.2015.09.056.
2. Chen C.-Y., Pu N.-W., Liu Y.-M., Huang S.-Y., Wu C.-H., Ger M.-D., Gong Y.-J., Chou Y.-C. Remarkable microwave absorption performance of graphene at a very low loading ratio. *Composites*, 2017, part B, Engineering, no. 114, pp. 395–403. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.02.016.
3. Eun S.-W., Choi W.-H., Jang H.-K., Shin J.-H., Kim J.-B., Kim C.-G. Effect of delamination on the electromagnetic wave absorbing performance of radar absorbing structures. *Composites*, 2015, Science and Technology, no. 116, pp. 18–25. DOI: 10.1016/j.compotech.2015.04.001.
4. Wei H., Zhang Z., Hussain G., Zhou L., Li Q., Ostrikov K. Techniques to enhance magnetic permeability in microwave absorbing materials. *Applied Materials Today*, 2020, no. 19, p. 100596. DOI: 10.1016/j.apmt.2020.100596.
5. Mehrabi S., Bilal R. M. H., Naveed M. A., Ali M. M. Ultra-broadband nanostructured metamaterial absorber based on stacked square-layers of TiN/TiO<sub>2</sub>. *Optical Materials Express*, 2022, no. 12 (6), pp. 2199–2211. DOI: 10.1364/ome.459766.
6. Salisbury W. W. Absorbent body of electromagnetic waves. Patent US 2599944, 1952.
7. Nouta R. The jaumann structure in wave-digital filters. *International Journal of Circuit Theory and Applications*, 1974, no. 2 (2), pp. 163–174. DOI: 10.1002/cta.4490020205.
8. Kallambadi Sadashivappa P., Venkatachalam R., Pothu R., Boddula R., Banerjee P., Naik R., Radwan A. B., Al-Qahtan N. Progressive Review of functional nanomaterials-based polymer nanocomposites for efficient EMI shielding. *Journal of Composites Science*, 2023, no. 7 (2), p. 77. DOI: 10.3390/jcs7020077.
9. Ayik M., Kurt H., Minin Oleg V., Minin Igor V., Turdnev M. Multi-directional cloak design by all-dielectric unit-cell optimized structure. *Nanomaterials*, 2022, no. 12 (23), p. 4194. DOI: 10.3390/nano12234194.
10. Adams W., Sadatgol M., Zhang X., Ö Güney D. Bringing the “perfect lens” into focus by near-perfect compensation of losses without gain media. *New Journal of Physics*, 2022, no. 18 (12), p. 125004. DOI: 10.1088/1367-2630/aa4f9e.
11. Varamini G., Keshtkar A., Naser-Moghadasi M. Miniaturization of microstrip loop antenna for wireless applications based on Metamaterial Metasurface. *AEU – International Journal of Electronics and Communications*, 2018, no. 83, pp. 32–39. DOI: 10.1016/j.aeue.2017.08.024.
12. Wang D. S., Qu S.-W., Chan C. H. Frequency selective surfaces. *Handbook of Antenna Technologies*, 2016, pp. 471–525. DOI: 10.1007/978-981-4560-44-3\_23.
13. Zhang Z., Zhang L., Chen X., Wu Z., He Y., Lv Y., Zou Y. Broadband metamaterial absorber for low-frequency microwave absorption in the S-Band and C-band. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, no. 497, p. 166075. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.166075.
14. Sood D., Tripathi C. C. A compact ultrathin ultra-wideband metamaterial microwave absorber. *Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications*, 2017, no. 16 (2), pp. 514–528. DOI: 10.1590/2179-10742017v16i2797.

15. Ranjan P., Choubey A., Mahto S. K., Sinha R., Barde C. A novel ultrathin wideband metamaterial absorber for X-band applications. *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, 2019, no. 33 (17), pp. 2341–2353. DOI: 10.1080/09205071.2019.1681299.
16. Labidi M., Choubani F. Performances enhancement of metamaterial loop antenna for terahertz applications. *Optical Materials*, 2018, no. 82, pp. 116–122. DOI: 10.1016/j.optmat.2018.05.050.
17. Fann C.-H., Zhang J., ElKabbash M., Donaldson W. R., Campbell E. M., Guo C. Broadband infrared plasmonic metamaterial absorber with multipronged absorption mechanisms. *Opt. Express*, 2019, no. 27, pp. 27917–27926. DOI: 10.1364/OE.27.027917.
18. Yildirim D. U., Ghobadi A., Soydan M. C., Atesal O., Toprak A., Caliskan M. D., Ozbay E. Disordered and Densely Packed ITO Nanorods as an Excellent Lithography-Free Optical Solar Reflector Metasurface. *ACS Photon*, 2019, no. 6, pp. 1812–1822. DOI: 10.1021/acsp Photonics.9b00636.
19. Odit M. A., Kapitanova P., Andryieuski A., Belov P., Lavrinenko A. V. Experimental demonstration of water based tunable metasurface. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, no. 109, p. 011901. DOI: 10.1063/1.4955272.
20. Sen G., Banerjee A., Kumar M., Islam S. N., Das S. A dual band metamaterial inspired absorber for WLAN/Wi-MAX applications using a novel I-shaped unit cell structure. *Proceedings of the 2016 Asia-Pacific Microwave Conference (APMC)*. New Delhi, India, 2016, pp. 1–3. DOI: 10.1109/APMC.2016.7931413.
21. Ma B., Yang X.-M., Li T.-Q., Du X.-F., Yong M.-Y., Chen H.-Y., He H., Chen Y.-W., Lin A., Chen J., Zhou L. Gain enhancement of transmitting antenna incorporated with double-cross-shaped electromagnetic metamaterial for wireless power transmission. *Optik*, 2016, no. 127, pp. 6754–6762. DOI: 10.1016/j.ijleo.2016.04.107.
22. Zhang X., Zhou G. Broadband asymmetric electromagnetic wave absorption tailored by impedance gradation: to construct diode-like absorbers. *Mater. Lett.*, 2015, no. 149, pp. 29–32. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.02.099.
23. Sood D., Tripathi C. C. A polarization insensitive ultrathin compact triple band metamaterial absorber. *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 2018, no. 56, pp. 149–157.
24. Ji S., Jiang C., Zhao J., Zhang X., He Q. Design of a polarization-insensitive triple-band metamaterial absorber. *Optics Communications*, 2019, no. 432, pp. 65–70. DOI: 10.1016/j.optcom.2018.09.040.
25. Ghosh S., Srivastava K. V. An equivalent circuit model of FSS-based metamaterial absorber using coupled line theory. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, 2015, no. 14, pp. 511–514. DOI: 10.1109/lawp.2014.2369732.
26. Beeharry T., Yahiaoui R., Selemani K., Ouslimani H. A Broadband Metamaterial Based Radar Absorber. *Proceedings of the 12th European Conference on Antennas and Propagation (EuCAP 2018)*. London, UK, 2018, p. 199. DOI: 10.1049/cp.2018.0558.
27. Sun L., Sun J., Yang B., Gao X., Long H., Shao Y. A simplified design of broadband metamaterial absorber covering X- and Ku-band. *Mater. Res. Express*, 2020, no. 6, p. 125805. DOI: 10.1088/2053-1591/ab62f6.
28. Hoa N. T. Q., Tuan T. S., Hieu L. T., Giang B. L. Facile design of an ultra-thin broadband metamaterial absorber for C-band applications. *Sci. Rep.*, 2019, no. 9, p. 468. DOI: 10.1038/s41598-018-3645366.
29. De Araujo J. B. O., Siqueira G. L., Kemptner E., Weber M., Junqueira C., Mosso M. M. An Ultrathin and Ultrawideband Metamaterial Absorber and an Equivalent-Circuit Parameter Retrieval Method. *IEEE Trans. Antennas Propag.*, 2020, no. 68, pp. 3739–3746. DOI: 10.1109/tap.2020.2963900.
30. Veden'kin D. A., Sharonov D. E. Analysis of the characteristics of a controlled frequency-selective surface in the microwave separately. *Inzhenernyy vestnik Dona* [Engineering news of Don], 2017, no. 2, p. 4233 (In Russian).
31. Sharonov D. E., Ishkaev T. M. Mathematical modeling of controlled frequency-selective surfaces. *Inzhenernyy vestnik Dona* [Engineering news of Don], 2018, no. 2, p. 5031 (In Russian).
32. Latypova A. F. *Sverkhshirokopolosnyye radiopogloshchayushchiye struktury s sosredotochennymi i raspredelennymi dissipativnymi elementami. Avtoreferat dissertatsii kandidata tekhnicheskikh nauk* [Ultrawideband radio-absorbing structures with concentrated and distributed dissipative elements. Abstract of thesis PhD (Engineering)]. Voronezh, 2015. 18 p. (In Russian).
33. El Assal A., Breiss H., Benzerga R., Sharaiha A., Jrad A., Harmouch A. Toward an ultra-wideband hybrid metamaterial based microwave absorber. *Micromachines*, 2020, no. 11 (10), p. 930. DOI: 10.3390/mi11100930.
34. Nguyen T. H., Bui S. T., Nguyen T. T., Nguyen T. T., Lee Y., Nguyen M. A., Vu D. L. Metamaterial-based bperfect absorber: Polarization insensitivity and broadband. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, 2014, no. 5, p. 025013. DOI: 10.1088/2043-6262/5/2/025013.
35. Viet D., Hien N., Tuong P., Minh N., Trang P., Le L., Lee Y., Lam V. Perfect absorber metamaterials: Peak, multi-peak and broadband absorption. *Opt. Commun.*, 2014, no. 322, pp. 209–213.

36. Vu D. Q., Le D. H., Dinh H. T., Trinh T. G., Yue L., Le D. T., Vu D. L. Broadening the absorption bandwidth of metamaterial absorber by coupling three dipole resonances. *Phys. B Condens. Matter.*, 2018, no. 532, pp. 90–94. DOI: 10.1016/j.physb.2017.03.046.
37. Beeharry T., Yahiaoui R., Selemani K. A dual layer broadband radar absorber to minimize electromagnetic interference in radomes. *Sci. Rep.*, 2018, no. 8, p. 382. DOI: 10.1038/s41598-017-18859-w.
38. Li S.-J., Wu P.-X., Xu H.-X., Zhou Y.-L., Cao X.-Y., Han J.-F., Zhang C., Yang H.-H., Zhang Z. Ultra-wideband and Polarization-Insensitive Perfect Absorber Using Multilayer Metamaterials, Lumped Resistors, and Strong Coupling Effects. *Nanoscale Res. Lett.*, 2018, no. 13, p. 386. DOI: 10.1186/s11671-018-2810-0.
39. Nguyen T. Q. H., Cao T. N., Nguyen H., Bach L. G. Numerical study of a broadband metamaterial absorber using a single split circle ring and lumped resistors for X-band applications. *AIP Adv.*, 2020, no. 10, p. 035326. DOI: 10.1063/1.5143915.
40. Ghosh S., Nguyen T. T., Lim S. Recent progress in angle-insensitive narrowband and broadband metamaterial absorbers. *EPJ Appl. Metamaterials*, 2019, no. 6, p. 12. DOI: 10.1051/epjam/2019010.
41. Nguyen T. T., Lim S. Angle- and polarization-insensitive broadband metamaterial absorber using resistive fan-shaped resonators. *Appl. Phys. Lett.*, 2018, no. 112, p. 021605. DOI: 10.1063/1.5004211.
42. Wang W., Huang H., Sima B., Zhu B., Feng Y. Broadband Metamaterial Microwave Absorber Utilizing Both Magnetic and Electric Resonances. *Proceedings of the 2018 Cross Strait Quad-Regional Radio Science and Wireless Technology Conference (CSQRWC)*. Xuzhou, China, 2018, pp. 1–3. DOI: 10.1109/CSQRWC.2018.8455549.
43. Yao Z., Xiao S., Jiang Z., Yan L., Wang B.-Z., Zhixin Y., Shaoqiu X., Li Y. On the Design of Ultrawideband Circuit Analog Absorber Based on Quasi-Single-Layer FSS. *IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett.*, 2020, no. 19, pp. 591–595. DOI: 10.1109/lawp.2020.2972919.
44. Ghosh S., Srivastava K. V., Bhattacharyya S. Design, characterisation and fabrication of a broadband polarisation-insensitive multi-layer circuit analogue absorber. *IET Microwaves, Antennas Propag.*, 2016, no. 10, pp. 850–855. DOI: 10.1049/iet-map.2015.0653.
45. Pometcu L., Benzerga R., Sharaiha A., Pouliguen P. Combination of artificial materials with conventional pyramidal absorbers for microwave absorption improvement. *Mater. Res. Bull.*, 2017, no. 96, pp. 86–93. DOI: 10.1016/j.materresbull.2016.12.050.
46. Shan D., He L., Deng L., Luo H., Liao C., Peng Y., Xu Y., Huang S. Comptibility of optical transparency and microwave absorption in C-band for the metamaterial with second-order cross fractal structure. *Phys. E Low Dimens. Syst. Nanostruct.*, 2020, no. 116, p. 113756. DOI: 10.1016/j.physe.2019.113756.
47. Özden K., Yücedağ O. M., Kocer H. Metamaterial based broadband RF absorber at X-band. *AEU Int. J. Electron. Commun.*, 2016, no. 70, pp. 1062–1070. DOI: 10.1016/j.aeue.2016.05.002.
48. Xiao D., Tao K. Ultra-compact metamaterial absorber for multiband light absorption at mid-infrared frequencies. *Appl. Phys. Express*, 2015, no. 8, p. 102001. DOI: 10.7567/APEX.8.102001.
49. Yazarel E., Armağan M., Çakir K., Bural B., Budak B. Y., Kazmanli K., Atasever T. C. Design and fabrication of X band frequency selective surface. *7th International Electromagnetic Compatibility Conference (EMC Türkiye)*, Istanbul, Turkey, 2023, pp. 1–6. DOI: 10.1109/emcturkiye59424.2023.10287513.
50. Wen D.-E., Zhang Q., Huang X., Ding F., Huang X. A bandwidth-enhanced metamaterial absorber based on dual-band sub-cells. *Optik*, 2016, no. 127 (14), pp. 5585–5590. DOI: 10.1016/j.ijleo.2016.03.063.
51. Qi X., Xu J., Hu Q., Deng Y., Xie R., Jiang Y., Zhong W., Du Y. Metal-free carbon nanotubes: synthesis, and enhanced intrinsic microwave absorption properties. *Sci. Rep.*, 2016, no. 6, p. 28310. DOI: 10.1038/srep28310.
52. Joshi A., Bajaj A., Singh R., Anand A. Processing of graphene nanoribbon based hybrid composite for electromagnetic shielding. *Composites*, 2015, part B, Engineering, no. 69, pp. 472–477. DOI: 10.1016/j.compositesb.2014.09.014.
53. Landy N. I., Sajuyigbe S., Mock J. J., Smith D. R., Padilla W. J. Perfect metamaterial absorber. *Physical Review Letters*, 2008, no. 100 (20), p. 207402. DOI: 10.1103/physrevlett.100.207402.
54. Deng G., Lv K., Sun H., Yang J., Yin Z., Li Y., Chi B., Li X. An ultrathin, triple-band metamaterial absorber with wide-incident angle stability for conformal applications at X and Ku frequency band. *Nanoscale Res. Lett.*, 2020, no. 15 (1), pp. 1–10. DOI: 10.1186/s11671-020-03448-0.
55. Ramya S., Srinivasa Rao I. An ultrathin compact wideband metamaterial absorber. *Radioengineering*, 2018, no. 27 (2), pp. 364–372. DOI: 10.13164/re.2018.0364.
56. Li S. J., Wu P. X., Xu H. X., Zhou Y. L., Cao X. Y., Han J. F., Zhang C., Yang H. H., Zhang Z. Ultra-wideband and polarization-insensitive perfect absorber using multilayer metamaterials, lumped resistors, and strong coupling effects. *Nanoscale Res. Lett.*, 2018, no. 13 (1), p. 386. DOI: 10.1186/s11671-018-2810-0.
57. Mol V. L., Aanandan C. An ultrathin microwave metamaterial absorber with enhanced bandwidth and angular stability. *J. Phys. Comm.*, 2017, no. 1 (1), p. 015003. DOI: 10.1088/2399-6528/aa80c1.

58. Sood D., Tripathi C. C. A compact ultrathin ultra-wideband metamaterial microwave absorber. *Microwaves, Optoelec. Electromag. Appl.*, 2017, no. 16 (2), pp. 514–528. DOI: 10.1590/2179-10742017v16i2797.
59. Nguyen T. T., Lim S. Angle- and polarization-insensitive broadband metamaterial absorber using resistive fan-shaped resonators. *Appl. Phys. Lett.*, 2018, no. 112 (2), p. 021605. DOI: 10.1063/1.5004211.
60. Mishra R. K., Gupta R. D., Datar S. Metamaterial microwave absorber (MMA) for electromagnetic interference (EMI) shielding in X-band. *Plasmonics*, 2021, no. 16 (6), pp. 2061–2071. DOI: 10.1007/s11468-021-01465-y.
61. Skolnik M. I. Introduction to radar systems. New York, McGraw-hill Inc., 1980. 572 p.
62. Moschytz G. Trade-offs in sensitivity, component spread and component tolerance in active filter design. *Trade-Offs in Analog Circuit Design*, 2002, no. 1, pp. 315–339. DOI: 10.1007/0-306-47673-8\_11.
63. Zabri S. N., Cahill R., Schuchinsky A. Compact FSS absorber design using resistively loaded quadruple hexagonal loops for bandwidth enhancement. *Electronics Letters*, 2015, no. 51 (2), pp. 162–164. DOI: 10.1049/el.2014.3866.
64. Shang Y., Shen Z., Xiao S. On the design of single-layer circuit analog absorber using double-square-loop array. *IEEE Trans. Antennas Propag.*, 2013, no. 61 (12), pp. 6022–6029. DOI: 10.1109/TAP.2013.2280836.
65. Martinez I., Panaretos A. H., Werner D. H., Oliveri G., Massa A. Ultra-thin reconfigurable electromagnetic metasurface absorbers. *7th European Conference on Antennas and Propagation (EuCAP)*, Gothenburg, Sweden, 2013, pp. 1784–1788.
66. Liang C., Zhai H., Zhan C., Li Z. A triple-band ultrathin metamaterial absorber with wide-angle and polarization stability. *IEEE Antennas Wireless Propag. Lett.*, 2015, no. 14, pp. 241–244.
67. Wang B.-X., He Y., Xu N., Wang X., Wang Y., Cao J. Design of dual-band polarization controllable metamaterial absorber at terahertz frequency. *Results in Physics*, 2020, no. 17, p. 103077. DOI: 10.1016/j.rinp.2020.103077.

### Информация об авторах

**Марковский Александр Сергеевич** – магистрант кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: sasha.markovskii@mail.ru

**Любимов Александр Геннадьевич** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lubimov@belstu.by

**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: petraf@belstu.by

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

**Ленартович Лилия Алексеевна** – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lenartovich@belstu.by

### Information about the authors

**Markovsky Aleksandr Sergeevich** – Master’s degree student, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sasha.markovskii@mail.ru

**Liubimau Aleksandr Gennad’evich** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lubimov@belstu.by

**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: petraf@belstu.by

**Kasperovich Olga Mikhaylovna** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kasperovichvolha@yandex.by

**Lenartovich Liliya Alekseevna** – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lenartovich@belstu.by

Поступила 15.07.2024

УДК 676.2.014.44

**С. А. Дашкевич<sup>1</sup>, С. А. Гордейко<sup>1</sup>, Н. В. Черная<sup>1</sup>, Ж. С. Шашок<sup>1</sup>, С. С. Никулин<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет<sup>2</sup>Воронежский государственный университет инженерных технологий**КАЧЕСТВО БУМАГИ И КАРТОНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБОВ  
СТАБИЛИЗАЦИИ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ  
В РАЗРАБОТАННЫХ НЕЙТРАЛЬНЫХ И ВЫСОКОСМОЛЯНЫХ  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАНИФОЛЬНЫХ ПРОДУКТАХ**

Изучены способы стабилизации частиц дисперсной фазы, присутствующих в новых видах модифицированных смоляных кислот (нейтральных и высокосмоляных), отличающихся от известных нейтральных аналогов ТМ (канифоль талловая модифицированная) и ЖМ (канифоль живичная модифицированная) тем, что вместо моноэтилцеллозольмалеината и малеинового ангидрида использовали новое соединение – моноэфир малеинового ангидрида и высших жирных кислот фракции C<sub>10</sub>–C<sub>18</sub>. Исследовано стабилизирующее действие веществ различной природы и установлена убывающая последовательность по эффективности их применения: казеинат аммония > ПАВ > латексная дисперсия > крахмал модифицированный. Содержание каждого вещества изменяли от 1 до 19 мас. %. Установлено, что природа и содержание стабилизирующего вещества оказывает влияние на агрегативную устойчивость, а также на гидрофобность и прочность бумаги и картона. Присутствие в структуре частиц дисперсной фазы стабилизирующего вещества (в особенности 16–19 мас. % казеината аммония или 1–3 мас. % ПАВ) способствовало повышению агрегативной устойчивости канифольных эмульсий в 3–5 раз и улучшению физико-химических (на 15–20%) и гидрофобизирующих (на 20–30%) свойств канифольных продуктов. Их применение позволило сместить процесс проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) из существующего режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Это способствовало снижению (в 2 раза и более) содержания в бумажных массах канифольных эмульсий и электролита при одновременном повышении качества (гидрофобности и прочности) бумаги и картона на 4–16%.

**Ключевые слова:** смоляные кислоты, этерификация, моноэфир, модифицирование, нейтрализация, стабилизация.

**Для цитирования:** Дашкевич С. А., Гордейко С. А., Черная Н. В., Шашок Ж. С., Никулин С. С. Качество бумаги и картона в зависимости от способов стабилизации частиц дисперсной фазы в разработанных нейтральных и высокосмоляных модифицированных канифольных продуктах // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 136–149. DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-16.

**S. A. Dashkevich<sup>1</sup>, S. A. Gordeyko<sup>1</sup>, N. V. Chernaya<sup>1</sup>, Zh. S. Shashok<sup>1</sup>, S. S. Nikulin<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Belarusian State Technological University<sup>2</sup>Voronezh State University of Engineering Technologies**THE QUALITY OF PAPER AND CARDBOARD DEPENDS ON THE METHODS  
OF STABILIZATION OF DISPERSED PHASE PARTICLES IN THE DEVELOPED  
NEUTRAL AND HIGHLY RESIN MODIFIED ROSIN PRODUCTS**

Methods of stabilization of dispersed phase particles present in new types of modified resin acids (neutral and highly resin), which differ from the known neutral analogues of TM and LM, have been studied in that instead of monoethylcellulose maleinate and oleic anhydride, a new compound was used – monoester of maleic anhydride and higher fatty acids of the C<sub>10</sub>–C<sub>18</sub> fraction. The stabilizing effect of substances of various natures has been studied and a decreasing sequence has been established for the effectiveness of their use: ammonium caseinate > surfactant > latex dispersion > modified starch. The content of each substance was changed from 1 to 19 wt. %. It has been established that the nature and content of the stabilizing substance affects the aggregate stability, as well as the hydrophobicity and strength of paper and cardboard. The presence of a stabilizing substance in the particle structure of the dispersed phase (especially 16–19 wt. % ammonium caseinate or 1–3 wt. % surfactants) contributed to an increase in the aggregate stability of rosin emulsions by 3–5 times and improved the physico-chemical (by 15–20%) and hydrophobic (by 20–30%) properties of rosin products. Their use made it possible to shift the process of sizing fibrous suspensions (cellulose and waste paper) from the existing homocoagulation regime to a more effective heteroadagulation regime. This contributed to a decrease (by 2 times or more) in the

content of rosin emulsions and electrolyte in paper masses, while simultaneously improving the quality (hydrophobicity and strength) of paper and cardboard by 4–16%.

**Keywords:** resin acids, esterification, monoester, modification, neutralization, stabilization.

**For citation:** Dashkevich S. A., Gordeyko S. A., Chernaya N. V., Shashok Zh. S., Nikulin S. S. The quality of paper and cardboard depends on the methods of stabilization of dispersed phase particles in the developed neutral and highly resin modified rosin products. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 2 (283), pp. 136–149 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-16.

**Введение.** Гидрофобность и прочность клееных видов бумаги и картона зависят от многих технологических факторов [1], к числу которых относятся вид и физико-химические свойства используемых модифицированных канифольных продуктов, а также технология их применения в волокнистых суспензиях [2].

Модифицированные канифольные продукты (МКП) содержат 45–70% сухих веществ и относятся к пастообразным продуктам. Технология использования МКП основана на разбавлении их водой до содержания сухих веществ от 2 до 5%. Полученные канифольные эмульсии (КЭ) должны, во-первых, обладать высокой агрегативной устойчивостью и, во-вторых, сохранять свои гидрофобизирующие свойства на протяжении длительного времени (30 сут и более). Повышению агрегативной устойчивости частиц дисперсной фазы в дисперсных системах, в которых дисперсионной средой является вода, способствуют стабилизирующие вещества [3–6].

Известные пастообразные МКП, выпускаемые на лесохимических предприятиях за рубежом в виде ТМ (канифоль талловая модифицированная) и ЖМ (канифоль живичная модифицированная), получают введением в структуру смоляных кислот моноэтилцеллозольмалеината и малеинового ангидрида соответственно [7, 8]. Однако приготовленные на их основе КЭ обладают пониженной агрегативной устойчивостью, о чем свидетельствует низкий срок хранения, который не превышает 1 сут. Протекающее самопроизвольное агрегирование частиц дисперсной фазы ухудшает гидрофобизирующие свойства КЭ. Следствием этого является вынужденное увеличение (на 20–40% и более) в волокнистых суспензиях не только содержания КЭ, но и электролита, участвующего в формировании проклеивающих комплексов. При этом соотношение КЭ : электролит возрастает от 1,0 : 3,0 до 1,0 : 3,5 и 1,0 : 5,5 в целлюлозных и макулатурных суспензиях соответственно. Поэтому изменение структуры частиц дисперсной фазы и их стабилизация должны, по нашему мнению, устранить вышеуказанные недостатки.

Кроме того, существенными недостатками традиционной технологии получения клееных видов бумаги (картона) с использованием нейтральных МКП и полученных на их основе КЭ являются высокая кислотность проклеенной бумажной мас-

сы (кислая среда, когда pH 4,8–5,2) и протекание процесса проклейки волокнистых суспензий в режиме гомокоагуляции. В этом случае крупнодисперсные (имеют размер 4500–6000 нм) разнотенциальные проклеивающие комплексы не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон (целлюлозных – отрицательно заряженных; макулатурных – электронейтральных). Это снижает эффективность процесса проклейки [9] и усиливает уменьшение первоначальной прочности бумаги (картона) [10].

Существующими актуальными проблемами являются:

- низкая агрегативная устойчивость применяемых нейтральных КЭ, полученных на основе ТМ и ЖМ;
- повышенное соотношение КЭ : электролит;
- высокая кислотность проклеенной бумажной массы (pH 4,8–5,2);
- протекание процесса проклейки в режиме гомокоагуляции.

К перспективному способу комплексного решения существующих актуальных проблем относится, на наш взгляд, способ, включающий следующие совокупности научно обоснованных технических решений:

1) изменение структуры частиц дисперсной фазы МКП и полученных на их основе КЭ за счет введения в структуру смоляных кислот нового модифицирующего вещества в виде моноэфиров малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракции C<sub>10</sub>–C<sub>18</sub> и использования стабилизирующих веществ, что должно обеспечить повышение агрегативной устойчивости КЭ и улучшение их гидрофобизирующих свойств;

2) минимизация содержания КЭ в бумажной массе за счет уменьшения размеров проклеивающих комплексов от 4500–6000 до 180–200 нм, что должно обеспечить снижение соотношения КЭ : электролит и, следовательно, уменьшить содержание этих веществ в волокнистых суспензиях;

3) управление процессом нейтрализации карбоксильных групп для получения не только нейтральных, но и высокосмоляных МКП, предназначенных для проклейки волокнистых суспензий в традиционной кислой среде (pH 4,8–5,2) и более перспективных средах – нейтральной (pH 6,5–7,2) и слабощелочной (pH 7,3–7,5);

4) смещение процесса проклейки традиционного режима гемокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции, при котором обеспечивается сначала получение новых проклеивающих комплексов (мелкодисперсных и положительно заряженных), а затем равномерное распределение и прочная фиксация их монослоем на поверхности волокон (целлюлозных (отрицательно заряженных) и макулатурных (электронейтральных)) [11].

Отсутствие в научной и технической литературе информации о влиянии процесса стабилизации частиц дисперсной фазы в МКП на агрегативную устойчивость КЭ и качество (гидрофобность и прочность) бумаги и картона обуславливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.

Цель исследования – разработка способов стабилизации частиц дисперсной фазы в новых видах нейтральных и высокосмоляных модифицированных канифольных продуктов МКП и полученных на их основе канифольных эмульсий и изучение их влияния на гидрофобность и прочность образцов бумаги.

Предмет исследования – процесс стабилизации частиц дисперсной фазы при получении новых видов нейтральных и высокосмоляных МКП и КЭ, отличающихся от известных аналогов ТМ и ЖМ структурой модифицированных смоляных кислот, физико-химическими свойствами, агрегативной устойчивостью, гидрофобизирующим и упрочняющим действием на образцы бумаги и картона.

Объекты исследования – разработанные нейтральные и высокосмоляные МКП и КЭ, отличающиеся способами стабилизации частиц дисперсной фазы, и полученные с их использованием образцы бумаги и картона в кислой, нейтральной и слабощелочной средах [12].

**Основная часть.** Предварительно проведенные исследования [13] позволили установить, что технология получения разработанных видов пастообразных МКП основана на последовательном осуществлении следующих стадий:

– стадия 1 – получение разработанных модифицирующих веществ [14] в виде моноэфиров (диэфиров) малеинового ангидрида (МА) и высших жирных спиртов (ВЖС) фракции  $C_{10}-C_{18}$ ; протекающая реакция этерификации позволила получить новые вещества, отличающиеся от известных аналогов (моноэтилцеллозольмалеината и малеинового ангидрида) структурой и физико-химическими свойствами;

– стадия 2 – модифицирование смоляных кислот канифоли [15] путем введения в их структуру нового модифицирующего вещества вместо традиционно применяемых;

– стадия 3 – нейтрализация (полная или частичная) [16] карбоксильных групп  $-COOH$ , присутс-

твующих в модифицированных смоляных кислотах, с использованием раствора едкого натра  $NaOH$ :

а) полная нейтрализация позволила получить нейтральные МКП, содержащие натриевые формы смоляных кислот  $-COONa$  и предназначенные для проклейки волокнистых суспензий в кислой среде (рН 4,8–5,2);

б) частичная нейтрализация обеспечила получение высокосмоляных МКП, в структуре которых одновременно присутствуют группы  $-COOH$  и  $-COONa$ ; такие продукты целесообразно применять для проклейки волокнистых суспензий в нейтральной (рН 6,5–7,2) и слабощелочной (рН 7,3–7,5) средах;

– стадия 4 – стабилизация частиц дисперсной фазы, присутствующих в разработанных пастообразных МКП (нейтральных и высокосмоляных) и полученных на их основе КЭ.

Исходными компонентами для получения новых видов МКП на стадиях 1–3 являлись канифоль талловая (ГОСТ 14201–83 «Канифоль талловая. Технические условия»), высшие жирные спирты фракции  $C_{10}-C_{18}$  (ГОСТ 13937–86 «Спирты высшие жирные первичные фракций  $C_{10}-C_{18}$ ,  $C_{12}-C_{16}$ . Технические условия»), малеиновый ангидрид (ТУ 6-09-2608-77 «Маленовая кислота. Квалификации чистый для анализа») и едкий натр ч. д. а. (ГОСТ Р 55064–2012 «Натр едкий технический. Технические условия»).

Стабилизацию частиц дисперсной фазы, присутствующих в новых видах нейтральных и высокосмоляных МКП и КЭ, осуществляли на стадии 4 с использованием крахмала модифицированного (ТУ ВУ 812000247.007-2013 «Продукт модифицированный крахмальный МК-1»), ПАВ (лаурилсульфат натрия  $LNaS$  (ГОСТ Р 50472–93 «Вещества поверхностно-активные. Алкансульфонаты технические. Определение алканмоносulfонатов методом прямого двухфазного титрования» (ISO 6121-88)), латексной дисперсии Sturofan 559F (BASF, Германия) и казеината аммония (ТО РБ 0028-198-01297). Содержание каждого вида стабилизирующего вещества (С, мас. %) в реакционной смеси изменяли от 1 до 16 мас. %.

Стадию 1 проводили при различных условиях процесса этерификации (табл. 1), когда мольное соотношение МА : ВЖС составляло 0,9 : 1,0 (образец 1), 1,0 : 1,0 (образец 2) и 1,1 : 1,0 (образец 3) при температуре 95, 105 и 120°C и продолжительности химического взаимодействия присутствующих компонентов 90, 110 и 130 мин соответственно. Полученные новые вещества отличались кислотными и эфирными числами, а также плотностью (50°C).

Образованию моноэфиров МА и ВЖС способствовала реакция этерификации, представленная на рис. 1.

Таблица 1

## Влияние условий процесса этерификации на свойства модифицирующих веществ

Номер образца моноэфира	Условия процесса этерификации			Свойства		
	Мольное соотношение МА : ВЖС	Температура, °С	Продолжительность, мин	Кислотное число, мг КОН/г	Эфирное число, мг КОН/г	Плотность (50°С), г/см <sup>3</sup>
Образец 1	0,9 : 1,0	95	90	146,9	209,6	0,924
Образец 2	1,0 : 1,0	105	110	158,0	174,1	0,936
Образец 3	1,1 : 1,0	120	130	195,8	131,7	0,942

Установлено, что в структуре моноэфира присутствовал радикал ВЖС – R<sup>1</sup>.

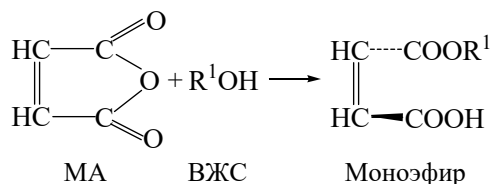


Рис. 1. Получение моноэфиров МА и ВЖС

Изменение условий протекающего процесса этерификации, когда синтезировали образцы 1 и 3, как видно из табл. 1, приводило к тому, что в реакционной смеси присутствовало небольшое количество диэфиров (рис. 2), когда мольное соотношение МА : ВЖС составляло 0,9 : 1,0 и 1,1 : 1,0 при температуре 95 и 120°С и продолжительности 95 и 120 мин соответственно.

Образованию диэфиров способствовало химическое взаимодействие небольшого количества молекул моноэфира МА и ВЖС с еще одной молекулой спирта R<sup>1</sup>ОН.

Уравнение протекающей реакции представлено на рис. 2.

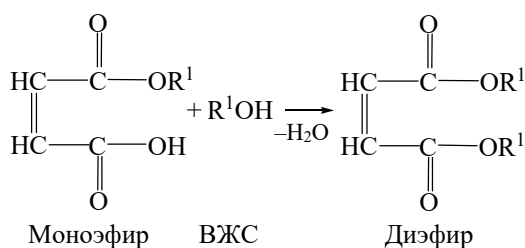


Рис. 2. Получение диэфиров МА и ВЖС

Установлено, что образованию моноэфиров МА и ВЖС (образец 2) способствовали:

- 1) мольное соотношение МА : ВЖС, равное 1,0 : 1,0;
- 2) температура 105°С;

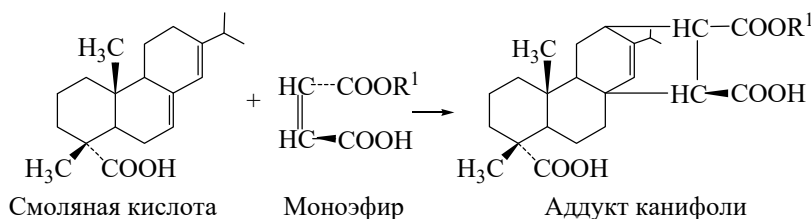


Рис. 3. Получение аддукта канифоли по реакции модифицирования смоляных кислот моноэфирами МА и ВЖС

3) продолжительность протекающей реакции этерификации, равная 110 мин.

В двух других случаях, когда получали образцы 1 и 3, в дисперсной системе присутствовало небольшое количество диэфиров МА и ВЖС.

Поэтому для проведения дальнейшего исследования выбран образец 2 (моноэфир МА и ВЖС). Этот продукт использовали для модифицирования смоляных кислот канифоли.

Стадии 2 и 3 проводили при изменении условий процесса модифицирования и нейтрализации соответственно.

В качестве модифицирующих веществ применяли моноэфиры МА и ВЖС (образцы 1–3). Их содержание (X<sub>1</sub>, %) в реакционной смеси составляло 15 и 20%. Процесс модифицирования проводили при температуре (X<sub>2</sub>, °С) 190 и 200°С, когда его продолжительность (X<sub>3</sub>, мин) составляла 60 и 90 мин. Степень нейтрализации смоляных кислот (X<sub>4</sub>) была частичной или полной.

Новые виды МКП отличались содержанием моноэфиров МА и ВЖС и, следовательно, физико-химическими свойствами, которые характеризовали двумя основными показателями:

- содержание сухих веществ (C<sub>сух</sub>, %);
- содержание свободных смоляных кислот (C<sub>своб</sub>, %).

Показатели C<sub>сух</sub> и C<sub>своб</sub> являются стандартными. Их определяют по известным методикам. Показатель C<sub>своб</sub> характеризует степень нейтрализации смоляных кислот (X<sub>4</sub>) и вид МКП.

В табл. 2 приведены физико-химические свойства для выбранных шести образцов новых видов МКП (высокосмоляных и нейтральных), отличающихся условиями получения на стадиях модифицирования (X<sub>1</sub>–X<sub>3</sub>) и нейтрализации (X<sub>4</sub>). Новые виды модифицированных смоляных кислот получали на стадии 2. Они представляли собой аддукты канифоли (рис. 3), содержащие в своей структуре моноэфиры МА и ВЖС.



Таблица 2

**Влияние моноэфиров МА и ВЖС и условий процессов модифицирования ( $X_1$ – $X_3$ ) и нейтрализации ( $X_4$ ) на вид и физико-химические свойства новых видов МКП**

Номер образца	Условия процессов модифицирования и нейтрализации			Новые виды МКП			
	Содержание моноэфира МА и ВЖС в реакционной смеси ( $X_1$ ), %	Температура ( $X_2$ ), °С	Продолжительность ( $X_3$ ), мин	Степень нейтрализации ( $X_4$ )	Вид	Свойства	
						$C_{\text{сух}}$ , %	$C_{\text{своб}}$ , %
МКП 1	15 (образец 1)	190	60	Частичная	Высокосмоляной	60,1	42,1
МКП 2				Полная	Нейтральный	50,3	13,5
МКП 3	20 (образец 2)	190	60	Частичная	Высокосмоляной	58,2	34,4
МКП 4				Полная	Нейтральный	52,5	12,5
МКП 5	15 (образец 3)	200	90	Частичная	Высокосмоляной	59,4	39,6
МКП 6				Полная	Нейтральный	53,6	10,7

Дальнейшая нейтрализация свободных смоляных кислот, осуществляемая на стадии 3, позволила получить новые виды нейтральных и высокосмоляных МКП.

Структуры модифицированных смоляных кислот, присутствующих в разработанных МКП, представлены на рис. 4.

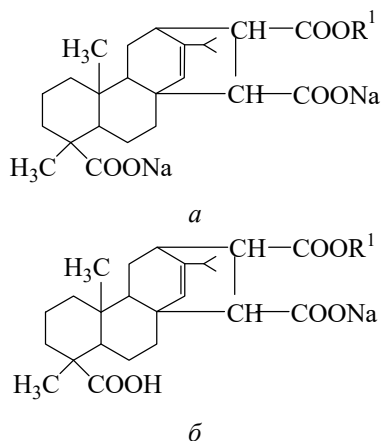


Рис. 4. Структуры новых видов модифицированных смоляных кислот, присутствующих в нейтральных (а) и высокосмоляных (б) МКП

Данные структуры отличаются от структуры известных нейтральных аналогов (рис. 5): ТМ и ЖМ. Установлено, что нейтрализация разработанных модифицированных смоляных кислот (стадия 3), содержащих в своей структуре моноэфиры МА и ВЖС, способствовала получению однородных мелкодисперсных частиц, имеющих средний диаметр 170–200 нм и невысокий отрицательный электрокинетический потенциал –25 мВ.

Сопоставительный анализ физико-химических свойств разработанных и известных МКП свидетельствовал о том, что эти продукты содержали частицы дисперсной фазы сопоставимых размеров (170–200 нм), а их структура и электрокинетический потенциал существенно отличались. Новые виды модифицированных смоля-

ных кислот, присутствующих в МКП, содержат в своей структуре моноэфиры МА и ВЖС, в то время как известные аналоги ТМ и ЖМ – моноэтилцеллозольмалеинат и малеиновый ангидрид соответственно. Частицы дисперсной фазы имели электрокинетический потенциал ( $\xi$ , мВ), равный –25 мВ для МКП, –70 мВ для ТМ и –80 мВ для ЖМ [17].

Установлено, что снижение отрицательных значений электрокинетического потенциала частиц дисперсной фазы от –(70–80) до –25 мВ является одним из перспективных способов сокращения содержания в дисперсной системе электролита, дозируемого в волокнистые суспензии (целлюлозные и макулатурные) для образования проклеивающих комплексов. Присутствующие в его растворе положительно заряженные формы гидроксо соединений алюминия  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$  принимают участие в коллоидно-химических взаимодействиях с отрицательно заряженными частицами дисперсной фазы КЭ, полученных на основе МКП. Эффективность их взаимодействия зависит от степени нейтрализации смоляных кислот [18].

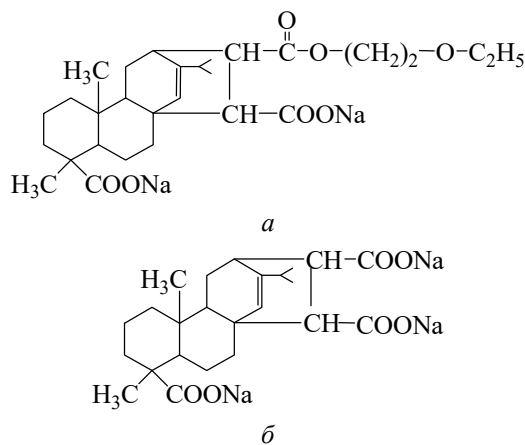


Рис. 5. Структуры модифицированных смоляных кислот, присутствующих в известных нейтральных аналогах ТМ (а) и ЖМ (б)

Получено, что при полной нейтрализации модифицированных смоляных кислот, присутствующих в МКП, образуется нейтральный пастообразный продукт, предназначенный для проклейки бумаги и картона в кислой среде (рН 4,8–5,2), а при частичной нейтрализации – высокосмоляной продукт для проклейки в нейтральной (рН 6,5–7,2) и слабощелочной (рН 7,3–7,5) средах.

Однако канифольные эмульсии, полученные на основе разработанных МКП (нейтральных и высокосмоляных), как и известные аналоги (нейтральных ТМ и ЖМ), являлись агрегативно неустойчивыми. Это снижало эффективность их применения.

Следовательно, стадия стабилизации частиц дисперсной фазы, присутствующих в разработанных нейтральных и высокосмоляных МКП и полученных на их основе КЭ, является необходимой. Следует отметить, что при получении известных пастообразных аналогов ТМ и ЖМ стабилизирующие вещества не используют; поэтому срок хранения полученных на их основе КЭ не превышает 2–3 ч, что свидетельствует об отсутствии у них агрегативной устойчивости.

Стадию 4 осуществляли путем добавления к МКП (нейтральных и высокосмоляных) соединений различной природы, способных оказывать стабилизирующее действие на частицы дисперсной фазы. Их эффективность оценивали по изменению агрегативной устойчивости КЭ, что можно объяснить технологией их применения при производстве бумаги и картона.

Агрегативную устойчивость КЭ оценивали по способности частиц дисперсной фазы сохра-

нять первоначальную дисперсность в течение определенного времени (от 2–3 ч до 30 сут и более). Необходимо, чтобы она была высокой (30 сут и более). При определенных условиях она была средней (не менее 7 сут) или низкой (менее 1 сут). Отсутствие агрегативной устойчивости КЭ свидетельствовало о преждевременном агрегировании частиц дисперсной фазы в течение первых 2–3 ч с момента ее приготовления.

Особенностью применения известных (нейтральных продуктов марок ТМ и ЖМ) и разработанных (нейтральных и высокосмоляных) МКП при получении клееных видов бумаги и картона являлась необходимость предварительного разбавления пастообразных продуктов водой для получения на их основе канифольных эмульсий, содержащих сухие вещества в количестве от 2 до 5%. Приготовленные КЭ вводили в волокнистые суспензии при помощи стандартных дозирующих устройств. Поэтому агрегативная устойчивость КЭ и отсутствие преждевременного агрегирования присутствующих частиц дисперсной фазы оказывали влияние на гидрофобизирующие свойства МКП.

Для исследования выбраны 34 образца МКП, в том числе 17 образцов нейтральных (табл. 3) и 17 образцов высокосмоляных продуктов (табл. 4). Для стабилизации частиц дисперсной фазы использовали вещества различной природы: крахмал модифицированный (ТУ ВУ 812000247.007-2013), ПАВ (лаурилсульфат натрия LNaS (ГОСТ Р 50472–93 (ISO 6121-88)), латексную дисперсию Sturofan 559F (BASF, Германия) и казеинат аммония (ТО РБ 0028-198-01297).

Таблица 3

**Физико-химические свойства образцов нейтральных продуктов (МКП и КЭ) в зависимости от вида стабилизирующих веществ и их содержания в дисперсных системах**

Номер образца	Стабилизирующие вещества		Физико-химические свойства				
			Нейтральные МКП			Нейтральные КЭ	
	Вид	С, мас. %	С <sub>сух</sub> , %	С <sub>своб</sub> , %	КЧ, мг КОН/г	рН	Агрегативная устойчивость
1	Крахмал модифицированный	1,0	48,7	8,7	20,1	9,4	Средняя
2		2,0	50,4	13,3	26,7	9,3	
3		3,0	52,1	13,8	28,4	9,1	Отсутствует
4		4,0	53,4	14,2	29,6	9,0	
5	ПАВ	1,0	51,4	14,3	22,2	9,2	Средняя
6		2,0	52,0	10,2	23,4	9,3	Высокая
7		3,0	56,7	13,5	29,5	9,4	
8		4,0	57,3	14,1	30,4	9,5	Средняя
9	Латексная дисперсия	1,0	58,7	15,4	18,6	9,4	Средняя
10		1,5	59,3	9,4	20,7	9,5	Высокая
11		2,0	60,6	12,6	25,3	9,6	Средняя
12		2,5	61,2	13,1	26,7	9,7	
13	Казеинат аммония	7,0	60,4	12,6	26,2	9,8	Средняя
14		10,0	63,4	13,4	27,5	9,7	Высокая
15		13,0	66,7	15,1	30,2	9,6	
16		16,0	70,3	16,2	31,3	9,4	Средняя
17	–	–	69,8	10,5	18,4	9,0	Отсутствует

Таблица 4

**Физико-химические свойства образцов высокосмоляных продуктов (МКП и КЭ)  
в зависимости от вида стабилизирующих веществ и их содержания в дисперсных системах**

Номер образца	Стабилизирующие вещества		Физико-химические свойства				
			Высокосмоляные МКП			Высокосмоляные КЭ	
	Вид	C, мас. %	C <sub>сух</sub> , %	C <sub>своб</sub> , %	КЧ, мг КОН/г	pH	Агрегативная устойчивость
18	Крахмал модифицированный	1,0	47,4	34,2	153,8	8,5	Средняя
19		2,0	51,0	33,1	152,7	8,4	
20		3,0	51,8	26,2	149,4	8,3	Низкая
21		4,0	49,4	28,7	148,5	8,2	Отсутствует
22	ПАВ	1,0	48,6	34,7	151,0	8,5	Высокая
23		2,0	44,9	33,2	152,4	8,6	
24		3,0	55,4	28,5	148,3	8,7	Средняя
25		4,0	62,7	36,6	152,6	8,9	
26	Латексная дисперсия	1,0	63,8	30,0	145,8	8,1	Высокая
27		1,5	66,0	31,8	153,3	8,2	
28		2,0	64,2	29,5	150,7	8,3	Средняя
29		2,5	65,8	25,1	150,9	8,4	
30	Казеинат аммония	13,0	45,6	37,8	158,7	9,0	Средняя
31		16,0	49,6	38,0	156,0	9,1	Высокая
32		19,0	50,4	38,4	150,6	9,5	
33		22,0	54,3	39,8	148,6	9,6	Средняя
34	—	—	60,3	29,7	150,3	8,5	Отсутствует

Физико-химические свойства полученных нейтральных и высокосмоляных продуктов (МКП и КЭ) представлены в табл. 3 и 4 соответственно. МКП отличались способами стабилизации частиц дисперсной фазы, основанными на изменении вида стабилизирующего вещества и его содержания в последующих дисперсных системах (C, мас. %). Получено, что нейтральные и высокосмоляные продукты отличались содержанием сухих веществ (C<sub>сух</sub>, %) и свободных смоляных кислот (C<sub>своб</sub>, %), а также кислотным числом (КЧ, мг КОН/г). Для полученных 2%-ных КЭ определяли pH и агрегативную устойчивость.

Разработанные нейтральные МКП и полученные на их основе КЭ (образцы 6, 7, 10, 14 и 15), как видно из табл. 3, обладали высокой агрегативной устойчивостью. Они имели pH 9,3–9,7, что соответствовало диапазону pH нейтральных аналогов ТМ и ЖМ, у которых агрегативная устойчивость отсутствовала. Стабилизирующими веществами являлись ПАВ, латексная дисперсия и казеинат аммония. Их количество (C, %) зависит от физико-химических свойств и способности оказывать стабилизирующее действие на частицы дисперсной фазы нейтральных МКП и полученных на их основе КЭ. Средней агрегативной устойчивостью обладали стабилизированные нейтральные КЭ – образцы 1, 2, 5, 8, 9, 11–13 и 16. Агрегативная устойчивость отсутствовала у нейтральных образцов 3 и 4, содержащих крахмал модифицированный в количестве 3 и 4 мас. % соответственно. Отсутствие агрегативной устойчивости у образца 17 (не содержал стабилизирующего

вещества) свидетельствовало о необходимости стабилизации частиц дисперсной фазы.

Разработанные высокосмоляные МКП и полученные на их основе КЭ (образцы 22–24, 26, 27, 31 и 32), как видно из табл. 4, являлись агрегативно-устойчивыми и сохраняли свою первоначальную дисперсность на протяжении длительного времени (30 сут и более). Повышению агрегативной устойчивости способствовало присутствие в дисперсных системах необходимого количества конкретного вида стабилизирующего вещества – ПАВ, латексной дисперсии и казеината аммония. Использование крахмала модифицированного в образцах 18–20 приводило к снижению агрегативной устойчивости высокосмоляных КЭ от средней до низкой, а в образце 21 она отсутствовала. Получено, что у нестабилизированного высокосмоляного образца 34 агрегативная устойчивость отсутствовала, что подтверждало необходимость стабилизации частиц дисперсной фазы.

Сопоставительный анализ результатов исследования, представленных в табл. 3 и 4, свидетельствовал о важной роли стабилизирующего вещества. Практический интерес представляют КЭ, обладающие высокой агрегативной устойчивостью. Поэтому обращают на себя внимание следующие образцы МКП и полученные на их основе КЭ:

- 1) нейтральные: образцы 6 (присутствует ПАВ – 2 мас. %), 7 (ПАВ – 3 мас. %), 10 (латексная дисперсия – 1,5 мас. %), 14 (казеинат аммония – 10 мас. %) и 15 (казеинат аммония – 13 мас. %);
- 2) высокосмоляные: образцы 22 (присутствует ПАВ – 1 мас. %), 23 (ПАВ – 2 мас. %),

24 (ПАВ – 3 мас. %), 26 (латексная дисперсия – 1 мас. %), 27 (латексная дисперсия – 1,5 мас. %), 31 (казеинат аммония – 13 мас. %) и 32 (казеинат аммония – 19 мас. %).

Отсутствие агрегативной устойчивости у разработанных КЭ (нейтральной (образец 17) и высокосмоляной (образец 34)), как и у известных нейтральных аналогов ТМ и ЖМ, свидетельствовало о необходимости стабилизации частиц дисперсной фазы для предотвращения самопроизвольного их агрегирования.

Получено (табл. 4), что новые высокосмоляные КЭ имеют рН в диапазоне 8,1–9,5. Снижение рН от 9,3–9,7 до 8,1–9,5 за счет замены нейтральных аналогов ТМ и ЖМ на разработанные высокосмоляные являлось одним из способов уменьшения содержания электролита в дисперсной системе. Его применяли на завершающей стадии проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных). В его растворе присутствовали положительно заряженные формы гидроксосоединений алюминия  $Al(H_2O)_6^{3+}$ ,  $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ ,  $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ . Последние участвовали в образовании мелкодисперсных положительно заряженных проклеивающих комплексов, способных адсорбироваться на поверхности волокон за счет электростатического взаимодействия.

Выбор вида стабилизирующего вещества и использование его в необходимом количестве должны, по нашему мнению, основываться на

эффективности применения нейтральных и высокосмоляных МКП и КЭ в технологии клееных видов бумаги и картона и уровне достигаемого качества (в особенности двух конкурирующих показателей – гидрофобности и прочности).

Следовательно, использование конкретного вида стабилизирующего вещества в необходимом количестве способствовало заметному улучшению агрегативной устойчивости частиц дисперсной фазы в разработанных нейтральных и высокосмоляных МКП и полученных на их основе КЭ. Практический интерес представляют ПАВ, латексная дисперсия и казеинат аммония. Их содержание в нейтральных и высокосмоляных продуктах отличалось. Поэтому выбор способа стабилизации частиц дисперсной фазы зависит от вида полученного МКП (нейтрального или высокосмоляного), а также от технологии проклейки волокнистых суспензий – в кислой (рН 4,8–5,2), нейтральной (рН 6,5–7,2) и слабощелочной (рН 7,3–7,5) средах.

Эффективность применения разработанных МКП и полученных на их основе КЭ оценивали по показателям качества (впитываемость при одностороннем смачивании ( $B$ , г/м<sup>2</sup>) и разрывная длина (РД, м)) образцов бумаги и элементарных слоев картона (табл. 5 и 6). Их сравнивали с качеством (гидрофобностью и прочностью) образцов сравнения (табл. 7), содержащих проклеивающие комплексы, полученные с использованием известных аналогов ТМ и ЖМ в присутствии электролита.

Таблица 5

**Качество образцов бумаги, проклеенных в кислой среде (рН 4,8–5,2) с использованием полученных нейтральных КЭ, в зависимости от вида стабилизирующих веществ и их содержания в новых видах МКП**

Номер образца бумаги	Стабилизирующие вещества		Качество образцов бумаги при изменении содержания в бумажных массах КЭ ( $R$ ), %			
	Вид	С, мас. %	$B$ , г/м <sup>2</sup>		РД, м	
			$R = 4\%$	$R = 2\%$	$R = 4\%$	$R = 2\%$
1	Крахмал модифицированный	1,0	25,7	28,5	4900	5060
2		2,0	28,0	28,9	4660	4750
3		3,0	29,3	30,4	4530	4610
4		4,0	30,3	35,8	4480	4640
5	ПАВ	1,0	24,3	29,2	4000	4740
6		2,0	26,7	36,5	5000	5800
7		3,0	23,5	40,0	5440	5690
8		4,0	25,2	41,3	6000	5780
9	Латексная дисперсия	1,0	24,0	29,5	5450	4980
10		1,5	22,6	24,8	4350	4960
11		2,0	27,8	29,7	4640	5720
12		2,5	22,6	30,0	5750	5870
13	Казеинат аммония	7,0	29,4	30,6	5200	5470
14		10,0	25,8	17,0	5640	5870
15		13,0	24,0	26,0	5860	6100
16		16,0	26,7	28,3	5500	5750
17	–	–	33,8	40,4	5090	4250

Таблица 6

**Качество образцов бумаги, проклеенных в нейтральных и слабощелочных средах (рН 6,5–7,5) с использованием полученных высокосмоляных КЭ, в зависимости от вида стабилизирующих веществ и их содержания в новых видах МКП**

Номер образца бумаги	Стабилизирующие вещества		Качество образцов бумаги при изменении содержания в бумажных массах КЭ (R), %			
	Вид	C, мас. %	B, г/м <sup>2</sup>		РД, м	
			R = 4%	R = 2%	R = 4%	R = 2%
18	Крахмал модифицированный	1,0	23,6	25,5	5100	5250
19		2,0	25,4	26,8	4880	4960
20		3,0	26,3	28,4	4760	4800
21		4,0	29,5	33,3	4680	4870
22	ПАВ	1,0	22,2	26,2	4200	4930
23		2,0	23,6	33,2	5200	6200
24		3,0	20,4	37,2	5690	6000
25		4,0	22,0	37,5	5150	5790
26	Латексная дисперсия	1,0	21,0	29,5	5690	5980
27		1,5	21,4	23,9	5540	5860
28		2,0	18,8	35,8	4840	5330
29		2,5	20,6	50,5	5010	4970
30	Казеинат аммония	13,0	27,4	30,6	5400	5670
31		16,0	21,8	17,0	5840	6270
32		19,0	22,0	26,0	6050	6200
33		22,0	26,7	28,3	5200	5450
34	–	–	32,8	36,8	5090	4250

Таблица 7

**Качество образцов бумаги, проклеенных в кислой среде (рН 4,8–5,2) по существующей технологии с использованием известных нейтральных аналогов ТМ и ЖМ**

Номер образца бумаги	Вид аналога	Содержание КЭ (R) в бумажных массах, %	Качество образцов бумаги	
			B, г/м <sup>2</sup>	РД, м
Проклеенные образцы бумаги				
1-А	ТМ	4	35,0	4600
2-А		2	40,0	5100
3-А	ЖМ	4	33,4	4550
4-А		2	36,6	5050
Непроклеенные (исходные) образцы бумаги				
5-Н	–	–	120,0	6100

Для получения 1%-ных волокнистых суспензий использовали первичные (целлюлозу по ГОСТ 14940–96 «Целлюлоза сульфатная белая из лиственной древесины (осиновая). Технические условия») и вторичные (макулатуру по ГОСТ 10700–97 «Макулатура бумажная и картонная. Технические условия») волокнистые полуфабрикаты. Волокнистые суспензии (целлюлозные и макулатурные) имели постоянную степень помола, которая составляла 40°ШР. Содержание КЭ в бумажных массах (R) уменьшали от 4 до 2% (в 2 раза). Соотношение КЭ : электролит составляло 1,0 : 2,2 и 1,0 : 1,5 для разработанных нейтральных и высокосмоляных КЭ, а при использовании нейтральных аналогов ТМ и ЖМ – 1,0 : 3,0 для целлюлозных суспензий и 1,0 : 4,5 для макулатурных суспензий.

Образцы бумаги и элементарных слоев картона, имеющих массовую плотность 80 г/м<sup>2</sup>, изготов-

ливали на листоотливном аппарате Rapid-Ketten (Ernst Naage, Германия) в соответствии с прилагаемой к нему инструкцией. Их гидрофобность и прочность характеризовали такими общепринятыми показателями, как впитываемость при одностороннем смачивании (B, г/м<sup>2</sup>) и разрывная длина (РД, м), которые определяли по ГОСТ 12605–97 «Бумага и картон. Метод определения поверхностной впитываемости воды при одностороннем смачивании (метод Кобба)» и ГОСТ ИСО 1924-1–96 «Бумага и картон. Определение прочности при растяжении. Часть 1. Метод нагружения с постоянной скоростью» соответственно.

В табл. 5–7 приведены результаты исследования при использовании целлюлозных суспензий. Аналогичные исследования проведены с макулатурными суспензиями. Отличие состояло в числовых значениях B и РД образцов бумаги и элементарных слоев картона.

Значения  $B$  позволяли оценить степень гидрофобности образцов бумаги и элементарных слоев картона. Она может быть высокой ( $B \leq 30 \text{ г/м}^2$ ), средней ( $30 \leq B \leq 50 \text{ г/м}^2$ ), низкой ( $50 \leq B \leq 70 \text{ г/м}^2$ ) или отсутствовать ( $70 \leq B \leq 120 \text{ г/м}^2$ ). Степень гидрофобности характеризует, как правило, сортность бумаги и картона и для их производителей (бумажных и картонных предприятий) определяет категорию, область применения и стоимость готовой продукции. Поэтому бумагу и картон подразделяют на четыре основные категории:

- сильноклееные ( $B \leq 30 \text{ г/м}^2$ );
- среднеклееные ( $30 \leq B \leq 50 \text{ г/м}^2$ );
- слабоклееные ( $50 \leq B \leq 70 \text{ г/м}^2$ );
- неклееные ( $70 \leq B \leq 120 \text{ г/м}^2$ ).

Одним из основных критериев оценки эффективности использования конкретного вида канифоли модифицированного продукта в технологии бумаги и картона является, по нашему мнению, придание готовой продукции высокой степени гидрофобности при одновременном максимальном сохранении ее первоначальной прочности [19]. Это объясняется тем, что процессы проклейки и упрочнения являются конкурирующими.

Поэтому существующая технология клееных видов бумажной и картонной продукции требует применения дополнительных химических веществ, оказывающих упрочняющее действие на бумагу и картон. Это связано с потерей первоначальной прочности бумаги и картона из-за сокращения межволоконных связей в их структуре, поскольку на поверхности волокон находятся разновеликие разнопотенциальные крупнодисперсные проклеивающие комплексы, отдаляющие их друг от друга в сформированной структуре бумаги (картона).

Использование разработанных образцов нейтральных МКП в волокнистых суспензиях, проклеенных в кислой среде ( $\text{pH } 4,8\text{--}5,2$ ), как видно из табл. 5, позволило придать образцам бумаги высокую степень гидрофобности ( $B \leq 30 \text{ г/м}^2$ ) и максимально сохранить их первоначальную РД, которая составляла 6100 м (табл. 7). Этот положительный эффект проявлялся в образцах бумаги 6, 7, 14 и 15, для изготовления которых служили образцы новых видов нейтральных МКП и полученные на их основе с идентичными номерами (табл. 3) КЭ, обладающие высокой агрегативной устойчивостью.

Частицы дисперсной фазы в новых нейтральных продуктах стабилизированы ПАВом (образец 6 –  $C = 2 \text{ мас. \%}$ ; образец 7 –  $C = 3 \text{ мас. \%}$ ) или казеинатом аммония (образец 14 –  $C = 10 \text{ мас. \%}$ ; образец 15 –  $C = 13 \text{ мас. \%}$ ). Эти образцы КЭ обладали высокой агрегативной устойчивостью.

Образцы бумаги 6, 7, 14 и 15, содержащие КЭ в количестве  $R = 4\%$  (существующая технология) и  $R = 2\%$  (разработанная технология), являлись не только сильноклееными, но и имели высокую прочность. Это важное свойство клееных

видов бумаги и картона улучшается при снижении до определенного предела ( $R = 2\%$ ) содержания в бумажных массах проклеивающих комплексов, от дисперсности которых зависит характер распределения и прочность фиксации их на поверхности волокон. Положительный эффект усиливается при смещении процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции (существующая технология с использованием ТМ и ЖМ) в более эффективный режим гетероадагуляции (разработанная технология с применением новых видов МКП).

Получено, что при  $R = 4\%$  разрывная длина образцов бумаги 6, 7, 14 и 15 составляла 5000, 5440, 5640 и 5860 м соответственно. Установлено, что при снижении  $R$  от 4 до 2% и, следовательно, электролита в 2 раза разрывная длина образцов бумаги 6, 7, 14 и 15 возрастала на 16% (от 5000 до 5800 м), 5% (от 5440 до 5690 м), 4% (от 5640 до 5870 м) и 4% (от 5860 до 6100 м) соответственно.

Установлено, что стабилизирующее действие исследованных соединений различной природы на частицы дисперсной фазы, присутствующих в разработанных нейтральных МКП, и полученных на их основе КЭ уменьшается в ряду: казеинат аммония > ПАВ > латексная дисперсия > крахмал модифицированный.

Эффективность применения разработанных нейтральных МКП (образцы 6, 7, 14 и 15 (табл. 3)) и полученных с их использованием образцов бумаги 6, 7, 14 и 15 (табл. 5) повысилась по сравнению с известными нейтральными аналогами ТМ (образцы 1-А и 2-А) и ЖМ (образцы 3-А и 4-А). Об этом свидетельствуют достигнутые значения  $B \leq 30 \text{ г/м}^2$  и РД в пределах 5800–6100 м, в то время как использование аналогов ТМ и ЖМ позволило достичь  $B$  в пределах 35,0–40,0 и 33,4–36,6  $\text{г/м}^2$  соответственно и РД в диапазонах 4600–5100 и 4550–5050 м. При этом непроклеенные (исходные) образцы бумаги имели  $B = 120 \text{ г/м}^2$  и РД = 6100 м.

Применение разработанных образцов высокосмоляных МКП и полученных на их основе КЭ в волокнистых суспензиях, проклеенных в нейтральной и щелочной средах ( $\text{pH } 6,5\text{--}7,5$ ), усиливало положительные эффекты, достигнутые при использовании нейтральных МКП в кислой среде ( $\text{pH } 4,8\text{--}5,2$ ). Об этом свидетельствовали результаты исследования, представленные в табл. 6 и демонстрирующие влияние способов стабилизации частиц дисперсной фазы на качество (гидрофобность и прочность) образцов бумаги при снижении содержания в бумажных массах КЭ от  $R = 4\%$  (существующая технология) до  $R = 2\%$  (разработанная технология) и переводе  $\text{pH}$  процесса проклейки из кислой среды в нейтральную и слабощелочную.

Полученные образцы бумаги обладали высокой гидрофобностью ( $B \leq 30 \text{ г/м}^2$ ) и улучшенной прочностью. Их РД максимально приближалась

к первоначальным значениям (6100 м) и возрастала, например, на 10–15% при использовании высокосмоляных образцов 31 и 32 по сравнению с прочностью образцов бумаги, проклеенных нейтральными образцами 14 и 15. Указанные виды КЭ стабилизированы казеинатом аммония в количестве  $C = 16–19$  мас. % и отличались степенью нейтрализации смоляных кислот: образцы 31 и 32 – высокосмоляные (частичная нейтрализация), образцы 14 и 15 – нейтральные (полная нейтрализация).

Установлено, что дальнейшее повышение качества образцов бумаги достигалось при замене не только известных аналогов ТМ и ЖМ, но и разработанных нейтральных МКП на высокосмоляные. Достигнутый положительный эффект можно объяснить не только увеличением электрокинетического потенциала проклеивающих комплексов от +35 до +50 мВ, но и сохранением их первоначальных размеров, находящихся на уровне исходных частиц дисперсной фазы (170–200 нм). Такие мелкодисперсные положительно заряженные проклеивающие комплексы равномерно распределялись монослоем и прочно фиксировались на поверхности волокон (целлюлозных – отрицательно заряженных, макулатурных – электронейтральных). Последующая традиционная термообработка бумаги и картона при температуре 110–120°C обеспечивала сначала плавление и спекание проклеивающих комплексов, а затем формирование на поверхности волокон равномерной «тонкой» гидрофобной пленки. Гидрофобные волокна максимально приближались друг к другу, что не препятствовало формированию межволоконных связей и способствовало максимальному сохранению первоначальной прочности бумаги и картона.

Важную роль в повышении агрегативной устойчивости высокосмоляных продуктов играли стабилизирующие вещества. Показано, что эффективность стабилизирующего действия исследованных соединений различной природы на частицы дисперсной фазы, присутствующих в разработанных высокосмоляных МКП и полученных на их основе КЭ, уменьшалась в ряду: казеинат аммония > ПАВ > латексная дисперсия > крахмал модифицированный.

Высокосмоляная КЭ (образец 34 – без стабилизирующего вещества) подвергалась самопроизвольному агрегированию частиц дисперсной фазы, что свидетельствовало об отсутствии агрегативной устойчивости. Эти данные подтверждали необходимость применения в технологии получения модифицированных канифольных продуктов веществ, оказывающих стабилизирующее действие на частицы дисперсной фазы, присутствующих в высокосмоляных МКП и полученных на их основе КЭ. Протекающее самопроизвольное агрегирование частиц дисперсной фазы способ-

ствовало укрупнению проклеивающих комплексов до размеров 4500–6000 нм. Это, по нашему мнению, являлось одной из основных причин ухудшения гидрофобности ( $26,7 \leq B \leq 36,8$  г/м<sup>2</sup>) и снижения прочности (РД составляла 5090 м при  $R = 4\%$  и 4250 м при  $R = 2\%$ ).

Установлено, что введение в волокнистые суспензии высокосмоляных продуктов (образцов 18–33) в количестве  $R = 4\%$  (существующая технология) и  $R = 2\%$  (разработанная технология), стабилизированных казеинатом аммония в количестве  $C = 16–19$  мас. %, позволяло обеспечить бумаге и элементарным слоям картона высокую гидрофобность, характерную для сильноклееных видов продукции. Из табл. 6 видно, что впитываемость при одностороннем смачивании была минимальной (находилась в пределах  $17 \leq B \leq 26$  г/м<sup>2</sup>) даже при снижении содержания КЭ в волокнистых суспензиях в 2 раза (от 4 до 2%) и аналогичным образом электролита. При этом РД образцов бумаги достигала максимальных значений и находилась в диапазонах 5840–6050 м при  $R = 4\%$  и увеличивалась до 6270–6200 м при  $R = 2\%$ . Поэтому прочность клееных образцов бумаги максимально приближалась к первоначальной прочности (6100 м) при  $R = 4\%$  или незначительно превосходила ее при  $R = 2\%$ .

Таким образом, разработанный способ стабилизации частиц дисперсной фазы, присутствующих в новых видах модифицированных канифольных продуктов (нейтральных и высокосмоляных), основывался на применении веществ различной природы. В разработанных продуктах использовали новое модифицирующее вещество (моноэфир малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракции  $C_{10}–C_{18}$ ) вместо традиционно применяемых в известных нейтральных аналогах ТМ и ЖМ – моноэтилцеллозольмалеината и малеинового ангидрида. Показано, что стабилизирующее действие на частицы дисперсной фазы оказывают казеинат аммония, ПАВ, латексная дисперсия и крахмал модифицированный. Их содержание в дисперсных системах увеличивали от 1 до 19 мас. %. Установлено, что природа и содержание стабилизирующего вещества оказывают влияние не только на агрегативную устойчивость частиц дисперсной фазы, дисперсность и электрокинетический потенциал проклеивающих комплексов и режим проклейки волокнистых суспензий, но и на гидрофобность и прочность бумаги и картона. Эффективность использования конкретного вида стабилизирующего вещества зависит от его содержания в дисперсной системе и качества бумаги и картона. По эффективности стабилизирующего действия на частицы дисперсной фазы установлена следующая упорядоченная убывающая последовательность: казеинат аммония > ПАВ > латексная дисперсия > крахмал

модифицированный. Присутствие в структуре частиц дисперсной фазы конкретного вида стабилизирующего вещества (в особенности 16–19 мас. % казеината аммония или 1–3 мас. % ПАВ) способствовало значительному повышению агрегативной устойчивости канифольных эмульсий и улучшению физико-химических (на 15–20%) и гидрофобизирующих (на 20–30%) свойств разработанных модифицированных канифольных продуктов (нейтральных и высокосмоляных) по сравнению с известными нейтральными аналогами ТМ и ЖМ.

Применение новых видов модифицированных канифольных продуктов позволило сместить процесс проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) из существующего режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Это способствовало снижению (в 2 раза и более) содержания в бумажных массах канифольных эмульсий и, следовательно, электролита при одновременном повышении качества (гидрофобности и прочности) бумаги и картона на 4–16%.

### Список литературы

1. Гордейко С. А., Черная Н. В., Шишаков Е. П. Упрочнение макулатурных видов бумаги и картона, проклеенных в кислой, нейтральной и слабощелочной средах // ИВУЗ. Лесной журнал. 2015. № 5. С. 165–173.
2. 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.
3. Флейшер В. Л., Черная Н. В. Модифицированная канифоль: получение, свойства и применение: монография. Минск: БГТУ, 2019. 305 с.
4. 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.
5. Черная Н. В., Ламоткин А. И. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах. Минск: БГТУ, 2003. 345 с.
6. Черная Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона: монография. Минск: БГТУ, 2009. 394 с.
7. Журавлев П. И. Канифоль, скипидар и продукты их переработки. М.: Лесная пром-сть, 1988. 71 с.
8. Флейшер В. Л., Андрухова М. В., Богданович Н. И. Новые азотсодержащие производные смоляных кислот канифоли в технологии бумаги и картона // IV Международная научно-техническая конференция, посвященная памяти профессора В. И. Комарова: материалы конф., Архангельск, 14–16 сент. 2017 г. Архангельск, 2017. С. 294–297.
9. Изучение стабильности гидрофобности и прочности опытно-промышленных партий бумаги и картона / Н. В. Черная [и др.] // Химия и химическая технология переработки растительного сырья: материалы докладов Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 10–12 окт. 2018 г. Минск, 2018. С. 160–166.
10. Андрухова М. В., Флейшер В. Л., Черная Н. В. Новый азотсодержащий полимер с упрочняющим и гидрофобизирующим действием на бумагу и картон // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2019. Т. 55, № 1. С. 99–106.
11. Фляте Д. М. Технология бумаги. М.: Лесная пром-сть, 1988. 440 с.
12. Повышение эффективности проклейки волокнистых суспензий в нейтральной и слабощелочной средах (обзор) / Н. В. Черная [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 1 (265). С. 36–54.
13. Изучение структуры и физико-химических свойств окисленных смоляных кислот в зависимости от условий процесса термоокисления канифоли / Т. В. Чернышева [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 163–171.
14. Черная Н. В., Флейшер В. Л., Шашок Ж. С. Особенности коагулирующего и пептизирующего действия слабо- и сильноосновных катионных полиэлектролитов на канифольные эмульсии // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2022. Т. 58, № 3. С. 302–316.
15. Особенности структуры и свойств проклеивающих комплексов при гидрофобизации бумаги и картона нейтральными и высокосмоляными канифольными эмульсиями / Н. В. Черная [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 79–93.
16. Флейшер В. Л., Черная Н. В. Модифицирование смоляных кислот канифоли для улучшения гидрофобизирующего действия на бумагу и картон // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2023. Т. 59, № 3. С. 257–264.
17. Шабиев Р. О., Смолин А. С. Анализ электрокинетических параметров бумажной массы. СПб.: СПб ГТУРП, 2012. 80 с.



18. Копылович М. Н., Радион Е. В., Баев А. К. Распределение различных форм алюминия (III) и меди (II) в растворах и схема процесса гетероядерного гидроксокомплексобразования // Координационная химия. 1995. Т. 21, № 1. С. 66–71.

19. Иванов С. Н. 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. СПб.: Политехника, 2006. 499 с.

### References

1. Gordeyko S. A., Chernaya N. V., Shishakov E. P. Hardening of recycled paper and cardboard, glued in acidic, neutral and slightly alkaline media. *IVUZ. Lesnoy zhurnal* [NHEI. Forest Journal], 2015, no. 5, pp. 165–173 (In Russian).

2. 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).

3. Fleisher V. L., Chernaya N. V. *Modifitsirovannaya kanifol': polucheniye, svoystva i primeneniye: monografiya* [Modified rosin: preparation, properties and application: monograph]. Minsk, BGTU Publ., 2019. 305 p. (In Russian).

4. 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 tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2015, vol. 1, no. 1, pp. 76–90 (In Russian).

5. 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).

6. 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).

7. Zhuravlev P. I. *Kanifol', skipidar i produkty ikh pererabotki* [Rosin, turpentine and products of their processing]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1988. 71 p. (In Russian).

8. Fleisher V. L., Andrukhova M. V., Bogdanovich N. I. New nitrogen-containing rosin resin acid derivatives in paper and cardboard technology. *IV Mezhdunarodnaya nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya, posvyashchennaya pamyati professora V. I. Komarova: materialy konferentsii* [IV International Scientific and Technical Conference, dedicated to the memory of Professor V. I. Komarov: conference materials]. Arkhangel'sk, 2017, pp. 294–297 (In Russian).

9. Chernaya N. V., Fleisher V. L., Shishakov E. P., Andrukhova M. V., Misyurov O. A. The study of the stability of hydrophobicity and strength of experimental industrial batches of paper and cardboard. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya pererabotki rastitel'nogo syr'ya: materialy dokladov Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* [Chemistry and chemical technology of processing of plant raw materials: proceedings of the International scientific and technical conference]. Minsk, 2018, pp. 160–166 (In Russian).

10. Anrukhova M. V., Fleisher V. L., Chernaya N. V. New nitrogen-containing polymer with strengthening and hydrophobizing effect on paper and cardboard. *Vestsi Natsyanal'nay akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Bulletin of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical science series], 2019, vol. 55, no. 1, pp. 99–106 (In Russian).

11. Flyate D. M. *Tekhnologiya bumagi* [Paper technology]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1988. 440 p. (In Russian).

12. Chernaya N. V., Shashok Zh. S., Uss E. P., Dashkevich S. A., Misyurov O. A. Improving the efficiency of sizing of fiber suspensions in neutral and weak alkaline media (review). *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2023, no. 1 (265), pp. 36–54 (In Russian).

13. Chernysheva T. V., Chernaya N. V., Gordeyko S. A., Karpova S. A., Misyurov O. A., Dashkevich S. A. Study of the structure and physico-chemical properties of oxidized resin acids depending on the conditions of the rosin thermal oxidation process. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2021, no. 1 (241), pp. 163–171 (In Russian).

14. Chernaya N. V., Fleisher V. L., Shashok Zh. S. Features of the coagulating and peptizing effect of weakly and strongly basic cationic polyelectrolytes on rosin emulsions. *Vestsi Natsyanal'nay akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Bulletin of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical science series], 2022, vol. 58, no. 3, pp. 302–316 (In Russian).

15. Chernaya N. V., German N. A., Chernysheva T. V., Dashkevich S. A. Features of the structure and properties of sizing complexes during hydrophobization of paper and cardboard with neutral and high-resin rosin emulsions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2022, no. 2 (259), pp. 79–93 (In Russian).

16. Fleisher V. L., Chernaya N. V. Modification of resin acids of rosin to improve the hydrophobic effect on paper and cardboard. *Vestsi Natsyanal'nay akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Bulletin

of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical science series], 2023, vol. 59, no. 3, pp. 257–264 (In Russian).

17. 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).

18. Kopylovich M. N., Radion E. V., Baev A. K. The distribution of various forms of aluminum (III) and copper (II) in solutions and the scheme of the heteronuclear hydroxocomplex formation process. *Koordinatsionnaya khimiya* [Coordination chemistry], 1995, vol. 21, no. 1, pp. 66–71 (In Russian).

19. Ivanov S. N. *Tekhnologiya tselyulozno-bumazhnogo proizvodstva. V 3 tomakh. Tom 2. Proizvodstvo bumagi i kartona* [Technology of pulp and paper production. In 3 vol. Vol. 2. The main types and properties of paper, cardboard, fiber and wood slabs]. St. Petersburg, Politekhnik Publ., 2006. 499 p. (In Russian).

### Информация об авторах

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

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

**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

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

**Никулин Сергей Саввович** – член-корреспондент РАЕ, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности. Воронежский государственный университет инженерных технологий (394036, г. Воронеж, пр-т Революции, 19, Российская Федерация). E-mail: Nikylin\_sergey48@mail.ru

### Information about the authors

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

**Gordeyko Svetlana Aleksandrovna** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sveta\_gordeiko@mail.ru

**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

**Shashok Zhanna Stanislavovna** – DSc (Engineering), 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

**Nikulin Sergey Savvovich** – Corresponding Member of the RAE, DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Technology of Organic Compounds, Polymer Processing and Techno-sphere Safety. Voronezh State University of Engineering Technologies (19, Revolyutsii Ave., 394036, Voronezh, Russian Federation). E-mail: Nikylin\_sergey48@mail.ru

Поступила 26.04.2024

УДК 676.2:544.6.018.47-036.5

**С. А. Дашкевич<sup>1</sup>, С. А. Гордейко<sup>1</sup>, Ж. С. Шашок<sup>1</sup>, Е. П. Усс<sup>1</sup>, Н. С. Никулина<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет<sup>2</sup>Воронежский институт повышения квалификации сотрудников ГПС МЧС России**ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ПРИМЕНЕНИЯ СЛАБООСНОВНЫХ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА КАЧЕСТВО КЛЕЕННЫХ ВИДОВ БУМАГИ И КАРТОНА И УДЕРЖАНИЕ КОМПОНЕНТОВ БУМАЖНЫХ МАСС**

Эффективность использования слабоосновных катионных полиэлектролитов (СКП) зависит от последовательности введения в волокнистые суспензии химических веществ (модифицированного канифольного продукта (МКП), электролита (Э) и СКП) и содержания их в дисперсных системах. Изучены гидрофобность и прочность бумаги и картона в зависимости от трех способов применения СКП: 1) МКП – Э – СКП; 2) МКП – СКП – Э; 3) СКП – МКП – Э. Исследовано влияние СКП на удержание компонентов (волокон и проклеивающих комплексов) бумажных масс. Установлено, что повышению эффективности использования СКП способствует смещение процесса проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Обнаружено, что применение СКП по способам 2 и 3 позволяет получать среднеклееные виды бумаги и картона с высокой прочностью. Перспективным способом использования СКП является способ 1, основанный на дополнительном его участии в новом процессе пептизации. Установлено, что эффективность применения СКП (способ 1) в целлюлозных и макулатурных суспензиях является высокой при соотношении МКП : Э : СКП, равном 1,0 : 0,8 : (0,025–0,030) и 1,0 : 1,2 : (0,030–0,045) соответственно; бумага и картон относятся к категории сильноклееных (имеют высокую гидрофобность и обладают улучшенной прочностью). Получено, что применение СКП по способам 2 и 3 позволяет получать среднеклееные виды бумаги и картона с высокой прочностью.

**Ключевые слова:** коагуляция, пептизация, гетероадагуляция, флокуляция, гидрофобность, прочность, бумага, картон.

**Для цитирования:** Дашкевич С. А., Гордейко С. А., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Никулина Н. С. Влияние способов применения слабоосновных катионных полиэлектролитов на качество клееных видов бумаги и картона и удержание компонентов бумажных масс // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 150–160.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-17.

**S. A. Dashkevich<sup>1</sup>, S. A. Gordeyko<sup>1</sup>, Zh. S. Shashok<sup>1</sup>, E. P. Uss<sup>1</sup>, N. S. Nikulina<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Belarusian State Technological University<sup>2</sup>Voronezh Institute of Advanced Training of Employees GPS EMERCOM of Russia**THE INFLUENCE OF METHODS OF APPLICATION OF WEAKLY BASIC CATIONIC POLYELECTROLYTES ON THE QUALITY OF GLUED TYPES OF PAPER AND CARDBOARD AND RETENTION OF PAPER PULP COMPONENTS**

The efficiency of using weakly basic cationic polyelectrolytes (BCP) depends on the sequence of introduction of chemicals (modified rosin product (MRP), electrolyte (E) and BCP) into fibrous suspensions and their content in dispersed systems. The hydrophobicity and strength of paper and cardboard were studied depending on three ways of using BCP: 1) MRP – E – BCP; 2) MRP – BCP – E; 3) BCP – MRP – E. The effect of BCP on the retention of components (fibers and sizing complexes) of paper masses was studied. It was found that the shift of the sizing process of fibrous suspensions (cellulose and waste paper) from the traditional mode of homocoagulation to a more effective mode of heteroadagulation contributes to an increase in the effectiveness of the use of BCP. It was found that the use of BCP according to methods 2 and 3 allows to obtain medium-glued types of paper and cardboard with high strength. Promising methods of using BCP are method 1, based on its additional participation in the new peptization process. It was found that the effectiveness of BCP (method 1) in cellulose and waste paper suspensions is high with a ratio of MRP : E : BCP equal to 1.0 : 0.8 : (0.025–0.030) and 1.0 : 1.2 : (0.030–0.045) respectively; paper and cardboard belong to the category of highly glued (have high hydrophobicity and they have improved durability). It was found that the use of BCP according to methods 2 and 3 makes it possible to obtain medium glued types of paper and cardboard with high strength.

**Keywords:** coagulation, peptization, heteroadagulation, flocculation, hydrophobicity, strength, paper, cardboard.

**For citation:** Dashkevich S. A., Gordeyko S. A., Shashok Zh. S., Uss E. P., Nikulina N. S. The influence of methods of application of weakly basic cationic polyelectrolytes on the quality of glued types of paper and cardboard and retention of paper pulp components. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 2 (283), pp. 150–160 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-17.

**Введение.** Клееные виды бумаги и картона должны обладать требуемой степенью гидрофобности, а также регламентируемой прочностью и требуемой влапопрочностью. Технология массовых видов бумаги и картона должна дополнительно обеспечивать высокую степень удержания в их структуре присутствующих компонентов (в особенности волокон и проклеивающих комплексов) [1–17].

Существующая технология получения массовых видов бумажной и картонной продукции основана на использовании в волокнистых суспензиях (целлюлозных и макулатурных) функциональных химических веществ, к числу которых относятся модифицированные канифольные продукты (МКП), электролиты (Э) и слабоосновные катионные полиэлектролиты (СКП). Каждое из этих соединений оказывает влияние на характер протекающих процессов коагуляции и флокуляции. Особое значение имеют коллоидно-химические взаимодействия, протекающие между отрицательно заряженными частицами дисперсной фазы МКП и положительно заряженными формами гидроксосоединений алюминия ( $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$  и  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ ), введенными в дисперсную систему с раствором электролита [14]; от них зависит дисперсность проклеивающих комплексов и их электрокинетический потенциал.

Содержание частиц дисперсной фазы МКП в бумажных массах обычно находится в диапазоне 1,0–2,2% от абсолютно сухого волокна (а. с. в.). Соотношение МКП : Э : СКП составляет, как правило, 1,0 : 3,0 : 0,05 и 1,0 : 4,5 : 0,06 для целлюлозных и макулатурных суспензий соответственно. Традиционно используемое количество электролита является, по нашему мнению, избыточным, поскольку проклеивающие комплексы образуются во второй области электролитной коагуляции частиц дисперсной фазы МКП. Их размер достигает 4500–6000 нм. Они не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон. Поэтому протекающий процесс проклейки в режиме гомокоагуляции ухудшает гидрофобность бумаги и картона и приводит к потере первоначальной их прочности и влапопрочности. Присутствующий в бумажных массах СКП в количестве 0,05–0,06% от а. с. в. обеспечивает протекание флокуляционного процесса. Однако СКП способствует дальнейшему повышению размеров проклеивающих комплексов

от 4500–6000 до 5200–7400 нм, что усиливает протекание процесса проклейки волокнистых суспензий в режиме гомокоагуляции.

Следовательно, содержание химических веществ в бумажных массах должно быть таким, чтобы полученные из них клееные виды бумаги и картона обладали не только высокой гидрофобностью, но и необходимыми прочностными и влапопрочными свойствами.

Традиционный способ использования СКП в технологии клееных видов бумаги и картона основан на последовательном введении в волокнистые суспензии МКП, Э и СКП. При этом исходные волокнистые суспензии представляют собой дисперсные системы, в которых дисперсной фазой являются волокна (целлюлозные и макулатурные), а дисперсионной средой – вода. Целлюлозные волокна получают из первичных полуфабрикатов, к числу которых относятся различные виды целлюлозы небеленой и беленой из хвойных и лиственных пород древесины с применением разнообразных способов варки (сульфитных, бисульфитных, моносулфитных, натронных, сульфатных и т. д.). Макулатурные волокна содержатся во вторичных полуфабрикатах; их получают путем переработки разнообразных марок макулатуры белой и сборной.

Особенностью получения клееных видов бумаги и картона является использование целлюлозных и макулатурных волокон [7, 8], которые отличаются проклеивающей способностью, обусловленной разным электрокинетическим потенциалом волокон.

Целлюлозные волокна имеют отрицательный электрокинетический потенциал благодаря присутствующим на их поверхности активным реакционноспособным гидроксильным группам, а макулатурные волокна являются электронейтральными из-за расположения на их поверхности частиц ранее введенных химических веществ. Это влияет на эффективность протекающих процессов проклейки, упрочнения и флокуляции.

Актуальной задачей является улучшение качества клееных видов бумаги и картона при одновременном повышении степени удержания в их структуре волокон и проклеивающих комплексов. Последние образуются при коллоидно-химическом взаимодействии частиц дисперсной фазы МКП с положительно заряженными формами гидроксосоединений алюминия ( $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,

$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$  и  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ , введенными в дисперсную систему с раствором электролита [14]. Соотношение МКП : Э обычно составляет 1 : 3 и 1 : 5 при проклейке целлюлозных и макулатурных суспензий соответственно. Следует отметить, что используемое количество электролита является, на наш взгляд, избыточным, поскольку проклеивающие комплексы образуются во второй области электролитной коагуляции. Они являются электронеутральными и крупнодисперсными, что приводит к протеканию процесса проклейки в режиме гомокоагуляции [5]. Образовавшиеся проклеивающие комплексы не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон.

По существующей технологии, когда на завершающей стадии получения бумажной массы СКП вводят в проклеенную волокнистую суспензию, основным процессом является флокуляция. Поэтому роль СКП заключается, как правило, в повышении степени удержания волокон в структуре бумаги и картона. При этом не учитывается влияние СКП не только на процесс формирования проклеивающих комплексов и характер их распределения на поверхности волокон, но и на качество бумаги и картона, которое характеризуют комплексом показателей – гидрофобностью, прочностью и влагопрочностью.

К перспективным способам повышения эффективности использования СКП относятся, по нашему мнению, способы, основанные на выборе оптимальной очередности введения в дисперсные системы применяемых химических веществ (МКП, Э и СКП), а также на использовании их в минимальных количествах (в особенности электролита). Такие технологические решения позволяют управлять процессами образования проклеивающих комплексов, упрочнения и флокуляции, а также способствуют смещению процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции.

Отсутствие в научной и технической литературе информации о влиянии способов использования СКП на качество клееных видов бумаги и картона (гидрофобность, прочность и влагопрочность) и степень удержания волокон и проклеивающих комплексов обуславливает необходимость проведения исследования и актуальность с научной и практической точек зрения.

**Основная часть.** Цель исследования – изучение влияния способов применения СКП на качество образцов бумаги и картона, проклеенных в двух противоположных режимах гомокоагуляции и гетероадагуляции, и удержание компонентов бумажных масс.

Предметы исследования – процессы проклейки, упрочнения и флокуляции, протекающие в дисперсных системах в зависимости от способов

введения СКП в технологии клееных видов бумаги и картона.

Объекты исследования – бумажные массы, отличающиеся последовательностью введения в волокнистые суспензии химических веществ (МКП, Э и СКП), и полученные из них образцы бумаги и картона.

Для исследования выбраны:

1) целлюлоза по ГОСТ 14940–96 «Целлюлоза сульфатная беленая из лиственной древесины (осиновая). Технические условия», макулатура по ГОСТ 10700–97 «Макулатура бумажная и картонная. Технические условия» и полученные на их основе 1%-ные волокнистые суспензии со степенью помола 40°ШР;

2) МКП [3], содержащий 50% сухих веществ, и полученная на его основе высокосмоляная 2%-ная канифольная эмульсия;

3) электролит (сульфат алюминия в соответствии с ГОСТ 12966–85 «Алюминия сульфат технический очищенный. Технические условия»); 10%-ный раствор содержал положительно заряженные формы гидроксо соединений алюминия [14]:  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  (85%),  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$  (10%) и  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$  (5%);

4) СКП, представляющий собой полиамид-полиаминэпихлоргидриновую смолу согласно ТУ РБ 300041455.021-2001 «Смола полиамидная Водамин-115: каталожный лист продукции»; рабочая концентрация составляла 0,1%.

В отобранные пробы 1%-ных волокнистых суспензий (40°ШР, 250 см<sup>3</sup>) последовательно вводили исследуемые химические вещества следующим образом:

- способ 1: МКП – Э – СКП;
- способ 2: МКП – СКП – Э;
- способ 3: СКП – МКП – Э.

Для проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) использовали одинаковое количество 2%-ных канифольных эмульсий, полученных на основе МКП.

Содержание МКП ( $R_1$ ) в дисперсных системах являлось постоянным и составляло 1,0% от а. с. в.

Содержание электролита ( $R_2$ ) в дисперсных системах обеспечивало образование проклеивающих комплексов не во второй области электролитной коагуляции МКП (существующая технология), а в первой области (разработанная технология). Однако для целлюлозных и макулатурных суспензий соотношение МКП : Э было разным и составляло 1,0 : 0,8 и 1,0 : 1,2 соответственно.

Содержание СКП ( $R_3$ ) увеличивали от 0,005 до 0,060% от а. с. в.

Способы применения СКП отличались последовательностью введения в волокнистые суспензии химических веществ (МКП, Э и СКП). Их содержание в целлюлозных и макулатурных дисперсных системах являлось одинаковым.

Полученные бумажные массы представляли собой дисперсные системы, содержащие целлюлозные и макулатурные волокна (включая волокнистую мелочь) и проклеивающие комплексы. Образованию последних способствовали коллоидно-химические взаимодействия [5], протекающие между отрицательно заряженными частицами дисперсной фазы МКП (имели исходный размер 170–200 нм и отрицательный электрокинетический потенциал –25 мВ) и положительно заряженными формами гидроксосоединений алюминия [14].

Приготовленные дисперсные системы использовали для изготовления на листоотливном аппарате Rapid-Ketten образцов бумаги ( $80 \text{ г/м}^2$ ) и элементарных слоев картона ( $80 \text{ г/м}^2$ ) в соответствии с прилагаемой к нему инструкцией.

Образцами сравнения являлись дисперсные системы и изготовленные из них образцы бумаги ( $80 \text{ г/м}^2$ ) и элементарные слои картона ( $80 \text{ г/м}^2$ ), полученные по существующей технологии. Для этого в волокнистые суспензии (целлюлозные и макулатурные) вводили химические вещества в количестве  $R_i$ , % от а. с. в., в следующей последовательности: МКП ( $R_1 = 1,0$ ) – электролит ( $R_2 = 3,0$  для целлюлозных суспензий и  $R_2 = 4,5$  для макулатурных суспензий) – СКП ( $R_3 = 0,05$ ).

Отличие разработанных дисперсных систем, полученных по способам 1–3, от известных (способ 1) состояло в изменении соотношения МКП : Э, что позволило осуществлять процесс проклейки в двух противоположных режимах:

1) гетероадагуляция (разработанный способ) – соотношение МКП : Э составляло 1,0 : 0,8 и 1,0 : 1,2 для целлюлозных и макулатурных суспензий соответственно; при этом содержание СКП ( $R_3$ ) в дисперсных системах увеличивали от 0,01 до 0,06% от а. с. в.;

2) гомокоагуляция (существующий способ) – соотношение МКП : Э составляло 1,0 : 3,0 и 1,0 : 4,5 для целлюлозных и макулатурных суспензий соответственно; при этом содержание СКП было постоянным и составляло  $R_3 = 0,05\%$  от а. с. в. для целлюлозных суспензий и  $R_3 = 0,06\%$  от а. с. в. для макулатурных суспензий.

Образцами сравнения являлись дисперсные системы, не содержащие СКП ( $R_3 = 0$ ), а также дисперсные системы, полученные по существующей технологии ( $R_3 = 0,05\%$  от а. с. в. для целлюлозных суспензий и  $R_3 = 0,06\%$  от а. с. в. для макулатурных суспензий). В волокнистые суспензии (целлюлозные и макулатурные) последовательно вводили сначала полученную на основе МКП 2%-ную канифольную эмульсию в количестве  $R_1 = 1,0\%$  от а. с. в. и 10%-ный раствор электролита в количестве  $R_2 = 3,0\%$  от а. с. в. для целлюлозных суспензий и  $R_2 = 4,5\%$  от а. с. в. для макулатурных суспензий, а затем СКП ( $R_3$ ).

Качество образцов бумаги и элементарных слоев картона характеризовали гидрофобностью

и прочностью. Удержание компонентов бумажных масс определяли для волокон и проклеивающих комплексов.

Гидрофобность образцов бумаги и элементарных слоев картона характеризовали впитываемостью при одностороннем смачивании  $V$ ,  $\text{г/м}^2$ , и степенью проклейки по штриховому методу СП, мм. Значения  $V$  и СП находили по ГОСТ 12905–97 «Бумага и картон. Метод определения поверхностной впитываемости воды при одностороннем смачивании (метод Кобба)» и ГОСТ 8049–62 «Бумага. Штриховой метод определения степени проклейки» соответственно.

Прочность образцов бумаги и элементарных слоев картона оценивали по разрывной длине РД, м, и влагопрочности  $V_{\text{вл}}$ , %, которые определяли по ГОСТ ИСО 1924-1–96 «Бумага и картон. Определение прочности при растяжении. Часть 1. Метод нагружения с постоянной скоростью» и ГОСТ 13525.7–68 «Бумага и картон. Методы определения влагопрочности» соответственно.

Степень удержания волокон  $SУ_{\text{в}}$ , %, и проклеивающих комплексов  $SУ_{\text{пк}}$ , %, устанавливали по стандартным методикам.

Получено, что образцы сравнения, изготовленные по существующей технологии ( $R_1 = 1,0\%$  от а. с. в. и  $R_2 = 3,0\%$  от а. с. в. для целлюлозных суспензий и  $R_2 = 4,5\%$  от а. с. в. для макулатурных суспензий), имели следующие свойства:

– без применения СКП ( $R_3 = 0$ ):

$V = 16 \text{ г/м}^2$ , СП = 1,8 мм, РД = 4500 м,  $V_{\text{вл}} = 3\%$ ,  $SУ_{\text{в}} = 94\%$  и  $SУ_{\text{пк}} = 69,8\%$ ;

– с использованием СКП ( $R_3 = 0,05\%$  от а. с. в. для целлюлозных суспензий и  $R_3 = 0,06\%$  от а. с. в. для макулатурных суспензий):

а) для целлюлозных образцов бумаги:

$V = (20 \pm 2) \text{ г/м}^2$ , СП =  $(1,6 \pm 0,2) \text{ мм}$ , РД =  $(4500 \pm 100) \text{ м}$ ,  $V_{\text{вл}} = (5 \pm 1)\%$ ,  $SУ_{\text{в}} = (96,5 \pm 0,5)\%$  и  $SУ_{\text{пк}} = (73,0 \pm 0,6)\%$ ;

б) для макулатурных образцов бумаги:

$V = (25 \pm 2) \text{ г/м}^2$ , СП =  $(1,4 \pm 0,2) \text{ мм}$ , РД =  $(2600 \pm 100) \text{ м}$ ,  $V_{\text{вл}} = (4 \pm 1)\%$ ,  $SУ_{\text{в}} = (95,5 \pm 0,3)\%$  и  $SУ_{\text{пк}} = (72,0 \pm 0,4)\%$ .

На рис. 1–3 представлены зависимости влияния способов применения СКП в дисперсных системах на качество образцов бумаги (элементарных слоев картона) и удержание в их структуре компонентов бумажных масс (волокон и проклеивающих комплексов). Приведенные результаты исследования относились к образцам, для получения которых использовали первичный волокнистый полуфабрикат – целлюлозу. Аналогичные зависимости получены для вторичного волокнистого полуфабриката – макулатуры. При этом СКП вводили в дисперсные системы по трем способам:

1) способ 1 (кривая 1): МКП – Э – СКП;

2) способ 2 (кривая 2): МКП – СКП – Э;

3) способ 3 (кривая 3): СКП – МКП – Э.

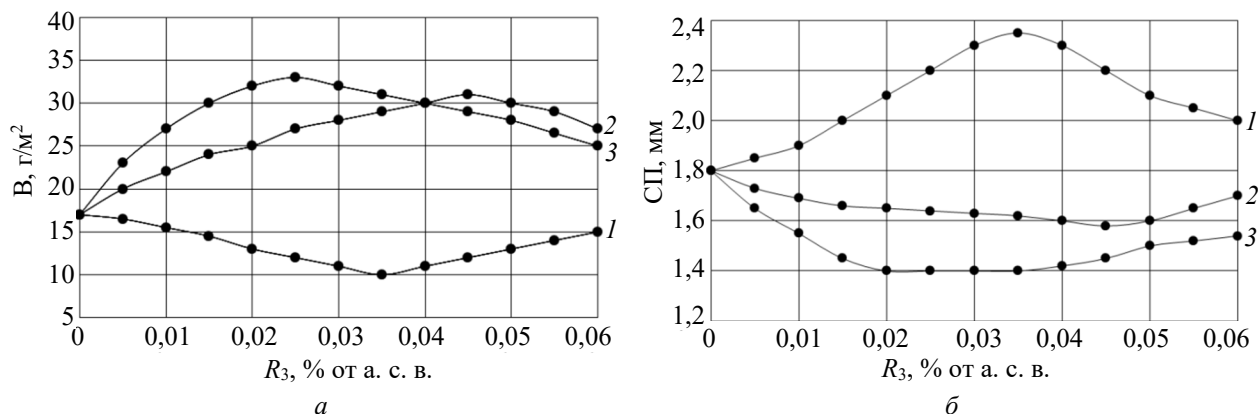


Рис. 1. Влияние способов применения СКП на гидрофобность образцов бумаги:  
*a* – впитываемость при одностороннем смачивании;  
*б* – степень проклейки по штриховому методу

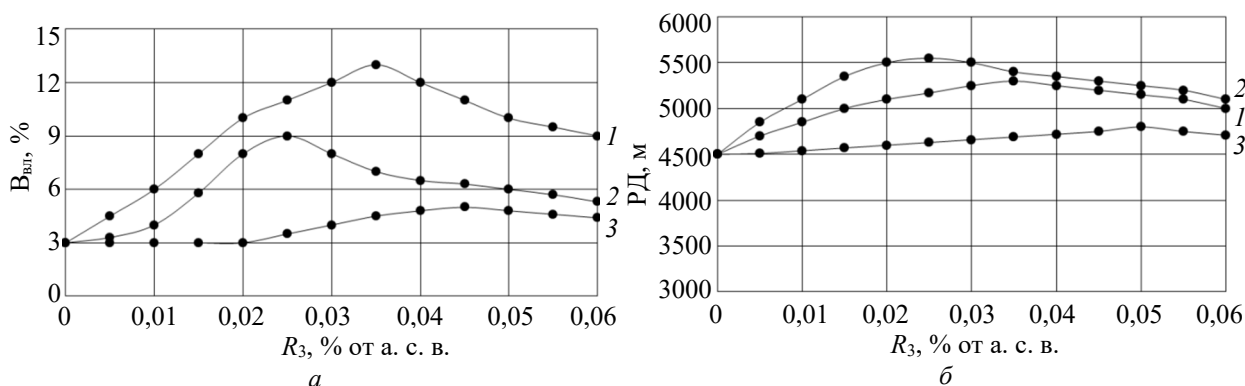


Рис. 2. Влияние способов введения СКП на прочность образцов бумаги:  
*a* – влагонепрочность; *б* – разрывная длина

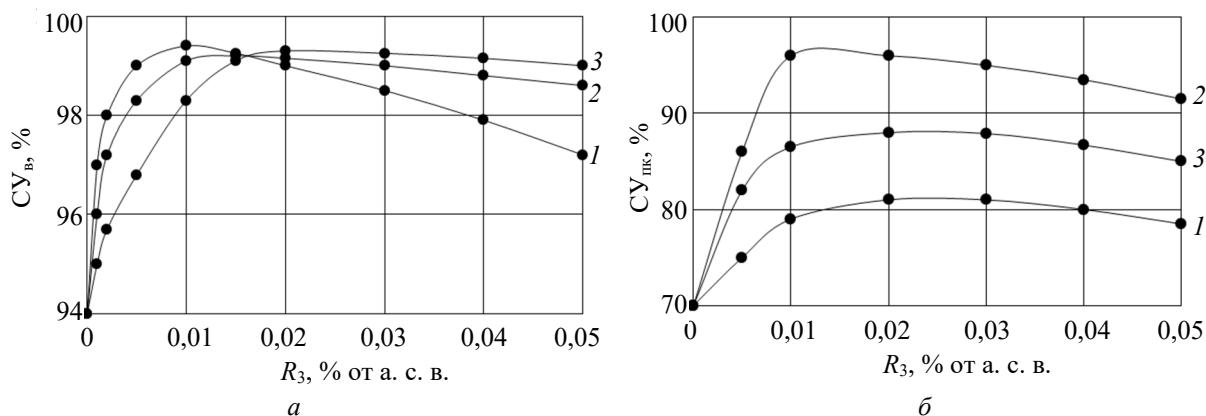


Рис. 3. Влияние способов добавления СКП на степень удержания компонентов бумажных масс:  
*a* – степень удержания волокон; *б* – степень удержания проклеивающих комплексов

Получено, что качество ( $V$ ,  $СП$ ,  $РД$ ,  $V_{вл}$ ) образцов бумаги и элементарных слоев картона, изготовленных из первичных волокнистых полуфабрикатов (рис. 1 и 2) в присутствии СКП по разработанным способам 1–3, на 10–20% превосходило аналогичные показатели по сравнению с макулатурными образцами. Установленные зависимости для целлюлозных и макулатурных образцов являлись идентичными. Отличие состояло в числовых значениях  $V$ ,  $СП$ ,  $РД$  и  $V_{вл}$ . При этом

зависимости влияния способов применения СКП на  $СУ_{в}$  и  $СУ_{пк}$  для целлюлозных макулатурных образцов, представленных на рис. 3, также являются идентичными. Выявлено, что степень удержания компонентов бумажных масс ( $СУ_{в}$  и  $СУ_{пк}$ ) улучшается на 5–8% при замене макулатурных волокон на целлюлозные.

Установлено (рис. 1, *a*), что для целлюлозосодержащих образцов, полученных по способам 1–3, впитываемость при одностороннем смачивании

находилась в диапазоне 10–33 г/м<sup>2</sup>, а для макулатурных образцов – в пределах 16–41 г/м<sup>2</sup>. При этом степень проклейки по штриховому методу (рис. 1, б) для целлюлозосодержащих образцов составляла 1,4–2,4 мм, а для макулатурных образцов – 0,8–2,2 мм.

Получено (рис. 2, б), что разрывная длина исследуемых образцов бумаги (элементарных слоев картона), полученных по разработанному способам 1–3, находилась в пределах 4580–5500 м при использовании целлюлозных суспензий и в диапазоне 2600–3700 м для макулатурных суспензий. При этом СКП способствовал повышению влагонепроницаемости (рис. 2, а) от 3 до 6–11% (в 2,0–3,7 раза). Заметное улучшение разрывной длины и влагонепроницаемости соответствовало предпочтительному содержанию СКП в дисперсных системах. Положительный эффект усиливался в зависимости от способов применения СКП.

Ниже представлены результаты исследования по влиянию разработанных способов использования СКП на качество образцов бумаги (элементарных слоев картона) и удержание компонентов (волокна и проклеивающих комплексов), присутствующих в проклеенных бумажных массах.

**Применение СКП по способу 1** основано на последовательном введении в волокнистые суспензии МКП, Э и СКП. Результаты исследования представлены на рис. 1–3 (кривые 1). Они свидетельствуют о том, что гидрофобность образцов бумаги и элементарных слоев картона, изготовленных из целлюлозных (рис. 1) и макулатурных суспензий, является высокой, поскольку  $10 \leq B \leq 30$  г/м<sup>2</sup> (рис. 1, а) и  $2,2 \leq СП \leq 2,4$  мм (рис. 1, б). Этот положительный эффект достигается при содержании в бумажных массах СКП в количестве  $0,025 \leq R_3 \leq 0,045\%$  от а. с. в. В этом случае в дисперсных системах идут процессы коагуляции в первой области (новый процесс), пептизации (новый процесс) и флокуляции. При этом СКП участвует не только в дезагрегировании (пептизации) проклеивающих комплексов, образовавшихся в первой области электролитной коагуляции МКП и имеющих размер 1500–2500 нм, но и в процессе флокуляции.

При соотношении МКП : Э, равном 1,0 : 0,8 и 1,0 : 1,2 для целлюлозных и макулатурных суспензий соответственно, коагуляционный процесс проходил не во второй области (по существующему способу МКП : Э = 1,0 : (3,0–4,5)), а в первой (разработанный способ).

Процесс пептизации, протекающий в присутствии СКП, способствовал образованию новых проклеивающих комплексов в виде пептизированных частиц. Последние являлись не только мелкодисперсными (имели размер 170–200 нм, сопоставимый с размером частиц дисперсной фазы в исходных МКП), но и положительно

заряженными (электрокинетический потенциал находился в диапазоне от +35 до +50 мВ). Такие частицы равномерно распределялись монослоем и прочно фиксировались на поверхности волокна, что свидетельствовало о протекании процесса проклейки волокнистых суспензий в режиме гетероадагуляции. Это можно объяснить протеканием двух новых процессов:

– коагуляция в первой области за счет снижения соотношения МКП : Э от 1,0 : (3,0–4,5) до 1,0 : (0,8–1,2);

– пептизация коагулятов.

Разработанная технология применения СКП по способу 1 позволила сместить процесс проклейки волокнистых суспензий из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции.

Обнаруженный положительный эффект по улучшению гидрофобности бумаги и элементарных слоев картона при использовании СКП в количестве  $0,025 \leq R_3 \leq 0,045\%$  от а. с. в. по разработанному способу 1 (МКП – Э – СКП), как видно из рис. 1, можно объяснить снижением соотношения МКП : Э в целлюлозных суспензиях от 1,0 : 3,0 до 1,0 : 0,8 и в макулатурных суспензиях от 1,0 : 4,5 до 1,0 : 1,2.

Установлено, что процесс коагуляции происходил в обнаруженной нами первой области (новый процесс по разработанному способу), а не во второй (существующий способ). В первой области осуществлялось формирование пептизирующихся коагулятов, имеющих размер 1500–2500 нм, в то время как во второй области образовывались крупнодисперсные коагуляты, имеющие размер 4500–6000 нм и не способные к пептизации (деагрегированию).

Поэтому последующее добавление в разработанную дисперсную систему СКП в количестве  $0,025 \leq R_3 \leq 0,045\%$  от а. с. в. обеспечивало сначала протекание нового процесса пептизации, а затем – флокуляции.

Обнаружены следующие достоинства разработанного способа 1 (МКП – Э – СКП), позволившие в совокупности улучшить качество бумаги (картона) и повысить удержание компонентов бумажных масс. Они заключались в последовательном осуществлении следующих основных процессов:

1) *электролитная коагуляция в первой области (новый процесс)* – происходило образование коагулятов, способных к пептизации (деагрегированию); этому способствовало уменьшение размеров коагулятов от 4500–6000 до 1500–2500 нм за счет снижения содержания электролита в дисперсных системах и уменьшения соотношения МКП : Э в целлюлозных суспензиях от 1,0 : 3,0 до 1,0 : 0,8 и в макулатурных суспензиях от 1,0 : 4,5 до 1,0 : 1,2;



2) *пептизация (новый процесс)* – отмечалось дезагрегирование коагулятов, имеющих размер 1500–2500 нм, и осуществлялось формирование новых проклеивающих комплексов в виде мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц, способных равномерно распределяться монослоем и прочно фиксироваться на поверхности волокон (целлюлозных – отрицательно заряженных; макулатурных – электронейтральных); электростатическое взаимодействие волокон и пептизированных частиц способствовало осуществлению процесса проклейки в режиме гетероадагуляции;

3) *флокуляция* – наблюдалось формирование флокул из волокон, проклеенных в режиме гетероадагуляции, за счет приближения волокнистой мелочи к волокнам крупных и средних размеров; этот эффект проявлялся на последующих традиционных стадиях формирования структуры бумаги и картона, когда происходило сначала обезвоживание 1%-ной бумажной массы до сухости 20–24%, а затем – прессование образцов (до сухости 40–42%) и их сушка (до влажности 5–7%);

4) *формирование на поверхности волокон равномерной тонкой гидрофобной пленки* – осуществлялось на стадии термообработки образцов бумаги и элементарных слоев картона при температуре 110–120°C; такая образовавшаяся пленка способствовала повышению гидрофобности бумаги и элементарных слоев картона, о чем свидетельствовало, как видно из рис. 1, снижение В от 18–24 до 10–12 г/м<sup>2</sup> (в 1,8–2,0 раза) и повышение СП от 1,4–1,8 до 2,2–2,4 мм (в 1,3–1,6 раза); при этом по сравнению с существующим способом применения СКП происходило улучшение (на 10–20%) прочности образцов бумаги в сухом (РД) и во влажном (В<sub>вл</sub>) состояниях.

Одной из основных причин увеличения прочности образцов бумаги (элементарных слоев картона) является сближение волокон, на поверхности которых находилась равномерная тонкая гидрофобная пленка (разработанная технология) вместо неравномерной «толстой» пленки (существующая технология). Она не препятствовала образованию межволоконных связей в структуре бумаги и картона, что в целом способствовало максимальному сохранению их первоначальной прочности. Подтверждением этого положительного эффекта являлось повышение прочности разработанных образцов по сравнению с образцами, полученными по существующей технологии: разрывная длина (рис. 2, б) увеличивалась на 10–11% (от 4500–4700 до 5000–5200 м) и влапрочность (рис. 2, а) возрастала в 1,3–1,4 раза (от 7–8 до 8–9%).

Установлено, что смещение процесса проклейки из режима гомокоагуляции в режим гетероадагуляции способствовало повышению степени удержания проклеивающих комплексов (СУ<sub>пк</sub>)

в структуре образцов бумаги (элементарных слоев картона). Из рис. 3, б (кривая 1) видно увеличение СУ<sub>пк</sub> от 77,0–78,3 до 80,0–82,3%. Это, на наш взгляд, являлось дополнительной причиной повышения гидрофобности бумаги и элементарных слоев картона. Следствием этого послужило снижение впитываемости при одностороннем смачивании В (рис. 1, а, кривая 1) в 1,8–2,0 раза (от 18–24 до 10–12 г/м<sup>2</sup>) и повышение степени проклейки по штриховому методу СП (рис. 1, б) в 1,3–1,6 раза (от 1,4–1,8 до 2,2–2,4 мм).

Применение СКП по способу 1 обеспечивало протекание процесса флокуляции, что способствовало повышению степени удержания волокон (рис. 3, а) в структуре образцов бумаги (элементарных слоев картона) от 95,5–96,5 до 97,6–98,9%. Это свидетельствовало о сокращении безвозвратных потерь волокон (в особенности волокнистой мелочи), удаляемых с регистровой водой на стадии обезвоживания проклеенной бумажной массы.

Решение этой актуальной проблемы применительно к производственным условиям способствует снижению загрязненности оборотных и сточных вод бумажных и картонных фабрик и повышению экологической безопасности действующих производств.

Разработанный способ 1 получения клееных видов бумаги и картона с использованием СКП является ресурсосберегающим. Об этом свидетельствует уменьшение содержания в бумажных массах электролита (в 3,7–3,8 раза) и СКП (в 1,3–1,4 раза). При этом сократились безвозвратные потери волокон и проклеивающих комплексов за счет повышения удержания их в бумажных массах.

Установлено, что рекомендуемые соотношения МКП : Э : СКП составляли соответственно 1,0 : 0,8 : (0,025–0,030) и 1,0 : 1,2 : (0,030–0,045) для целлюлозных и макулатурных суспензий.

Применение СКП по существующему способу отличается от разработанного способа 1 соотношением используемых химических веществ. Они являлись, по нашему мнению, избыточными. Это относилось не только к электролиту, но и к СКП. Существующие соотношения МКП : Э : СКП составляли для целлюлозных суспензий 1,0 : 3,0 : (0,050–0,060) и для макулатурных суспензий 1,0 : 4,5 : (0,050–0,060).

Отличие разработанного способа 1 от существующего состояло в протекании двух новых процессов, основанных на обеспечении сначала коагуляционного процесса не во второй, а в первой области, а затем – пептизации (деагрегировании) коагулятов в присутствии СКП. Полученные новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц обеспечивали протекание процесса проклейки волокнистых суспензий

(целлюлозных и макулатурных) в эффективном режиме гетероадагуляции вместо традиционного режима гомокоагуляции. Сущность этого режима заключалась в том, что проклеивающие комплексы, имеющие размер 170–200 нм и электростатический потенциал в диапазоне от +35 до +50 мВ, равномерно распределялись монослоем и прочно фиксировались на поверхности волокон за счет электростатического взаимодействия.

Следовательно, применение СКП по разработанному способу 1 (МКП – Э – СКП), с одной стороны, обеспечивало по сравнению с существующим улучшение качества (гидрофобности (В и СП), прочности (РД) и влагонепроницаемости ( $V_{\text{вл}}$ )) клееных видов бумаги и картона и, с другой стороны, способствовало повышению удержания в их структуре не только волокон, но и проклеивающих комплексов. Установлено, что впитываемость при одностороннем смачивании (В) уменьшилась в 1,8–2,0 раза, степень проклейки по штриховому методу (СП) возросла в 1,3–1,6 раза, разрывная длина (РД) увеличилась на 10–11% и влагонепроницаемость ( $V_{\text{вл}}$ ) повысилась в 1,3–1,4 раза. При этом степень удержания волокон и проклеивающих комплексов заметно увеличилась и достигла высоких значений, равных 97,6–98,9 и 80,0–82,3% соответственно. Технология применения СКП относится к ресурсосберегающим благодаря уменьшению содержания в бумажных массах электролита и СКП в 3,7–3,8 и 1,3–1,4 раза соответственно. Достоинством способа 1 является повышение эффективности использования СКП в технологии сильноклееных видов бумаги и картона с улучшенной прочностью.

**Применение СКП по способу 2** основывалось на последовательном введении в волокнистые суспензии МКП, СКП и Э. Содержание МКП в дисперсных системах было постоянным и, как в способе 1, составляло 1,0% от а. с. в. Содержание СКП увеличивали от 0,005 до 0,060% от а. с. в. Содержание электролита, как и в способе 1, было постоянным. Для целлюлозных и макулатурных суспензий соотношение МКП : Э составляло 1,0 : 0,8 и 1,0 : 1,2 соответственно.

Основными протекающими процессами являлись флокуляция и коагуляция. Процесс пептизации отсутствовал.

Из рис. 1 (кривые 2) видно, что присутствие в бумажных массах СКП ухудшает гидрофобность образцов бумаги и элементарных слоев картона. Об этом свидетельствуют повышение В (рис. 1, а) от исходных 13–15 г/м<sup>2</sup> при  $R_3 = 0$  до 28–31 г/м<sup>2</sup> при  $0,035 \leq R_3 \leq 0,055\%$  от а. с. в. и снижение СП (рис. 1, б) от 1,8 до 1,5–1,6 мм.

Одной из основных причин ухудшения гидрофобности (повышение В и снижение СП) являлось, по нашему мнению, протекание сначала процесса флокуляции, а затем коагуляции.

Поэтому часть непроклеенных (исходных) волокон оказалась вовлеченными во внутреннюю структуру флокул, а другая часть волокон, находящаяся на поверхности флокул, оказалась «перенасыщенной» проклеивающими комплексами. Последние, как и в способе 1, формировались в первой области электролитной коагуляции МКП. Они обладали способностью к пептизации (деагрегированию). Однако процесс пептизации не протекал из-за отсутствия пептизирующих ионов.

Прочность образцов бумаги и элементарных слоев картона, как видно из рис. 2 (кривые 2), сначала увеличивается (РД (рис. 2, б) от 4500 до 5500 м;  $V_{\text{вл}}$  (рис. 2, а) от 3 до 11%) за счет повышения содержания в дисперсных системах СКП от 0,005 до 0,025% от а. с. в., а затем уменьшается (РД (рис. 2, б) от 5500 до 5050 м;  $V_{\text{вл}}$  (рис. 2, а) от 11 до 4%) из-за продолжающегося процесса флокуляции. Этому способствует дальнейшее повышение содержания СКП в дисперсных системах (целлюлозных и макулатурных) от 0,025 до 0,060% от а. с. в.

Удержание компонентов бумажных масс, как видно из рис. 3, являлось достаточно высоким в тех случаях, когда в дисперсных системах (целлюлозных и макулатурных) присутствовал СКП в количестве  $0,015 \leq R_3 \leq 0,025\%$  от а. с. в. Степени удержания волокон  $СУ_{\text{в}}$  (рис. 3, а) и проклеивающих комплексов  $СУ_{\text{пк}}$  (рис. 3, б) достигали 93,0–93,5 и 89,0–93,5% соответственно. Получено, что снижение или повышение  $R_3$  сопровождалось ухудшением удержания компонентов бумажных масс в структуре бумаги и элементарных слоев картона. Одной из основных причин послужило, по нашему мнению, преобладание процесса флокуляции над процессом электролитной коагуляции.

Следовательно, использование СКП по способу 2 (МКП – СКП – Э) является эффективным в технологии среднеклееных видов бумаги и картона, к прочности которых предъявляются высокие требования.

**Применение СКП по способу 3** основывалось на последовательном введении в волокнистые суспензии (целлюлозные и макулатурные) СКП, МКП, Э. Содержание каждого из химических веществ в дисперсных системах соответствовало содержанию  $R_1$ – $R_3$  при использовании СКП по способам 1 и 2. Отличие состояло в очередности введения каждого исследуемого химического вещества в волокнистые суспензии. Последние изготавливали из первичных (целлюлозы) и вторичных (макулатуры) волокнистых полуфабрикатов.

Гидрофобность образцов бумаги и элементарных слоев картона, как видно из рис. 1 (кривые 3), зависит от содержания СКП в дисперсных системах. Характер изменения впитываемости

при одностороннем смачивании В (рис. 1, а) и степени проклейки по штриховому методу СП (рис. 1, б) при использовании СКП по способу 3 является идентичным способу 2. Отличие состоит в незначительном снижении содержания СКП ( $R_3$ ) в проклеенных волокнистых суспензиях.

Установлено, что при содержании СКП в дисперсных системах в количестве  $0,020 \leq R_3 \leq 0,035\%$  от а. с. в. достигались значения  $30 < B \leq 33 \text{ г/м}^2$  и  $1,6 \leq \text{СП} \leq 1,7 \text{ мм}$ , что свидетельствует о получении образцов, относящихся к категории среднеклееных.

Прочность образцов бумаги и элементарных слоев картона, полученных по способу 3, как видно из рис. 2 (кривые 3), незначительно уступала прочности аналогичных образцов, полученных по способу 2. Установлено, что при содержании в дисперсных системах СКП в количестве  $0,020 \leq R_3 \leq 0,035\%$  от а. с. в. разрывная длина (рис. 2, б) находилась в диапазоне  $4800 \leq \text{РД} \leq 4950 \text{ м}$ , а влагопрочность (рис. 2, а) – в пределах  $5 \leq V_{\text{вл}} \leq 6\%$ .

Незначительное улучшение качества образцов бумаги и элементарных слоев картона можно объяснить тем, что протекающие процессы коагуляции и флокуляции не позволяли обеспечить получение мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц. Для протекания процесса пептизации в дисперсных системах отсутствовали необходимые ионы-пептизаторы. При этом процесс флокуляции являлся доминирующим.

Отмеченные причины объясняют незначительное снижение гидрофобности и прочности у образцов бумаги и элементарных слоев картона, полученных по способу 3, по сравнению с образцами, полученными способом 2.

Высокое удержание компонентов в бумажных массах, как видно из рис. 3, позволило рассматривать применение СКП по способу 3 при использовании в технологии клееных видов бумаги и картона вторичных волокнистых полуфабрикатов (различных марок макулатуры).

Следовательно, применение СКП по способу 3 (СКП – МКП – Э) представляет практический интерес для технологии среднеклееных видов бумаги и картона, изготовленных преимущественно из вторичных волокнистых полуфабрикатов и для которых прочность не регламентируется.

Сопоставительный анализ результатов исследования, представленных на рис. 1–3 и демонстрирующих влияние способов использования СКП на качество бумаги и картона и удержание компонентов бумажных масс, позволил сделать следующие важные выводы:

– гидрофобность бумаги и картона может быть высокой ( $B \leq 30 \text{ г/м}^2$ ), средней ( $30 < B \leq 50 \text{ г/м}^2$ ), низкой ( $50 < B \leq 70 \text{ г/м}^2$ ) или отсутствовать ( $70 < B \leq 120 \text{ г/м}^2$ );

– для некоторых видов бумаги (например, чертежной, рисовальной, тетрадной, документной и др.) дополнительно измеряют степень проклейки по штриховому методу (СП, мм), которая дополняет впитываемость при одностороннем смачивании (В);

– степень гидрофобности бумаги (картона) характеризует ее сортность и определяет область ее применения;

– полученные значения РД и  $V_{\text{вл}}$  дополняют известную классификацию бумаги и картона по четырем основным категориям гидрофобности (В и СП) и прочности:

- 1) сильноклееные с улучшенной прочностью:  
 $B \leq 30 \text{ г/м}^2$ ,  $2,2 \leq \text{СП} \leq 2,4 \text{ мм}$ ,  $5000 \leq \text{РД} \leq 5200 \text{ м}$  и  $8 \leq V_{\text{вл}} \leq 9\%$ ;
- 2) среднеклееные с высокой прочностью:  
 $30 < B \leq 50 \text{ г/м}^2$ ,  $1,4 \leq \text{СП} < 2,2 \text{ мм}$ ,  $5400 \leq \text{РД} \leq 5500 \text{ м}$  и  $10 \leq V_{\text{вл}} \leq 11\%$ ;
- 3) слабоклееные:  
 $50 < B \leq 70 \text{ г/м}^2$  и  $0,6 \leq \text{СП} < 1,4 \text{ мм}$ ;
- 4) неклееные:  
 $70 < B \leq 120 \text{ г/м}^2$  и  $0,1 \leq \text{СП} < 0,6 \text{ м}$ .

**Заключение.** Результаты исследования позволили сделать два основных вывода.

Во-первых, эффективность использования слабоосновных катионных полиэлектролитов в технологии клееных видов бумаги и картона зависит от последовательности введения в волокнистые суспензии химических веществ (МКП, Э и СКП) и содержания их в дисперсных системах. Изучено три способа применения СКП (МКП – Э – СКП; МКП – СКП – Э; СКП – МКП – Э). Исследовано их влияние на гидрофобность и прочность бумаги и картона, а также на удержание компонентов (волокон и проклеивающих комплексов) бумажных масс. Установлено, что повышению эффективности использования СКП способствует смещение процесса проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции.

Во-вторых, к перспективным способам применения СКП относится способ 1, основанный на дополнительном его участии в новом процессе пептизации. Обнаружено, что эффективность применения СКП является высокой при использовании способа 1, при котором соотношение МКП : Э : СКП составляет  $1,0 : 0,8 : (0,025–0,030)$  и  $1,0 : 1,2 : (0,030–0,045)$  для целлюлозных и макулатурных суспензий соответственно; бумага и картон относятся к категории сильноклееных (имеют высокую гидрофобность:  $B \leq 30 \text{ г/м}^2$  и  $2,2 \leq \text{СП} \leq 2,4 \text{ мм}$ ) и обладают улучшенной прочностью ( $5000 \leq \text{РД} \leq 5200 \text{ м}$  и  $8 \leq V_{\text{вл}} \leq 9\%$ ). Получено, что применение СКП по способам 2 и 3 позволяет получать среднеклееные виды бумаги и картона с высокой прочностью.

## Список литературы

1. Фляте Д. М. Технология бумаги. М.: Лесная пром-сть, 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: монография. Минск: БГТУ, 2009. 394 с.
4. Гордейко С. А., Черная Н. В., Шишаков Е. П. Упрочнение макулатурных видов бумаги и картона, проклеенных в кислой, нейтральной и слабощелочной средах // ИВУЗ. Лесной журнал. 2015. № 5. С. 165–173.
5. 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.
6. Иванов С. Н. 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. СПб.: Политехника, 2006. 499 с.
7. Шабиев Р. О., Смолин А. С. Анализ электрокинетических параметров бумажной массы. СПб.: СПб ГТУРП, 2012. 80 с.
8. Кожевников С. Ю., Ковернинский И. Н. Межволоконные электростатические связи в бумаге // Химия растительного сырья. 2012. № 3. С. 197–202.
9. 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.
10. Kotitschke G. “Triple star” – The State of the Art and Most Efficient Production Line in the World for Woodfree Cjfted Papers. New York: Voith, 2002. 186 p.
11. Loretzen A., Wetter N. Paper Testing and Process Optimization. Stockholm: L & Handbook, 2000. 218 p.
12. Eklund G. Die Vorgänge unter dem Schaber beim Glattachaber-Streichen // Wochenblatt für Papierfabrikation. 1978. No. 18. S. 709–714.
13. Zholnerovich N. V., Nicolaychik I. V., Chernaya N. V. Influence of urea-formaldehyde oligomer composition on technical paper properties // Proceedings of BSTU. 2014. No. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology. P. 125–127.
14. Копылович 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.
15. Хованский В. В., Дубовый В. К., Кейзер П. М. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона. СПб.: СПб ГТУРП, 2013. 151 с.
16. Химия бумаги: исследование действия упрочняющих и обезвоживающих добавок / Р. О. Шабиев [и др.] // Химия растительного сырья. 2014. № 4. С. 263–270.
17. Ресурсосберегающая технология высококачественных видов бумаги и картона из вторичных волокнистых полуфабрикатов / Н. В. Черная [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 1 (277). С. 36–42.

## 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. Gordeyko S. A., Chernaya N. V., Shishakov E. P. Hardening of recycled paper and cardboard, glued in acidic, neutral and slightly alkaline media. *IVUZ. Lesnoy zhurnal* [NHEI. Forest Journal], 2015, no. 5, pp. 165–173 (In Russian).
5. 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 tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2015, vol. 1, no. 1, pp. 76–90 (In Russian).
6. Ivanov S. N. *Tekhnologiya tselyulozno-bumazhnogo proizvodstva. V 3 tomakh. Tom 2. Proizvodstvo bumagi i kartona* [Technology of pulp and paper production. In 3 vol. Vol. 2. The main types and properties of paper, cardboard, fiber and wood slabs]. St. Petersburg, Politekhnik Publ., 2006. 499 p. (In Russian).
7. 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).

8. Kozhevnikov S. Yu., Koverninskiy 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).
9. 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.
10. Kotitschke G. “Triple star” – The State of the Art and Most Efficient Production Line in the World for Woodfree Papers Cjfted. New York, Voith, 2002. 186 p.
11. Loretzen A., Wetter N. Paper Testing and Process Optimization. Stockholm, L & Handbook, 2000. 218 p.
12. Eklund G. Die Vorgänge unter dem Schaber beim Glattachaber-Streichen. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 1978, no. 18, s. 709–714.
13. Zholnerovich N. V., Nicolaychik I. V., Chernaya N. V. Influence of urea-formaldehyde oligomer composition on technical paper properties. *Proceedings of BSTU*, 2014, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 125–127.
14. Kopylovich M. N., Radion E. V., Baev A. K. The distribution of various forms of aluminum (III) and copper (II) in solutions and the scheme of the heteronuclear hydroxocomplex formation process. *Koordinatsionnaya khimiya* [Coordination chemistry], 1995, vol. 21, no. 1, pp. 66–71 (In Russian).
15. Khovanskiy V. V., Dubovyy V. K., Keyzer P. M. *Primeneniye khimicheskikh vspomogatel'nykh veshchestv v proizvodstve bumagi i kartona* [The use of chemical excipients in the production of paper and cardboard]. St. Petersburg, SPb GTURP Publ., 2013. 151 p. (In Russian).
16. Shabiev R. O., Smolin A. S., Kozhevnikov S. Yu., 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. Chernaya N. V., Gordeyko S. A., German N. A., Chernysheva T. V., Dashkevich S. A., Misyurov O. A. Resource-saving technology of high-quality types of paper and cardboard from secondary fibrous semi-finished products. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2024, no. 1 (277), pp. 36–42 (In Russian).

#### Информация об авторах

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

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

**Шашок Жанна Станиславовна** – доктор технических наук, профессор, 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

**Никулина Надежда Сергеевна** – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры пожарной безопасности. Воронежский институт повышения квалификации сотрудников ГПС МЧС России (394052, г. Воронеж, ул. Краснознаменная, 231, Российская Федерация). E-mail: Nikylin\_sergey48@mail.ru

#### Information about the authors

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

**Gordeyko Svetlana Aleksandrovna** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sveta\_gordeiko@mail.ru

**Shashok Zhanna Stanislavovna** – DSc (Engineering), 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), Associate Professor, 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

**Nikulina Nadezhda Sergeevna** – PhD (Engineering), Senior Lecture, the Department of Fire Safety. Voronezh Institute of Advanced Training of Employees GPS EMERCOM of Russia (231, Krasnoznamennaya str., 394052, Voronezh, Russian Federation). E-mail: Nikylin\_sergey48@mail.ru

Поступила 26.04.2024

УДК 628.355.5

**А. А. Масехнович, И. А. Гребенчикова, Р. М. Маркевич, М. В. Рымовская**  
Белорусский государственный технологический университет

### **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИТЧАТЫХ ФОРМ БАКТЕРИЙ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ БИОЦЕНОЗОВ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ**

Несмотря на большое разнообразие методов борьбы с нитчатым вспуханием активного ила, в настоящее время накоплено недостаточно данных для решения этой проблемы. Поэтому поиск способов эффективного подавления развития нитчатых форм микроорганизмов является важнейшей эколого-технологической задачей.

Установлено влияние условий культивирования на морфологические характеристики нитчатых бактерий, выделенных из биоценозов городских очистных сооружений.

Показано, что при недостаточной аэрации либо в ее отсутствие для большинства изолятов характерно интенсивное образование большого количества длинных нитей, в то время как в аэробных условиях происходит деградация нитчатых структур. Культивирование в бедной питательными веществами среде способствует формированию более длинных нитей независимо от условий аэрации. Продолжительное культивирование без внесения свежей питательной среды приводит к распаду нитей на отдельные клетки на 5–10 сутки от начала эксперимента в аэробных и на 20–25 сутки в микроаэробных и анаэробных условиях. Массовое развитие бактерий ряда изолятов может наблюдаться при высокой нагрузке по органическим веществам в условиях интенсивной аэрации, а также в микроаэробных условиях.

Наиболее значимые изменения значений pH культуральной жидкости в сравнении с исходными отмечены в условиях ограниченного доступа кислорода к микроорганизмам. Значения pH среды в диапазоне 6–8 способствуют образованию бактериями большого количества нитчатых структур. Снижение либо увеличение уровня pH приводит к деградации нитчатых структур с образованием нитей средней длины либо одиночных клеток.

**Ключевые слова:** сточные воды, активный ил, биоценоз, нитчатые бактерии, морфологические характеристики.

**Для цитирования:** Масехнович А. А., Гребенчикова И. А., Маркевич Р. М., Рымовская М. В. Влияние условий культивирования на морфологические характеристики нитчатых форм бактерий, выделенных из биоценозов очистных сооружений // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 161–166.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-18.

**A. A. Masekhovich, I. A. Grebenchikova, R. M. Markevich, M. V. Rymovskaya**  
Belarusian State Technological University

### **THE INFLUENCE OF CULTIVATION CONDITIONS ON THE MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS OF FILAMENTOUS FORMS OF BACTERIA ISOLATED FROM BIOCENOSES OF WASTEWATER TREATMENT PLANTS**

Despite the wide variety of methods to combat filamentous bulking of activated sludge, insufficient data has been accumulated to effectively address this problem. Therefore, the search for ways to effectively suppress the development of filamentous forms of microorganisms is an important ecological and biotechnological task.

The influence of cultivation conditions on the morphological characteristics of filamentous bacteria isolated from biocenoses of urban wastewater treatment plants has been established.

It has been shown that with insufficient aeration or in its absence, most isolates are characterized by the intensive formation of a large number of long filaments, while in aerobic conditions, the degradation of filamentous structures occurs. Cultivation in a nutrient-poor environment promotes the formation of longer filaments regardless of aeration conditions. Prolonged cultivation without adding fresh nutrient medium leads to the breakdown of filaments into individual cells on 5–10 days from the beginning of the experiment in aerobic and on 20–25 days in microaerobic and anaerobic conditions. The mass development of bacteria in a number of isolates can be observed under high loads of organic substances under conditions of intensive aeration, as well as under microaerobic conditions.

The most significant changes in the pH values of the culture fluid in comparison with the initial ones were noted in conditions of limited oxygen access to microorganisms. The pH values of the medium in

the range of 6–8 contribute to the formation of a large number of filamentous structures by bacteria. A decrease or increase in the pH level leads to degradation of filamentous structures with the formation of medium-length filaments or single cells.

**Keywords:** wastewater, activated sludge, biocenosis, filamentous bacteria, morphological characteristics.

**For citation:** Masekhnovich A. A., Grebenchikova I. A., Markevich R. M., Rymovskaya M. V. The influence of cultivation conditions on the morphological characteristics of filamentous forms of bacteria isolated from biocenoses of wastewater treatment plants. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 2 (283), pp. 161–166 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-18.

**Введение.** Одной из распространенных в мировой практике проблем биологической очистки сточных вод является нитчатое вспухание активного ила [1]. Массовое развитие нитчатых форм организмов (цианобактерий, хламидобактерий, сапротрофных грибов) приводит к образованию рыхлых открытых хлопьев с развитой поверхностью [2]. Такой ил занимает большой объем, становится легким, теряет хлопьевидную структуру, плохо оседает, не уплотняется и в большом количестве выносятся из вторичных отстойников, ухудшая состояние водоемов и снижая эффективность работы очистных сооружений [3].

В то же время наличие нитчатых микроорганизмов в активном иле нельзя рассматривать только как отрицательное явление [4]. Их положительный вклад в очистку сточных вод заключается в том, что за счет большой удельной площади поверхности они способствуют быстрому извлечению из воды загрязняющих веществ [5]. Кроме того, при малой концентрации нитчатые бактерии благоприятно влияют на формирование флокул активного ила (увеличиваются их размеры и прочность), за счет чего повышается степень осветления воды при отстаивании иловой смеси в отстойниках [6].

Несмотря на большое разнообразие методов борьбы с нитчатым вспуханием, в настоящее время накоплено недостаточно данных для эффективного решения этой проблемы [7]. Поэтому поиск факторов, которые позволили бы быстро и эффективно подавлять развитие нитчатых бактерий, является важнейшей задачей, стоящей перед учеными и инженерами, работающими в сфере очистки сточных вод [8].

**Основная часть.** Цель работы – установление влияния условий культивирования на морфологические характеристики нитчатых форм бактерий, выделенных из биоценозов очистных сооружений.

Объектами исследования являлись изоляты нитчатых бактерий, выделенные из биоценозов активного ила Минской очистной станции (МОС) производства Минскочиствод УП «Минскводоканал» [9].

Первый этап экспериментальных исследований заключался в установлении влияния условий аэрации на формирование бактериями нитчатых структур [10].

Условия интенсивной аэрации создавали путем культивирования бактерий в емкостях с небольшим количеством питательной среды (50 см<sup>3</sup>) в шейкер-инкубаторе Environmental Shaker – Incubator ES-20 при частоте встряхиваний 180–200 мин<sup>-1</sup>.

Для моделирования микроаэробных условий бактерии культивировали при той же частоте встряхиваний в емкостях с высоким слоем среды. При этом возникало незначительное перемешивание культуральной жидкости.

Анаэробные условия культивирования обеспечивали созданием высокого слоя среды в пробирках без перемешивания.

Эксперимент проводили при температуре 20–25°C в течение 10–30 сут без внесения свежей питательной среды. Периодически отбирали пробы бактериальных суспензий и микроскопировали полученные образцы для выявления нитчатых структур с использованием светового биологического микроскопа BYLAN [11] при увеличении ×100.

Для создания условий средней нагрузки на ил по органическим веществам, характерной для большинства очистных сооружений, в качестве питательной среды применяли полусинтетическую среду ССВ, состав которой разработали на основе среднегодового состава сточных вод, поступающих на Минскую очистную станцию [12]. Для моделирования условий высокой нагрузки на активный ил по органическим веществам, отмечаемой при поступлении на очистные сооружения высококонцентрированных сточных вод, служила полноценная среда R2A [13].

В условиях средней нагрузки на ил по органическим веществам наиболее длинные нити большинства бактериальных изолятов (M3, M4, M5, M9, M10, M21, M22, M23, M24, M25, M26, M27, M28, M31, M41, M47, M50) образовывало в анаэробных условиях, в микроаэробных условиях длинные нити характерны для бактерий изолятов M0, M2, M7, M11, M13, M17, в аэробных – для M42, M43, M46, M48.

Следует отметить, что бактерии изолятов M4, M5, M26, M28, M31, M41 в анаэробных, M0, M2, M7, M13, M17 в микроаэробных и M48 в аэробных условиях образуют крупные скопления длинных нитей, которые могут создавать проблемы при отстаивании активного ила на действующих очистных сооружениях (рис. 1).

При моделировании условий высокой нагрузки на активный ил по органическим веществам изучаемые микроорганизмы формировали наиболее длинные нити в микроаэробных условиях. Так, большие скопления длинных нитей образовывали бактерии изолятов М2, М3, М9, М10. Для бактерий изолятов М7, М26, М47 аналогичное явление наблюдалось в аэробных условиях (рис. 2).

С увеличением продолжительности культивирования, по мере потребления питательных веществ и накопления в культуральной жидкости продуктов метаболизма, в условиях интенсивной аэрации отмечен распад нитей на отдельные клетки уже на 5–10 сутки, в микроаэробных и анаэробных условиях – на 20–25 сутки от начала эксперимента независимо от создаваемой нагрузки по органическим веществам.

На втором этапе эксперимента изучали влияние жизнедеятельности бактерий на уровень рН культуральной жидкости.

Нитчатые микроорганизмы культивировали в среде ССВ с исходным значением рН 6,4 при различных условиях аэрации. По истечении 24 ч измеряли рН культуральной жидкости изучаемых изолятов при помощи стационарного рН-метра HANNA INSTRUMENTS рН 211 (рис. 3).

Согласно полученным результатам, при культивировании большинства бактериальных изолятов отмечается лишь незначительное подкисление питательной среды со снижением значений рН не более чем на 1. Подобное явление наблюдалось в аэробных условиях для бактерий изолятов М3, М21, М22, М43; в микроаэробных – для М0, М3, М22, М28, М43, в анаэробных – для М0, М2, М3, М4, М5, М10, М26, М28. Наибольшее влияние на рН исходной среды оказали бактерии изолята М24 (в аэробных условиях) и М9, М41 (в анаэробных условиях), в результате жизнедеятельности которых произошло значительное снижение рН до величин 4,1; 4,2; 4,6 соответственно.

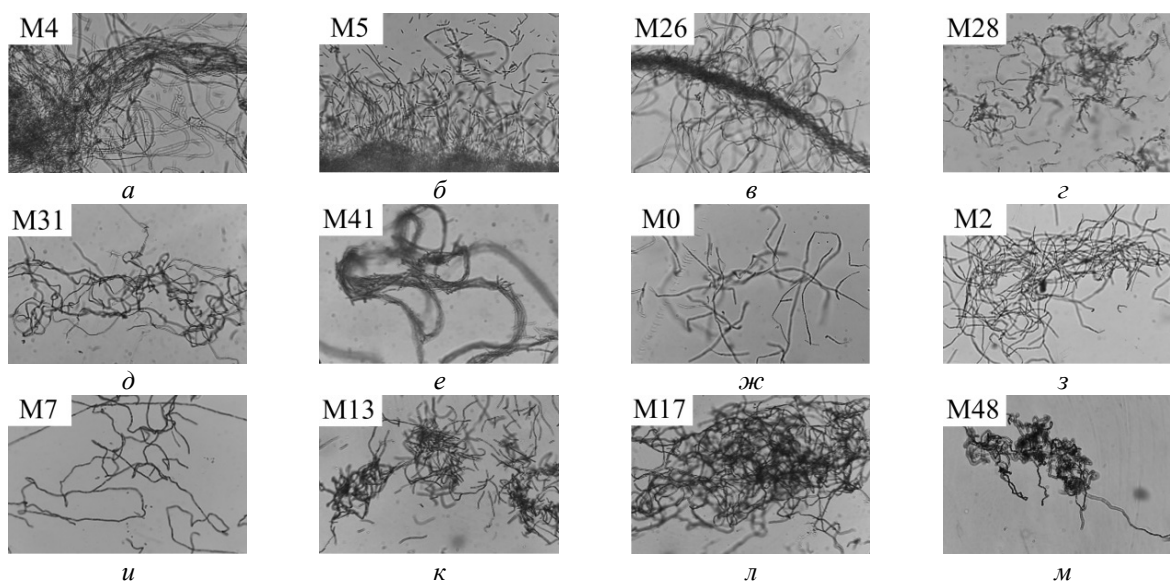


Рис. 1. Микрофотографии скоплений бактериальных нитей, полученных при культивировании в среде ССВ в анаэробных (а–е), микроаэробных (ж–л) и аэробных (м) условиях

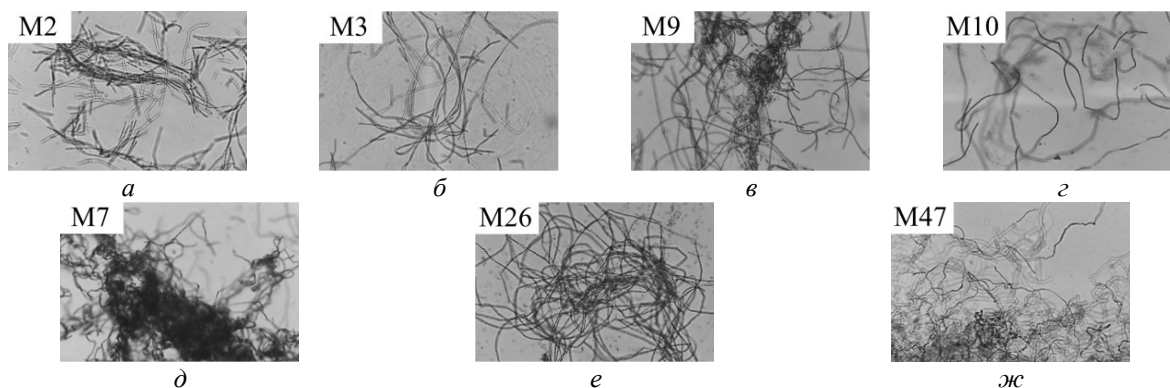


Рис. 2. Микрофотографии скоплений бактериальных нитей, полученных при культивировании в среде R2A в микроаэробных (а–г) и аэробных (д–ж) условиях



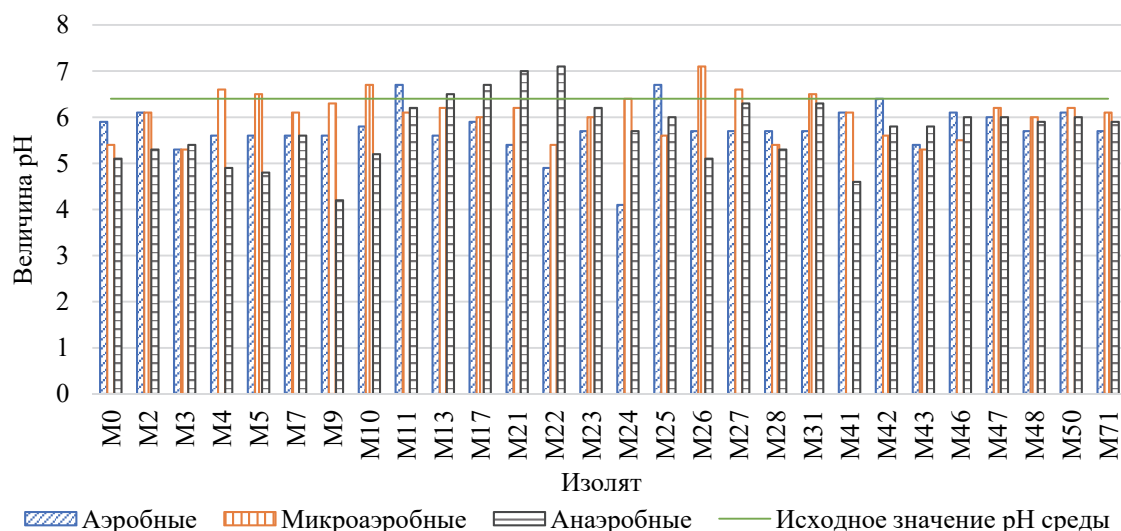


Рис. 3. Значения pH культуральной жидкости по истечении 24 ч культивирования изолятов бактерий в среде ССВ

Отмечена способность некоторых бактериальных изолятов увеличивать значения pH среды. Так, в микроаэробных условиях бактерии изолята M26 и в анаэробных бактерии изолята M22 повышали значение pH культуральной жидкости до 7,1. Эти изменения могут быть результатом как образования продуктов метаболизма, так и неравномерного потребления отдельных компонентов среды [14].

На третьем этапе эксперимента изучали влияние величины pH среды на формирование бактериями нитчатых структур [15]. Для этого микроорганизмы культивировали в среде ССВ в микроаэробных условиях с исходными значениями pH 4; 6; 8; 10. Через 24 и 48 ч отбирали пробы бактериальных суспензий и микроскопировали полученные образцы для сравнения нитчатых структур, образованных бактериями при различных значениях pH.

В соответствии с результатами эксперимента для бактерий всех изучаемых изолятов были установлены следующие общие закономерности:

- при культивировании в среде, имеющей уровень pH, равный 4, наблюдалась деградация нитей с распадом на отдельные клетки;
- наиболее активный рост нитчатых форм микроорганизмов был отмечен в среде со значениями pH 6 и 8;
- в среде с величиной pH 10 для бактерий характерно образование небольшого количества нитей средней длины.

**Заключение.** Согласно полученным результатам, установлено следующее.

Культивирование в бедной питательной среде способствует формированию большинством бактерий более длинных нитей в сравнении с богатой питательными веществами средой при всех исследованных условиях аэрации.

При недостаточной аэрации или в ее отсутствие для большинства изолятов характерно интенсивное образование наиболее длинных нитей в большем количестве в сравнении с аэробными условиями; в аэробных же, напротив, происходит деградация нитчатых структур, в ряде случаев с образованием одиночных клеток.

Увеличение продолжительности культивирования без внесения свежей питательной среды приводит к распаду нитей на отдельные клетки на 5–10 суток от начала эксперимента в аэробных и на 20–25 суток в микроаэробных и анаэробных условиях.

При высокой нагрузке на активный ил (что соответствует залповым сбросам на городские очистные сооружения высококонцентрированных потоков сточных вод) в условиях интенсивной аэрации массово могут развиваться изоляты бактерий M7, M26, M47, в микроаэробных условиях – M2, M9, M10.

При культивировании нитчатых микроорганизмов может происходить как подкисление, так и подщелачивание культуральной жидкости, что может быть результатом образования продуктов метаболизма либо неравномерного потребления отдельных компонентов среды. Наиболее значимые различия значений pH в сравнении с исходными отмечены в условиях ограниченного доступа кислорода к микроорганизмам.

Значения pH среды в диапазоне 6–8 способствуют образованию бактериями большого количества нитчатых структур, в то время как в кислой среде происходит распад нитей на отдельные клетки, в щелочной – на нити средней длины и отдельные клетки.

Полученные данные важны для разработки методов подавления массового развития нитчатых бактерий на городских очистных станциях.

## Список литературы

1. Wanner J. Activated sludge bulking and foaming control. Lancaster: Technomic Publishing, 1993. 327 p.
2. Маркевич Р. М., Гребенчикова И. А., Рымовская М. В. Биотехнологическая переработка промышленных отходов. Минск: БГТУ, 2018. 300 с.
3. Шевченко Т. А., Иваненко И. О. Анализ причин нитчатого вспухания активного ила и меры борьбы с ним // Коммунальное хозяйство городов. 2014. № 114. С. 67–70.
4. Jorgensen S. E., Gromiec M. J. Mathematical model in biological waste water treatment. Amsterdam: Elsevier, 1985. 802 p.
5. Bacteriophages of wastewater foaming-associated filamentous *Gordonia* reduce host levels in raw activated sludge / M. Liu [et al.] // Scientific reports. 2015. Vol. 5, no. 1. P. 13754. DOI: 10.1038/srep13754.
6. The influence of protruding filamentous bacteria on floc stability and solid-liquid separation in the activated sludge process / W. Burger [et al.] // Water research. 2017. Vol. 123, no. 1. P. 578–585. DOI: 10.1016/j.watres.2017.06.063.
7. Кичигина С. Е. Устойчивость функционирования систем биологической очистки путем исключения нитчатого вспухания активного ила: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 03.00.23. Щелково, 2007. 27 с.
8. Гогина Е. С., Гульшин И. А. Использование озона для контроля нитчатого вспухания активного ила // Строительство: наука и образование. 2012. № 3. С. 5.
9. Совершенствование гидробиологического анализа активного ила на Минской очистной станции / О. С. Дубовик [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. 2021. № 10. С. 26–36.
10. Жмур Н. С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: АКВАРОС, 2003. 512 с.
11. Белясова Н. А. Микробиология. Лабораторный практикум. Минск: БГТУ, 2007. 160 с.
12. Бунина В. В. Контроль качества очистки сточных вод на Минской очистной станции. Принцип составления графика лабораторного контроля за работой очистных сооружений // Современные тенденции в развитии водоснабжения и водоотведения: материалы Междунар. конф., посвящ. 145-летию УП «Минскводоканал», Минск, 13–14 февр. 2019 г. Минск, 2019. С. 133–136.
13. Reasoner D. J., Geldreich E. E. A new medium for the enumeration and subculture of bacteria from potable water // Applied and Environmental Microbiology. 1985. Vol. 49, no. 1. P. 1–7. DOI: 10.1128/aem.49.1.1-7.1985.
14. Белясова Н. А. Микробиология. Минск: БГТУ, 2005. 292 с.
15. Дочкина Ю. Н., Корчагин В. И., Плякина А. А. Воздействие абиотических факторов на состояние биоценоза активного ила и его гидробиохимические показатели // Лесотехнический журнал. 2021. № 4. С. 29–42.

## References

1. Wanner J. Activated sludge bulking and foaming control. Lancaster, Technomic Publishing, 1993. 327 p.
2. Markevich R. M., Grebenchikova I. A., Rymovskaya M. V. *Biotekhnologicheskaya pererabotka promyshlennykh otkhodov* [Biotechnological processing of industrial waste]. Minsk, BGTU Publ., 2018. 300 p. (In Russian).
3. Shevchenko T. A., Ivanenko I. O. Analysis of the causes of filamentous swelling of activated sludge and measures to combat it. *Kommunal'noye khozyaystvo gorodov* [Municipal services of cities], 2014, no. 114, pp. 67–70 (In Russian).
4. Jorgensen S. E., Gromiec M. J. Mathematical model in biological waste water treatment. Amsterdam, Elsevier, 1985. 802 p.
5. Liu M., Gill J. J., Young R., Summer E. J. Bacteriophages of wastewater foaming-associated filamentous *Gordonia* reduce host levels in raw activated sludge. *Scientific reports*, 2015, vol. 5, no. 1, p. 13754. DOI: 10.1038/srep13754.
6. Burger W., Krysiak-Baltyn K., Scales P. J., Martin G. J. O., Stickland A. D., Gras S. L. The influence of protruding filamentous bacteria on floc stability and solid-liquid separation in the activated sludge process. *Water research*, 2017, vol. 123, no. 1, pp. 578–585. DOI: 10.1016/j.watres.2017.06.063.
7. Kichigina S. E. *Ustoychivost' funktsionirovaniya sistem biologicheskoy ochistki putem isklyucheniya nitchatogo vspukhaniya aktivnogo ila. Avtoreferat dissertatsii kandidata tekhnicheskikh nauk* [Stability of the functioning of biological purification systems by eliminating filamentous swelling of activated sludge. Abstract of thesis PhD (Engineering)]. Shchelkovo, 2007. 27 p. (In Russian).
8. Gogina E. S., Gul'shin I. A. The use of ozone to control filamentous swelling of activated sludge. *Stroitel'stvo: nauka i obrazovaniye* [Construction: science and education], 2012, no. 3, p. 5 (In Russian).

9. Dubovik O. S., Markevich R. M., Gavrilovich E. V., Grebenchikova I. A., Ivanovich V. V. Improving the hydrobiological analysis of activated sludge at the Minsk wastewater treatment facilities. *Vodosnabzheniye i sanitarnaya tekhnika* [Water supply and sanitary technique], 2021, no. 10, pp. 26–36 (In Russian).
10. Zhmur N. S. *Tekhnologicheskiye i biokhimicheskiye protsessy ochistki stochnykh vod na sooruzheniyakh s aerotenkami* [Technological and biochemical processes of wastewater treatment at facilities with aerotanks]. Moscow, AKVAROS Publ., 2003. 512 p. (In Russian).
11. Belyasova N. A. *Mikrobiologiya. Laboratornyy praktikum* [Microbiology. Laboratory workshop]. Minsk, BGTU Publ., 2007. 160 p. (In Russian).
12. Bunina V. V. Quality control of wastewater treatment at the Minsk wastewater Treatment Plant. The principle of drawing up a schedule for laboratory control over the operation of wastewater treatment plants. *Sovremennyye tendentsii v razvitiye vodosnabzheniya i vodootvedeniya: materialy Mezhdunarodnoy konferentsii, posvyashchennoy 145-letiyu UP "Minskvodokanal"* [Modern trends in the development of water supply and sanitation: materials of the International Conference dedicated to the 145th anniversary of the UE "Minskvodokanal"]. Minsk, 2019, pp. 133–136 (In Russian).
13. Reasoner D. J., Geldreich E. E. A new medium for the enumeration and subculture of bacteria from potable water. *Applied and Environmental Microbiology*, 1985, vol. 49, no. 1, pp. 1–7. DOI: 10.1128/aem.49.1.1-7.1985.
14. Belyasova N. A. *Mikrobiologiya* [Microbiology]. Minsk, BGTU Publ., 2005. 292 p. (In Russian).
15. Dochkina Yu. N., Korchagin V. I., Plyakina A. A. The effect of abiotic factors on the state of activated sludge biocenosis and its hydro-biochemical parameters. *Lesotekhnicheskiy zhurnal* [Forestry Engineering journal], 2021, no. 4, pp. 29–42 (In Russian).

#### Информация об авторах

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

**Гребенчикова Ирина Александровна** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: greb\_irina\_al@mail.ru

**Маркевич Раиса Михайловна** – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: marami-bstu@yandex.ru

**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

#### Information about the authors

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

**Grebenchikova 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: greb\_irina\_al@mail.ru

**Markevich Raisa Mikhaylovna** – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: marami-bstu@yandex.ru

**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

Поступила 13.06.2024

УДК 628.355.5

**А. А. Масехнович, И. А. Гребенчикова, Р. М. Маркевич, М. В. Рымовская**  
Белорусский государственный технологический университет

### **ХАРАКТЕРИСТИКА НИТЧАТЫХ ФОРМ МИКРООРГАНИЗМОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ БИОЦЕНОЗОВ АКТИВНОГО ИЛА ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ**

В настоящее время известно более тридцати разных видов бактерий, в той или иной степени вызывающих вспухание активного ила, однако большинство из них не имеют названий, а обладают номером, так как их характеристики еще не полностью изучены. Целью работы являлось изучение морфологических и физиолого-биохимических особенностей нитчатых форм микроорганизмов, выделенных из биоценоза активного ила очистных сооружений.

Получены чистые культуры двадцати восьми изолятов нитчатых форм микроорганизмов, выделенных из биоценозов городских очистных сооружений. Определены их морфологические и ряд физиолого-биохимических характеристик. Установлено, что большинство исследованных бактерий имеют палочковидную форму, грамположительны, способны образовывать эндоспоры, формируют нитчатые структуры диаметром 1,2–2,3 мкм, заключенные в чехлы.

Выявлен спектр утилизируемых бактериями соединений углерода и азота. Определено, что предпочтительным субстратом для исследованных нитчатых микроорганизмов является углерод аминокислот, источниками азота выступают мочевины и аминокислоты. У большинства выделенных бактерий обнаружена каталазная активность, что свидетельствует об их устойчивости к неблагоприятным факторам среды, в том числе присутствию в среде токсикантов. Ряд микроорганизмов демонстрировали оксидазную активность, являющуюся показателем высокой скорости окисления ими различных субстратов. Для хранения исследуемых нитчатых форм бактерий рекомендуется использовать среду R2A.

Полученные данные послужат основой для идентификации нитчатых форм бактерий и выявления их значимости в развитии нитчатого вспухания активного ила в биореакторах городских очистных сооружений.

**Ключевые слова:** сточные воды, активный ил, биоценоз, нитчатые формы микроорганизмов, изоляты бактерий, морфологические и биохимические характеристики.

**Для цитирования:** Масехнович А. А., Гребенчикова И. А., Маркевич Р. М., Рымовская М. В. Характеристика нитчатых форм микроорганизмов, выделенных из биоценозов активного ила очистных сооружений // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 167–175.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-19.

**A. A. Masekhovich, I. A. Grebenchikova, R. M. Markevich, M. V. Rymovskaya**  
Belarusian State Technological University

### **CHARACTERISTICS OF FILAMENTOUS FORMS OF MICROORGANISMS ISOLATED FROM THE BIOCENOSIS OF ACTIVATED SLUDGE FROM WASTEWATER TREATMENT PLANTS**

Currently, more than thirty different types of bacteria are known to cause bulking of activated sludge to one degree or another, but most of them do not have names, but have a number, since their characteristics have not yet been fully studied. The aim of the work was to study the morphological and physiological-biochemical features of filamentous forms of microorganisms isolated from the biocenosis of activated sludge from wastewater treatment plants.

Pure cultures of twenty-eight isolates of filamentous forms of microorganisms isolated from biocenoses of urban wastewater treatment plants were obtained. Their morphological and a number of physiological and biochemical characteristics have been determined. It was found that most of the studied bacteria have a rod-shaped shape, are gram-positive, are capable of forming endospores, form filamentous structures with a diameter of 1.2–2.3  $\mu\text{m}$  enclosed in cases.

The spectrum of carbon and nitrogen compounds utilized by bacteria has been revealed. It was determined that the preferred substrate for the studied filamentous microorganisms is the carbon of amino acids, the sources of nitrogen are urea and amino acids. Catalase activity was found in most of the isolated bacteria, which indicates their resistance to adverse environmental factors, including the presence of toxicants

in the environment. A number of microorganisms demonstrated oxidase activity, which is an indicator of the high rate of oxidation of various substrates by them. It is recommended to use R2A medium to store the studied filamentous forms of bacteria.

The data obtained will serve as a basis for the identification of filamentous forms of bacteria and to identify their significance in the development of filamentous bulking of activated sludge in bioreactors of urban wastewater treatment plants.

**Keywords:** wastewater, activated sludge, biocenosis, filamentous forms of microorganisms, bacterial isolates, morphological and biochemical characteristics.

**For citation:** Masekhovich A. A., Grebenchikova I. A., Markevich R. M., Rymovskaya M. V. Characteristics of filamentous forms of microorganisms isolated from the biocenosis of activated sludge from wastewater treatment plants. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 2 (283), pp. 167–175 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-19.

**Введение.** Активный ил (АИ) представляет собой сложную экосистему, в состав которой входят организмы разных систематических групп. На каждом очистном сооружении формируется свой, особенный биоценоз, специфичность которого определяется составом и свойствами очищаемых сточных вод, а также условиями жизнеобеспечения, обусловленными конструкцией и технологическими режимами эксплуатации сооружений биологической очистки. В нормально функционирующем иле численность нитчатых бактерий невелика, однако в определенных условиях может достигать критических значений, вызывая нитчатое вспухание [1].

Известно более тридцати разных видов, преимущественно бактерий, в той или иной степени вызывающих вспухание активного ила. Большинство из них не имеют названий, а обладают номером, так как их характеристики еще не полностью изучены. Из этих тридцати видов около десяти часто вызывают эксплуатационные проблемы на очистных сооружениях, в то время как другие двадцать редко наблюдаются в активном иле [2]. Наиболее часто причиной вспухания являются бактерии *Sphaerotilus natans*, *Microthrix parvicella*, *Halicomenobacter hydrossis*, Тип 021N.

Для правильной диагностики причин вспухания ила необходимо определить систематическую принадлежность вызвавших его микроорганизмов. Поэтому выделение нитчатых форм бактерий и изучение их свойств представляется важной эколого-технической задачей.

Целью работы являлось изучение характеристик нитчатых форм микроорганизмов, выделенных из биоценоза активного ила очистных сооружений. Для достижения поставленной цели были получены чистые культуры нитчатых форм микроорганизмов, исследованы морфологические и физиолого-биохимические особенности выделенных изолятов, установлены условия их хранения.

**Основная часть.** Объектами исследования служили нитчатые формы микроорганизмов

биоценозов Минской очистной станции (МОС) производства Минскочиствод УП «Минскводоканал».

Своеобразие биоценозов активного ила очистных сооружений, в составе которых функционирует множество организмов, сходных по типу питания, условиям культивирования и т. д., не позволяет создать селективные условия для выделения нитчатых бактерий. В связи с этим для получения чистых культур нитчатых бактерий в данной работе руководствовались специальными методиками.

По той же причине для выделения нитчатых форм бактерий использовали различные по составу плотные питательные среды: R2A [3], TYG (tryptone yeast extract glucose) [4], SCY (sucrose casitone yeast extract) [5], I [5], *Sphaerotilus* [6], *Sphaerotilus modified* [6], *Sphaerotilus-Leptothrix* [7], *Halicomenobacter medium* (DSMZ medium 134), а также полусинтетическую среду (CCB), разработанную на основе среднегодового состава сточных вод, поступающих на МОС.

Изолированные колонии микроорганизмов получали, производя посев неразведенных иловых суспензий методом Коха на три чашки Петри, а также методом истощающего штриха [8]. Для повышения эффективности отделения нитей бактерий от клеток других микроорганизмов использовали также метод предварительного изолирования нитчатых структур с помощью микрокапилляра или микробиологической петли [9]. Предметное стекло с каплей иловой суспензии, не накрытой покровным стеклом, помещали на предметный столик микроскопа и устанавливали наличие нитчатых структур при увеличении  $\times 100$ . При их обнаружении микрокапилляром либо микробиологической петлей извлекали часть жидкости с нитчатыми формами микроорганизмов, переносили в каплю стерильной дистиллированной воды, размещенную на том же предметном стекле, ресуспендировали и снова отбирали микрообъем, содержащий нити бактерий. Манипуляции проводили до тех пор, пока количество

посторонних микроорганизмов в капле с нитчатыми формами бактерий не снижалось до минимума. Далее каплю переносили в жидкую питательную среду или производили посев методом истощающего штриха на твердую. Культивировали при температуре 20–25°C.

Затем чашки с полученными на твердых средах посевами микроорганизмов устанавливали на предметный столик микроскопа и при увеличении ( $\times 100$ ) просматривали отдельные изолированные колонии. Выбирали колонии, структура которых была схожа с нитчатой. Не снимая чашки с предметного столика, под микроскопом тонкой бактериологической петлей отбирали небольшое количество биомассы из отдельно расположенной колонии, стараясь не зацепить колонии других микроорганизмов. Полученный образец вносили в жидкие питательные среды или осуществляли посев методом истощающего штриха на плотные. Пересевы производили не менее трех раз, при этом каждый раз путем микроскопирования проверяли наличие нитчатых структур.

В результате проделанной работы были получены чистые культуры нитчатых форм микроорганизмов двадцати восьми различных изолятов, которым присвоены условные обозначения M0, M2, M3, M4, M5, M7, M9, M10, M11, M13, M17, M21, M22, M23, M24, M25, M26, M27, M28, M31, M41, M42, M43, M46, M47, M48, M50, M71.

Микрофотографии бактериальных изолятов с наиболее развитой нитчатой структурой представлены на рисунке.

С целью идентификации микроорганизмов изучали их морфологические и культуральные характеристики, способность утилизировать различные источники углерода и азота, а также выявляли их оксидазную и каталазную активности [10].

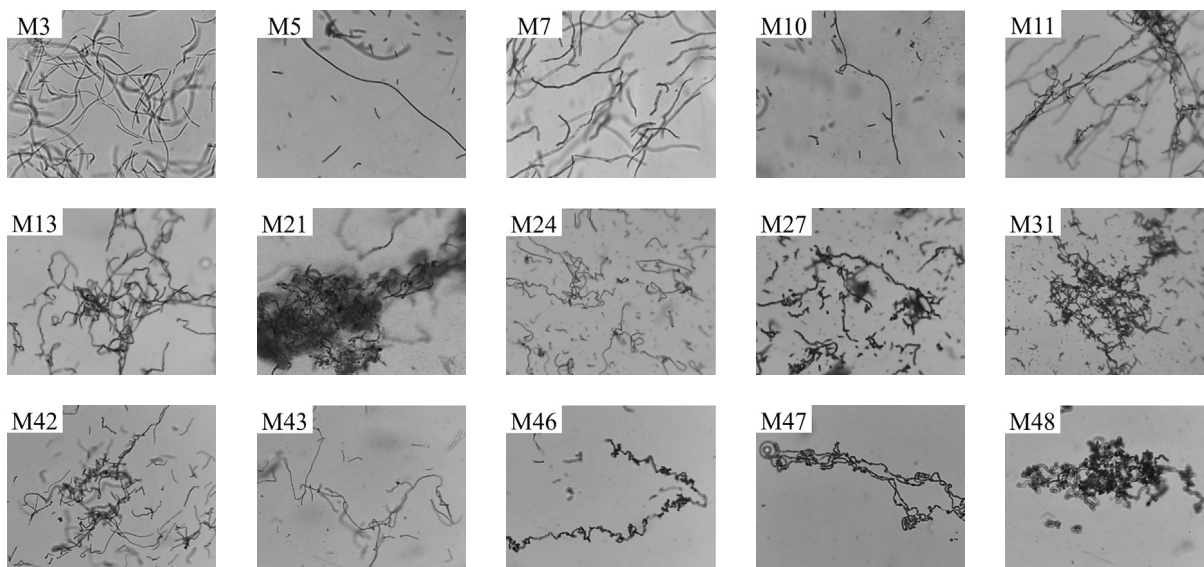
Морфологические признаки микроорганизмов изучали с использованием светового биологического микроскопа BYLAN [9].

Окрашивание по Граму, определение эндоспор, капсул и чехлов производили по стандартным методикам [11]. Препараты просматривали при увеличении  $\times 400$ ,  $\times 1000$ . Грам-принадлежность бактерий дополнительно устанавливали экспресс-тестом по Крегенсену [12].

Измерение размеров нитчатых микроорганизмов выполняли с помощью окуляр-микрометра по масштабной линейке объект-микрометра [9].

Для определения способности бактерий утилизировать различные источники углерода применяли метод реплик [13]. В чашку-матрицу рассеивали пятнами исследуемые микроорганизмы, инкубировали в течение 2 сут при температуре 25°C. Матрицу реплицировали на синтетическую питательную среду, где в качестве единственного источника углерода присутствовали фруктоза, сахароза, ксилоза, арабиноза, галактоза, мальтоза, лактоза, цитрат натрия, ацетат натрия и глюкоза. Концентрация источников углерода в средах составляла 100 мг/дм<sup>3</sup>. Контролем служила среда ССВ. По причине возможной ауксотрофности изучаемых бактерий одновременно проводили идентичный эксперимент, однако в среды добавляли дрожжевой экстракт как источник факторов роста до конечной концентрации 0,0015%.

Кроме того, проверяли способность бактерий утилизировать углерод аминокислот, входящих в состав дрожжевого экстракта (ДЭ). В последнем случае другие источники углерода в среду не вносили, концентрация ДЭ в среде составляла 0,15%.



Микрофотографии нитчатых форм бактерий, выделенных из биоценозов активного ила Минской очистной станции производства Минсочиствод УП «Минскводоканал»

Для изучения способности нитчатых бактерий утилизировать различные источники азота на среды, содержащие  $\text{KNO}_3$ ,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , высевали бактерии методом реплик. В качестве контроля использовали среду ССВ с добавлением ДЭ до конечной концентрации в среде 0,0015%. Инкубировали в течение 2 сут при температуре 30°C. По наличию и интенсивности роста определяли способность микроорганизмов утилизировать различные источники азота.

Каталазную активность определяли согласно стандартным методикам [14]. Для этого культуру снимали с поверхности агаризованной среды неметаллическим инструментом и ресуспендировали в капле 3%-ной перекиси водорода на предметном стекле. При наличии каталазы происходило разложение перекиси водорода с выделением пузырьков кислорода.

Устанавливали оксидазную активность с помощью тест-полосок Microbiologia Bactident Oxidasa (Германия). Положительной реакцией считалось окрашивание колоний в фиолетово-синий цвет в течение 10–30 с после нанесения образца на тест-полоску.

Морфологические характеристики выделенных изолятов представлены в табл. 1.

При изучении морфологических особенностей двадцати восьми выделенных изолятов было установлено, что:

- большинство выделенных микроорганизмов относятся к грамположительным; девять выделенных изолятов являются грамвариабельными (M0, M7, M27, M41, M42, M43, M46, M47, M71), три – грамотрицательными (M23, M24, M50);

- из двадцати восьми изолятов только M7 формирует капсулы;

- чехлы способны образовывать большинство выделенных изолятов, за исключением M11, M13, M21, M28, M43, M48, M50, M71;

- все выделенные нитчатые бактерии, кроме M0, способны образовывать эндоспоры;

- большинство клеток выделенных изолятов имеют палочковидную форму, за исключением M23, M25, у которых сферическая форма клеток;

- средний диаметр бактериальных нитей составляет 1,2–2,3 мкм.

Результаты эксперимента по установлению способности бактерий утилизировать различные источники углерода в средах без добавления ДЭ и в средах с добавлением ДЭ в качестве источников факторов роста приведены в табл. 2.

Таблица 1

**Морфологические характеристики изолятов нитчатых бактерий, выделенных из биоценозов активного ила очистных сооружений**

Изолят	Грам-принадлежность		Наличие капсул	Наличие чехлов	Наличие эндоспор	Форма клеток	Средний размер клеток, мкм	Средний диаметр нитей, мкм
	Окрашивание	Экспресс-тест						
M0	–	+	–	+	–	п	2,9×1,2	1,3
M2	+	+	–	+	+	п	3,2×1,0	1,2
M3	+	+	–	+	+	п	4,2×1,5	1,7
M4	+	+	–	+	+	п	3,0×1,3	1,6
M5	+	+	–	+	+	п	3,4×1,2	1,7
M7	+/-	+	+	+	+	п	3,3×1,3	1,7
M9	+	+	–	+	+	п	3,3×1,4	1,5
M10	+	+	–	+	+	п	2,9×1,3	1,5
M11	+	+	–	–	+	п	2,6×1,0	1,3
M13	+	+	–	–	+	п	3,3×1,3	1,3
M17	+	+	–	+	+	п	2,3×0,9	1,6
M21	+	+	–	–	+	п	2,7×1,0	1,8
M22	+	+	–	+	+	п	2,5×1,1	1,8
M23	+	–	–	+	+	сф	1,3×1,3	1,8
M24	+	–	–	+	+	п	3,4×1,2	1,5
M25	+	+	–	+	+	сф	1,2×1,0	2,0
M26	+	+	–	+	+	п	2,0×1,0	1,8
M27	+/-	+	–	+	+	п	3,0×1,9	2,3
M28	+	+	–	–	+	п	1,9×1,0	1,7
M31	+	+	–	+	+	п	3,0×1,4	1,6
M41	+/-	+	–	+	+	п	4,9×1,5	1,5
M42	+/-	+	–	+	+	п	3,3×1,1	1,2
M43	+/-	+	–	–	+	п	3,4×1,2	1,4
M46	+/-	+	–	+	+	п	3,1×1,2	1,2
M47	+/-	+	–	+	+	п	2,8×1,1	1,2
M48	+	+	–	–	+	п	3,1×1,2	1,4
M50	+/-	–	–	–	+	п	2,8×1,1	1,2
M71	+/-	+	–	–	+	п	3,0×1,1	1,5

Примечание. п – палочковидная форма клеток; сф – сферическая форма клеток.

Таблица 2

**Способность нитчатых бактерий утилизировать различные источники углерода**

Изолят	Присутствие ДЭ как источника факторов роста (0,0015%)	Наличие роста бактерий на средах, содержащих в качестве источника углерода											контроль	ДЭ 0,15%
		цитрат натрия	ацетат натрия	арабинозу	галактозу	кепозу	лактозу	мальтозу	сахарозу	фруктозу	глюкозу			
M0	без ДЭ	++	++	+++	++	++	++	++	++	++	++	++	+++	+++
	с ДЭ	+++	++	+++	++	++	++	++	++	++	+++	+++		
M2	без ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
	с ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++		
M3	без ДЭ	++	+	+	++	-	+	+	-	+	+	+++	+++	
	с ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++			
M4	без ДЭ	++	++	+++	++	++	++	++	++	++	+	+++	+++	
	с ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++			
M5	без ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	+++	+++	
	с ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++			
M7	без ДЭ	+++	++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	
	с ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++			
M9	без ДЭ	+++	+++	+++	++	+++	+++	++	+++	+++	++	+++	+++	
	с ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++			
M10	без ДЭ	++	+++	++	+++	+++	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	
	с ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++			
M11	без ДЭ	++	++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	
	с ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++			
M13	без ДЭ	+++	++	++	+++	-	+++	-	+	+++	++	+++	+++	
	с ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++			
M17	без ДЭ	+++	+	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	
	с ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++			
M21	без ДЭ	+	-	+	-	+	-	-	-	+	+	+++	++	
	с ДЭ	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-			
M22	без ДЭ	+	-	+	+	+	+	-	+	-	-	++	+	
	с ДЭ	+	+	+	-	-	-	+	+	-	+			
M23	без ДЭ	++	+++	+	++	+++	+++	+++	+++	++	++	+++	+++	
	с ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++			
M24	без ДЭ	+	-	+	+	+	+	+	+	+++	+	+++	+++	
	с ДЭ	++	++	+	+++	++	++	+	+	+++	+++			
M25	без ДЭ	++	++	++	++	+++	++	++	+++	++	+++	+++	+++	
	с ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	+++			
M26	без ДЭ	+++	++	+	+	+	+	+	+	++	+	+++	+++	
	с ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++			
M27	без ДЭ	++	+++	++	+++	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	
	с ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++			
M28	без ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	-	++	+++	+++	+++	
	с ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++			
M31	без ДЭ	+++	++	+++	+++	+++	++	++	++	++	+++	+++	+++	
	с ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++			
M41	без ДЭ	+	+++	+	+	++	+	+	+++	+	-	+++	+++	
	с ДЭ	+++	+++	+	+	+++	+++	+++	++	-	+			
M42	без ДЭ	+	+++	-	-	+++	-	+	+++	++	+++	+++	+++	
	с ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++			
M43	без ДЭ	+	+++	+	+	+++	+	+	+++	+++	+++	+++	+++	
	с ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++			
M46	без ДЭ	+	+++	+	+	+++	+	+	+++	+++	+++	+++	+++	
	с ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++			
M47	без ДЭ	+	-	+	+	+++	+	+	+++	+++	+++	+++	+++	
	с ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++			
M48	без ДЭ	+	+++	+	+	++	-	+	+++	+++	+++	+++	+++	
	с ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++			
M50	без ДЭ	+	+++	+	+	+++	+	+	+++	+++	+++	+++	+++	
	с ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++			
M71	без ДЭ	+	+++	+	+	+++	+	+	+++	+	-	+++	+++	
	с ДЭ	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++			

Примечание. «-» – рост бактерий не наблюдался; «+» – слабый рост; «++» – средний рост; «+++» – сильный бактериальный рост.



Установлено, что значительное количество изолятов демонстрируют более интенсивный рост на средах с добавлением ДЭ, что говорит об их способности утилизировать аминокислоты в качестве источника углерода наряду с углеводами и органическими кислотами.

Почти все выделенные изоляты бактерий усваивают углерод в составе большинства исследованных соединений примерно в равной степени, однако есть исключения.

Бактерии изолятов М3 практически не утилизуют другие источники углерода, кроме аминокислот в составе ДЭ.

Представители изолятов М4 и М5 слабо утилизуют глюкозу в сравнении с другими источниками углерода, а М13 не потребляют ксилозу, мальтозу, слабо утилизуют сахарозу; бактерии изолята М17 слабо утилизуют углерод в составе солей уксусной кислоты; бактерии изолятов М21, М22 отличаются слабым ростом или его отсутствием на всех средах, кроме контрольной, содержащей глюкозу и ДЭ в высокой концентрации; представители изолята М24 слабо утилизуют практически все источники углерода, кроме фруктозы; бактерии изолята М23 слабо ути-

лизуют арабинозу; М28 – сахарозу; М24 – практически все источники углерода, кроме фруктозы.

Бактерии изолятов М41, М42, М43, М46, М47, М48, М71 обладают сходными свойствами и плохо потребляют (либо не усваивают) цитрат, арабинозу, галактозу, лактозу, мальтозу, предпочитая углерод аминокислот.

Показано, что, несмотря на различные предпочтения, подавляющее большинство исследованных бактерий наиболее успешно потребляют аминокислоты, но значительно различаются по отношению к другим источникам углерода.

Результаты эксперимента по исследованию способности нитчатых бактерий утилизировать различные источники азота сведены в табл. 3.

Показано, что наиболее успешно утилизируется азот в составе мочевины и дрожжевого экстракта. 14 изолятов не утилизируют либо слабо усваивают азот в составе солей аммония и нитратов (М3–М7, М21, М28, М31), однако лучше развиваются при внесении в среды ДЭ в качестве источника факторов роста, а наиболее эффективно – на контрольной среде с высокой концентрацией ДЭ, что позволяет сделать вывод об утилизации ими азота в составе органических соединений.

Таблица 3

### Способность нитчатых бактерий утилизировать различные источники азота

Изолят	Наличие роста бактерий на средах, содержащих в качестве источника азота						Контроль
	NH <sub>4</sub> Cl	KNO <sub>3</sub>	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	NH <sub>4</sub> Cl	KNO <sub>3</sub>	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	
	без добавления ДЭ			с добавлением ДЭ (0,0015%)			
М0	+++	++	++	++	++	++	+++
М2	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
М3	+	+	+++	+	+	+++	+++
М4	+	+	+++	+	+	+++	+++
М5	+	++	+++	++	+	+++	+++
М7	+	+	+++	–	+++	+++	+++
М9	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
М10	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
М11	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
М13	+	+++	+++	+	+++	+++	+++
М17	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
М21	–	–	+	+	++	+	+++
М22	–	–	+	+	+	++	+++
М23	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
М24	++	++	+++	+++	+++	+++	+++
М25	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
М26	+	++	+++	+	+++	+++	+++
М27	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
М28	–	–	+++	++	+	+++	+++
М31	–	–	+	++	++	+++	+++
М41	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++
М42	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
М43	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
М46	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
М47	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
М48	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
М50	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
М71	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++

Примечание. «–» – отсутствие роста; «+» – слабый рост; «++» – средний рост; «+++» – сильный рост.

Способность микроорганизмов деградировать органические соединения сточных вод определяется наличием и активностью ферментов, катализирующих окислительно-восстановительные реакции в клетке. Среди них важную роль играют оксидазы и каталазы.

По результатам эксперимента оксидазная активность выявлена лишь у пяти изолятов: М7, М13, М17, М24, М31. Большинство изолятов показывают каталазную активность, кроме М3, М21, М22.

Для установления наиболее приемлемого способа хранения полученных изолятов нитчатых бактерий применяли субкультивирование (метод пересеваемых культур) и хранение под слоем минерального масла [15].

Для субкультивирования была выбрана плотная среда R2A, рекомендуемая для нитчатых форм микроорганизмов, согласно [16]. Кроме того, показано, что изоляты, полученные на различных по составу средах, успешно растут в том числе и на натуральной, но малопитательной среде R2A. Чашки с посевами хранили в бытовом холодильнике при температуре 5–8°C для снижения эффективности метаболизма микроорганизмов.

В ходе работы подтверждена пригодность среды R2A для хранения исследуемых нитчатых форм бактерий методом субкультивирования. Установлено, что для успешной сохранности культур пересевы необходимо осуществлять не реже одного раза в месяц.

Для хранения под слоем минерального масла столбики с полужидкими средами R2A и ССВ засеивали культурами и после ее нарастания заливали слоем стерильного вазелинового масла высотой примерно 2 см. Покрытые маслом культуры хранили в вертикальном положении в бытовом холодильнике. Для проверки сохранности культур периодически (раз в квартал) определяли их жизнеспособность путем посева на плотные среды того же состава. Показано, что под слоем минерального масла выделенные нитчатые формы микроорганизмов успешно выживают в течение не менее чем 12 месяцев.

**Заключение.** Получены чистые культуры двадцати восьми изолятов нитчатых форм микроорганизмов, выделенных из биоценозов Минской очистной станции производства Минского очистного УП «Минскводоканал», определены их

морфологические и физиолого-биохимические характеристики.

Установлено, что большинство исследованных бактерий имеют палочковидную форму, за исключением М23, М25, у которых сферическая форма клеток; относятся к грамположительным или грам-вариабельным и только три изолята – к грамотрицательным; способны образовывать эндоспоры, кроме изолята М0. Выделенные микроорганизмы формируют нитчатые структуры диаметром 1,2–2,3 мкм, зачастую заключенные в чехлы, за исключением М11, М13, М21, М28, М43, М48, М50, М71, и иногда в капсулы (М7).

Определен спектр утилизируемых бактериями соединений углерода и азота. Установлено, что предпочтительным субстратом для подавляющего большинства исследованных нитчатых форм является углерод аминокислот, по отношению же к другим источникам углерода наблюдаются значительные различия.

Наиболее успешно микроорганизмы утилизируют азот в составе мочевины и аминокислот, хуже – в составе солей аммония и нитратов. Для четырех изолятов отмечена способность усваивать азот только в составе органических соединений.

Широкий круг утилизируемых бактериями соединений, характерных для городских сточных вод, позволяет исследованным нитчатым формам успешно развиваться в биореакторах очистных сооружений.

Наличие у большинства выделенных бактерий каталазной активности свидетельствует об их устойчивости к неблагоприятным факторам среды, в том числе присутствию в среде токсикантов. Оксидазная активность, обнаруженная у ряда микроорганизмов, является показателем высокой скорости окисления ими различных субстратов.

Была подтверждена пригодность среды R2A для краткосрочного (субкультивирование) и долгосрочного (под слоем минерального масла) хранения исследуемых нитчатых форм бактерий.

Полученные данные послужат основой для дальнейшей идентификации нитчатых форм бактерий, выявления их роли в развитии нитчатого вспухания активного ила и установления способов подавления развития данных микроорганизмов в биореакторах городских очистных сооружений.

### Список литературы

1. Маркевич Р. М., Гребенчикова И. А., Рымовская М. В. Биотехнологическая переработка промышленных отходов. Минск: БГТУ, 2018. 300 с.
2. Использование микроскопирования для оценки экологически значимых характеристик различных микробиоценозов / В. А. Юрченко [и др.] // Вестник ХНАДУ. 2008. № 43. С. 92–97.
3. Reasoner D. J., Geldreich E. E. A new medium for the enumeration and subculture of bacteria from potable water // Applied and Environmental Microbiology. 1985. Vol. 49, no. 1. P. 1–7. DOI: 10.1128/aem.49.1.1-7.1985.

4. *Nocardia pinensis* sp. nov., an actinomycete found in activated sludge foams in Australia / L. L. Blackall [et al.] // *The Journal of General Microbiology*. 1989. Vol. 135, no. 6. P. 1547–1558. DOI: 10.1099/00221287-135-6-1547.
5. Eikelboom D. H. Filamentous organisms observed in activated sludge // *Water Research*. 1975. Vol. 9, no. 4. P. 365–388. DOI: 10.1016/0043-1354(75)90182-7.
6. Stokes J. L. Studies on the filamentous sheathed iron bacterium *Sphaerotilus natans* // *Journal of Bacteriology*. 1954. Vol. 67, no. 3. P. 278–291. DOI: 10.1128/jb.67.3.278-291.1954.
7. Siering P. L., Ghiorse W. C. Phylogeny of the Sphaerotilus-Leptothrix group inferred from morphological comparisons, genomic fingerprinting, and 16S ribosomal DNA sequence analyses // *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*. 1996. Vol. 46, no. 1. P. 173–182. DOI: 10.1099/00207713-46-1-173.
8. Кузнецова Е. А. Микробиология. Орел: ОрелГТУ, 2005. 188 с.
9. Белясова Н. А. Микробиология. Лабораторный практикум. Минск: БГТУ, 2007. 160 с.
10. Чубенко Г. И. Методы идентификации бактерий. Благовещенск: ФГБОУ ВО Амурская ГМА, 2018. 44 с.
11. Лабораторный практикум по микробиологии / Е. Р. Грицкевич [и др.]. Минск: ИВЦ Минфина, 2017. 113 с.
12. Микробиология. Рабочая тетрадь для лабораторно-практических занятий / И. Б. Ившина [и др.]. Пермь: ПГНИУ, 2022. 100 с.
13. Концевая И. И. Микробиология: культивирование и рост бактерий. Чернигов: Изд-во «Десна Полиграф», 2017. 44 с.
14. Красникова Л. В., Гунькова П. И. Общая и пищевая микробиология. СПб.: Университет ИТМО, 2016. 134 с.
15. Белясова Н. А. Микробиология. Минск: БГТУ, 2005. 292 с.
16. Kämpfer P. Detection and cultivation of filamentous bacteria from activated sludge // *FEMS Microbiology Ecology*. 1997. Vol. 23, no. 3. P. 169–181. DOI: 10.1111/j.1574-6941.1997.tb00400.x.

#### References

1. Markevich R. M., Grebenchikova I. A., Rymovskaya M. V. *Biotekhnologicheskaya pererabotka promyshlennykh otkhodov* [Biotechnological processing of industrial waste]. Minsk, BGTU Publ., 2018. 300 p. (In Russian).
2. Yurchenko V. A., Dyagovets Ya. S., Khromenkova E. S., Ostapova A. S. Using microscopy to assess the ecologically significant characteristics of various microbiocenoses. *Vestnik KhNADU* [Bulletin of the Kharkiv National Automobile and Road University], 2008, no. 43, pp. 92–97 (In Russian).
3. Reasoner D. J., Geldreich E. E. A new medium for the enumeration and subculture of bacteria from potable water. *Applied and Environmental Microbiology*, 1985, vol. 49, no. 1, pp. 1–7. DOI: 10.1128/aem.49.1.1-7.1985.
4. Blackall L. L., Parlett J. H., Hayward A. C., Minnikin D. E., Greenfield P. F., Harbers A. E. *Nocardia pinensis* sp. nov., an actinomycete found in activated sludge foams in Australia. *The Journal of General Microbiology*, 1989, vol. 135, no. 6, pp. 1547–1558. DOI: 10.1099/00221287-135-6-1547.
5. Eikelboom D. H. Filamentous organisms observed in activated sludge. *Water Research*, 1975, vol. 9, no. 4, pp. 365–388. DOI: 10.1016/0043-1354(75)90182-7.
6. Stokes J. L. Studies on the filamentous sheathed iron bacterium *Sphaerotilus natans*. *Journal of Bacteriology*, 1954, vol. 67, no. 3, pp. 278–291. DOI: 10.1128/jb.67.3.278-291.1954.
7. Siering P. L., Ghiorse W. C. Phylogeny of the Sphaerotilus-Leptothrix group inferred from morphological comparisons, genomic fingerprinting, and 16S ribosomal DNA sequence analyses. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 1996, vol. 46, no. 1, pp. 173–182. DOI: 10.1099/00207713-46-1-173.
8. Kuznetsova E. A. *Mikrobiologiya* [Microbiology]. Orel, OrelGTU Publ., 2005. 188 p. (In Russian).
9. Belyasova N. A. *Mikrobiologiya. Laboratornyy praktikum* [Microbiology. Laboratory workshop]. Minsk, BGTU Publ., 2007. 160 p. (In Russian).
10. Chubenko G. I. *Metody identifikatsii bakteriy* [Methods of identification of bacteria]. Blagoveshchensk, FGBOU VO Amurskaya GMA Publ., 2018. 44 p. (In Russian).
11. Gritskevich E. R., Ikonnikova N. V., Buchenkov I. E., Ryshkel' O. S., Shutova A. G. *Laboratornyy praktikum po mikrobiologii* [Laboratory workshop on microbiology]. Minsk, IVTs Minfina Publ., 2017. 113 p. (In Russian).
12. Ivshina I. B., Kamenskikh T. N., Tyumina E. A., El'kin A. A. *Mikrobiologiya. Rabochaya tetrad' dlya laboratorno-prakticheskikh zanyatiy* [Microbiology. Workbook for laboratory and practical training]. Perm, PGNIU Publ., 2022. 100 p. (In Russian).

13. Kontsevaya I. I. *Mikrobiologiya: kul'tivirovaniye i rost bakteriy* [Microbiology: cultivation and growth of bacteria]. Chernigov, Izdatel'stvo "Desna Poligraf" Publ., 2017. 44 p. (In Russian).
14. Krasnikova L. V., Gun'kova P. I. *Obshchaya i pishchevaya mikrobiologiya* [General and Food Microbiology]. St. Petersburg, Universitet ITMO Publ., 2016. 134 p. (In Russian).
15. Belyasova N. A. *Mikrobiologiya* [Microbiology]. Minsk, BGTU Publ., 2005. 292 p. (In Russian).
16. Kämpfer P. Detection and cultivation of filamentous bacteria from activated sludge. *FEMS Microbiology Ecology*, 1997, vol. 23, no. 3, pp. 169–181. DOI: 10.1111/j.1574-6941.1997.tb00400.x.

#### Информация об авторах

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

**Гребенчикова Ирина Александровна** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: greb\_irina\_al@mail.ru

**Маркевич Раиса Михайловна** – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: marami-bstu@yandex.ru

**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

#### Information about the authors

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

**Grebchikova 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: greb\_irina\_al@mail.ru

**Markevich Raisa Mikhaylovna** – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: marami-bstu@yandex.ru

**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

Поступила 13.06.2024

УДК 678.745.32:004.925:661.727.4

**Е. И. Кордикова, Г. Н. Дьякова, В. Б. Ходер, В. Е. Смян**  
Белорусский государственный технологический университет

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРОВ АЦЕТОНА НА КАЧЕСТВО БОКОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ НАПЕЧАТАННЫХ ИЗДЕЛИЙ**

В условиях роста популярности аддитивных технологий и широкого применения 3D-печати в различных отраслях – от промышленности до медицины – вопрос обеспечения высокого качества поверхности напечатанных изделий становится все более актуальным. Целью исследования является анализ влияния паров ацетона на качество поверхности 3D-печатных деталей из акрилонитрилбутадиенстирола (ABS).

В ходе эксперимента использовались напечатанные образцы из ABS-пластика. Они помещались в специально сконструированную камеру, где создавалась атмосфера горячих паров ацетона. Температура внутри нее поддерживалась на уровне 56°C, что является оптимальным для растворения верхнего слоя ABS-пластика без ухудшения его структурной целостности. Установка оснащена датчиком температуры и системой вывода паров ацетона, что предотвращает передержку и обеспечивает безопасность процесса.

В результате проведенных экспериментальных исследований процесса обработки напечатанных образцов парами ацетона горячим методом установлено, что изменение параметров шероховатости с течением времени и скорость сглаживания имеют нелинейную зависимость. Для получения глянцевой поверхности с показателями шероховатости  $Ra = 0,2$  мкм и  $Rz = 1$  мкм достаточно 10 мин. Процесс сглаживания оказался довольно эффективным для снижения шероховатости на 90%. Однако следует отметить, что данная обработка также приводит к нежелательному сглаживанию острых ребер, что может быть критично для некоторых применений.

Полученные экспериментальные зависимости показателей шероховатости поверхности от времени выдержки в горячих парах ацетона и скорости процесса сглаживания могут быть полезны для оценки эффективности химической постобработки поверхности ацетоном и определения требуемой степени обработки. Это исследование демонстрирует важность точного контроля времени обработки, так как чрезмерная выдержка может привести к избыточному сглаживанию и потере критических геометрических характеристик.

Текущие результаты стимулируют дальнейшие исследования в области усовершенствования технологии химической обработки поверхностей, а также разработки новых систем контроля и оптимизации параметров обработки, что поспособствует повышению качества и расширению применения 3D-печатных изделий в различных сферах.

**Ключевые слова:** аддитивные технологии, ABS, постобработка, качество поверхности, ацетон, профилограмма.

**Для цитирования:** Кордикова Е. И., Дьякова Г. Н., Ходер В. Б., Смян В. Е. Экспериментальное исследование влияния паров ацетона на качество боковой поверхности напечатанных изделий // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 176–183. DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-20.

**E. I. Kordikova, H. N. Dyakova, V. B. Khodzer, V. E. Smeyan**  
Belarusian State Technological University

### **EXPERIMENTAL STUDY OF THE EFFECT OF ACETONE VAPORS ON THE QUALITY OF THE SIDE SURFACE OF THE PRINTED PRODUCTS**

With the growing popularity of additive technologies and the widespread use of 3D printing in various industries – from industry to medicine – the issue of ensuring high surface quality of printed products is becoming increasingly relevant. The aim of the study is to analyze the effect of acetone vapor on the surface quality of 3D printed parts made of acrylonitrile butadiene styrene (ABS).

During the experiment, printed samples made of ABS plastic were used. They were placed in a specially designed chamber, where an atmosphere of hot acetone vapors was created. The temperature inside it was maintained at 56°C, which is optimal for dissolving the upper layer of ABS plastic without compromising its structural integrity. The unit is equipped with a temperature sensor and an acetone vapor extraction system, which prevents overexposure and ensures the safety of the process.

As a result of the experimental studies of the process of processing printed samples with acetone vapors by the hot method, it was found that the change in roughness parameters over time and the smoothing

rate have a nonlinear dependence. It takes 10 minutes to obtain a glossy surface with roughness values of  $Ra = 0.2$  microns and  $Rz = 1$  microns. The smoothing process proved to be effective enough to reduce roughness by 90%. However, it should be noted that such processing also leads to undesirable smoothing of sharp edges, which may be critical for some applications.

The obtained experimental dependences of surface roughness indicators on the exposure time in hot acetone vapors and the speed of the smoothing process can be useful for evaluating the effectiveness of chemical post-treatment of the surface with acetone and determining the required degree of treatment. This study demonstrates the importance of precise control of processing time, as excessive exposure can lead to excessive smoothing and loss of critical geometric characteristics.

The current results stimulate further research in the field of improving the technology of chemical surface treatment, as well as the development of new control systems and optimization of processing parameters, which will contribute to improving the quality and expanding the use of 3D printed products in various fields.

**Keywords:** additive technologies, ABS, post-treatment, surface quality, acetone, profilogram.

**For citation:** Kordikova E. I., Dyakova H. N., Khodzer V. B., Smeyan V. E. Experimental study of the effect of acetone vapors on the quality of the side surface of the printed products. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 2 (283), pp. 176–183 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-20.

**Введение.** Моделирование методом последовательной укладки расплавленного слоя из термопластичных материалов (FDM – Fused Deposition Modeling) – самый популярный процесс 3D-печати [1, 2].

В качестве расходных материалов широкое применение приобрели полимеры на основе стиролов, в частности акрилонитрилбутадиенстирол (ABS) из-за своих универсальных свойств и хорошего соотношения показателей цена-качество [3, 4].

В результате создания по технологии послойной укладки объекты имеют характерную слоистую структуру поверхностей с возможным искажением геометрии и точности размеров конечных деталей [5], вызванных послойным нанесением, а высота ступеньки соответствует шагу построения (рис. 1) [6–9].

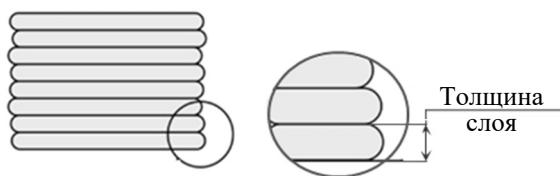


Рис. 1. Послойный принцип построения модели

Качество поверхности прототипа зачастую зависит от ориентации модели на рабочей платформе [10]. В некоторых исследованиях сообщается, что толщина слоя и ориентация детали так же являются важными факторами, влияющими на шероховатость поверхности изделий, напечатанных на 3D-принтере [11–13].

При этом нет теоретической модели, которая могла бы описать функциональную зависимость шероховатости поверхности образца [14] от параметров процесса печати.

Несколько авторов изучали влияние параметров 3D-печати на среднюю шероховатость поверхности ( $Ra$ ) боковых стенок, полученную при моделировании методом FDM. Установлено, что низкая температура, высокая скорость 3D-печати, среднее заполнение, малая толщина слоя рекомендуются для снижения  $Ra$  при 3D-печати изделий из акрилонитрилбутадиенстирола [15].

Низкое качество поверхности, в частности слоистости боковой части, отличает напечатанные изделия от полученных по традиционным технологиям, например, литьем под давлением. Для того чтобы улучшить ситуацию, часто требуется дополнительная обработка изделий после 3D-печати – постобработка [5].

Необходимость последующей обработки зависит от назначения изделия, размеров модели, материала, типа технологии, выбранной при изготовлении прототипа.

Некоторые из методов финишной обработки включают шлифование, холодную сварку, заполнение зазоров, полировку, покраску, нанесение дополнительного эпоксидного покрытия и т. п. [16].

Наиболее эффективной считается химическая обработка поверхности растворителем при непосредственном контакте или в его парах, в этом случае деталь находится в атмосфере испарений вещества. Известны композиции растворителей для сглаживания неровностей поверхности различных полимерных материалов: ацетон, этилацетат, дихлорэтан и др.

Проведены исследования, посвященные использованию химических растворителей (таких как ацетон) для улучшения качества поверхности напечатанных деталей из ABS-пластика [11, 12, 17]. Этот процесс дешевле, быстрее и дает лучший результат [18, 19]. Однако до сих пор

имеется мало информации о влиянии ацетона как растворителя на рельеф поверхности при сглаживании деталей из ABS-пластика под действием пара.

В исследованиях [20–23] изучены различные методы обработки деталей из ABS-пластика парами ацетона. Отмечается, что обработка ацетоном приводит к значительному снижению шероховатости поверхности деталей без существенного изменения размеров при оптимальных параметрах обработки. Исследования выявили оптимальные параметры сглаживания при разной длительности обработки ацетоном, с разными углами печати и количеством циклов [24]. Однако следует отметить, что обработка ацетоном также влияет на механические свойства деталей [17] и точность их размеров, что требует дальнейших исследований для оптимизации процесса с учетом всех факторов.

В литературных источниках нет четкого определения времени обработки ABS-пластика парами ацетона, что связано, вероятно, с изменяющимся соотношением входящих в сополимер компонентов. Поэтому необходимо проводить эксперименты для конкретного полимера от определенного производителя для установления зависимостей.

**Основная часть.** В представленной работе приведены результаты исследований изменения качества поверхности образцов из ABS-пластика, напечатанных по технологии FDM, при выполнении химической постобработки выдержкой в парах ацетона.

Для проведения исследований изготовили образцы из ABS-пластика фирмы Alfa-Filament на 3D-принтере Ultimaker 3. Образцы представляли собой кубики со сторонами 50 мм при горизонтальном расположении и печатались на грани со 100%-ным заполнением и направлением движения головки при укладке слоев  $\pm 45^\circ$ .

Печать осуществляли при температуре экструдера 220°C и подогреве стола до 70°C со скоростью 60 мм/с и толщиной слоя 0,2 мм.

Для снижения слоистости боковой поверхности напечатанных образцов применяли химическую постобработку в парах ацетона горячим методом в специально разработанной для этого экспериментальной установке (рис. 2).

Установка представляет собой прозрачный бокс, который состоит из двух отделений. В нижнем находится контейнер с ацетоном (200 мл), верхний предназначен для расположения образцов в подвешенном состоянии или на решетке так, чтобы пары ацетона свободно проходили через отверстия и обрабатывали изделия со всех сторон равномерно. Контейнер с растворителем устанавливается на разогретую поверхность в основании установки, которая поддерживает температуру кипения ацетона 56°C с точностью 1°C.

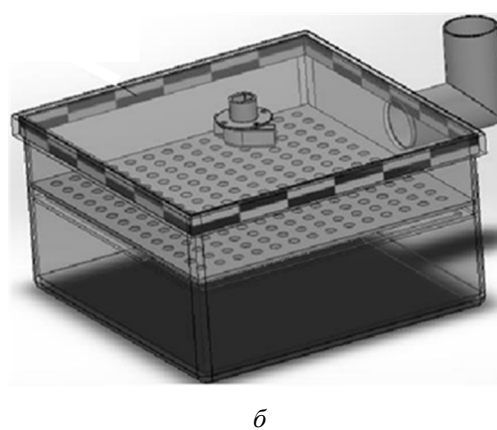
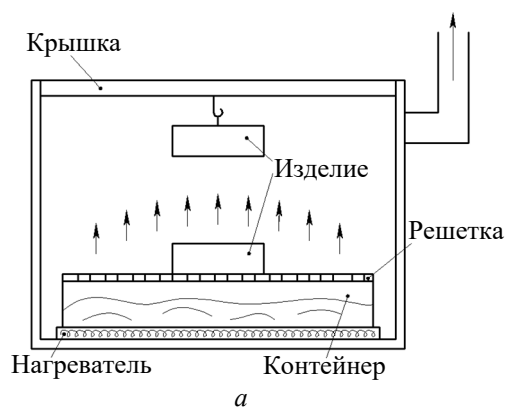


Рис. 2. Экспериментальная установка: а – схема; б – 3D-модель

В верхней крышке контейнера с растворителем закреплен вентилятор, подключенный к источнику питания.

Вентилятор функционирует в качестве средства распределения образующегося пара по объему бокса. Крышка бокса имеет отверстие для вывода паров растворителя через подключенную в вытяжную вентиляцию выводную трубу. Работа установки обязательно осуществляется в вытяжном шкафу.

Съемная решетка позволяет при необходимости проводить обработку растворителем методом прямого погружения.

После обработки в парах ацетона образцы извлекают из ванны и оставляют для просушки с целью предотвращения появления коробления и отпечатков на размягченной поверхности.

Для изучения влияния продолжительности воздействия паров растворителя на качество поверхности записывали профилограммы в направлении синтеза образцов и определяли параметры шероховатости.

Запись профилограммы осуществляли с использованием профилографа «СЕЙТРОНИК ПШ8-1» методом непосредственного контакта с измеряемой поверхностью (рис. 3).

Действие прибора основано на принципе ощупывания неровностей контролируемой

поверхности алмазной иглой щупа датчика и преобразования возникающих при этом механических колебаний щупа в электрический сигнал, изменяющийся пропорционально этим колебаниям.

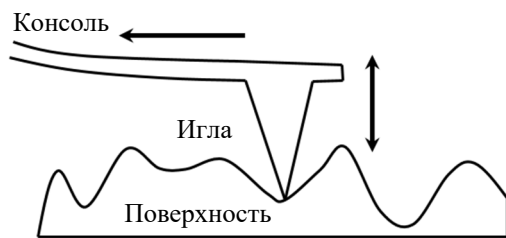


Рис. 3. Движение щупа на шероховатой поверхности

В качестве измерительного инструмента использовался алмазный наконечник с углом наклона  $90^\circ$  и радиусом  $0,010$  мм. Скорость перемещения щупа находится в пределах  $(1,00 \pm 0,05)$  мм/с. Максимальная длина оценки (базовая длина) равна  $12,5$  мм.

Максимальное значение статического измерительного усилия составляет  $0,004$  Н.

Определение параметров шероховатости производили по системе средней линии (ГОСТ 25142–82 «Шероховатость поверхности. Термины и определения») в соответствии с номенклатурой и соотношениями значений парамет-

ров, предусмотренными ГОСТ 2789–73 «Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики».

Результат эксперимента оценивали по сравнению шероховатостей поверхности напечатанной детали до и после химической обработки.

Наибольшая продолжительность выдержки в парах ацетона ограничивалась оплыванием и деформацией формы образцов, определяемых визуально. Запись профилограмм и установление параметров шероховатости проводили с интервалом  $30$  с.

На рис. 4 представлены характерные профилограммы, которые отражают этапы сглаживания боковой поверхности напечатанного изделия.

На рис. 4, а показана профилограмма для начального образца, где наблюдается характерный ступенчатый эффект деталей, напечатанных методом FDM (рис. 5). Величина шага выступов соответствует толщине слоя. Значение отклонений профиля  $Ra$  в пределах базовой длины составляет  $13,70$  мкм,  $Rz = 58,3$  мкм. При этом высота пиков колеблется от  $15$  до  $28$  мкм, что указывает на смещение слоев при печати.

С увеличением времени выдержки в среде паров ацетона до  $2$  мин (рис. 4, б) поверхности начинают сглаживаться, а параметры шероховатости уменьшаются до значений  $Ra = 7,8$  мкм и  $Rz = 38,8$  мкм.

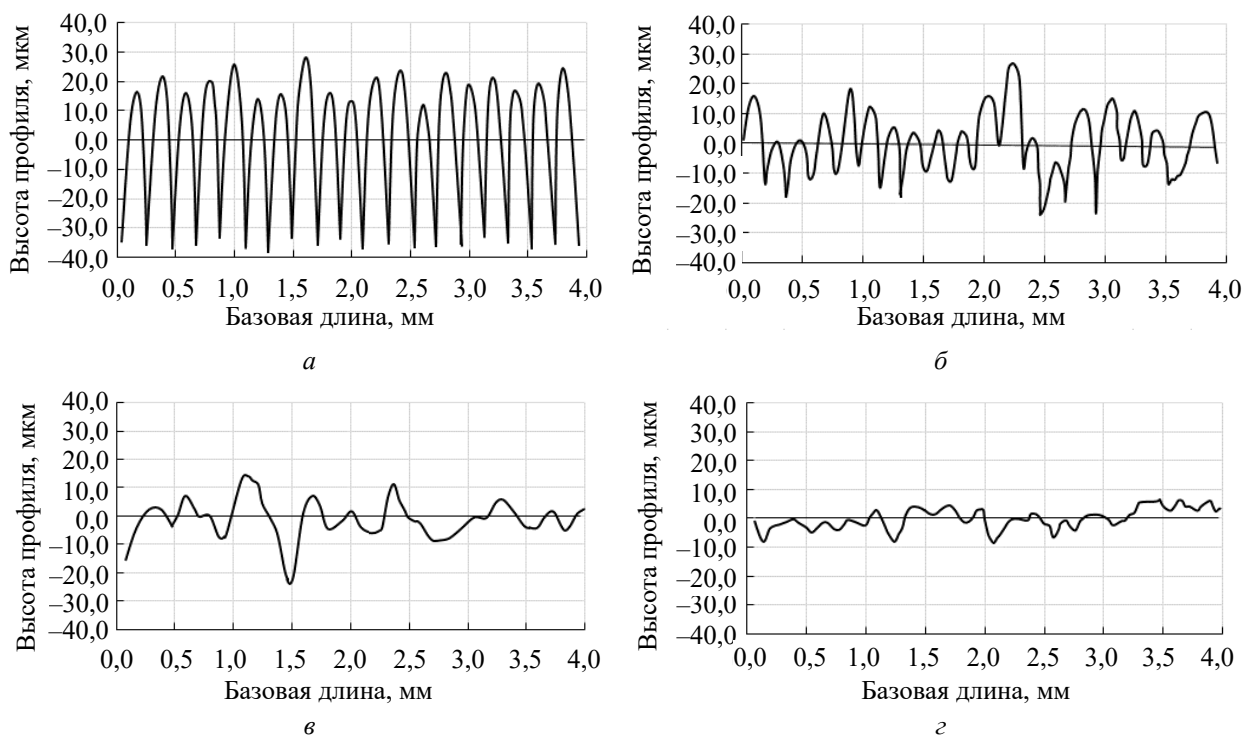


Рис. 4. Профилограммы поверхности в зависимости от времени выдержки в парах ацетона:

а – исходный образец; б – время выдержки 2 мин;

в – время выдержки 5 мин; г – время выдержки 10 мин



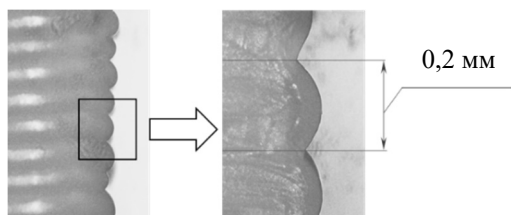


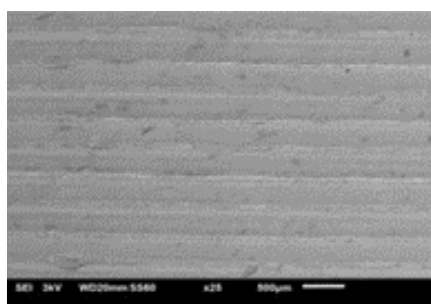
Рис. 5. Боковая поверхность напечатанного образца

Выдержка на протяжении 5 мин приводит к расплавлению выступов и «стеканию» некоторого количества материала во впадины. При этом в отдельных местах наблюдается увеличение  $R_{max}$ , что указывает на «протравливание» поверхности, т. е. проникание ацетона вглубь образца по поверхности контакта между слоями (рис. 4, в). При этом  $Rz$  снижается до 11 мкм, а  $Ra$  – до 2,2 мкм. Профиль поверхности образца выравнивается.

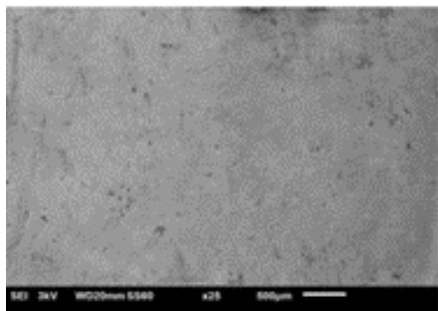
В результате выдержки в парах ацетона в течение 10 мин получается выглаженная глянцевая поверхность (рис. 4, г) с показателем  $Ra = 0,1-0,2$  мкм.

Дальнейшее увеличение времени обработки парами при изучении профилограмм не дает существенного изменения по качеству поверхности, однако наблюдается образование микропузырей под тонким поверхностным слоем, а также нежелательное закругление ребер и углов.

На рис. 6 изображены поверхности образцов с видимыми линиями слоев до обработки (рис. 6, а) и результат воздействия паров ацетона (рис. 6, б). На фотографии заметны сглаживание поверхности, исчезновение слоистости и наличие микропузырей на поверхности.



а



б

Рис. 6. Поверхность образца: а – до обработки; б – после обработки

Изменение основных показателей шероховатости от времени выдержки в парах ацетона представлено на рис. 7. С величиной достоверности аппроксимации экспериментальных данных 0,98 установлена снижающаяся экспоненциальная зависимость указанного параметра.

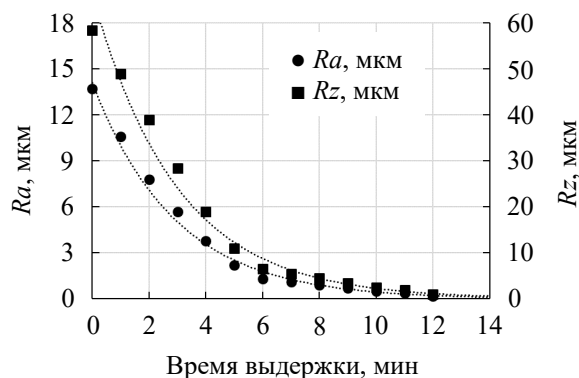


Рис. 7. Изменение параметров шероховатости с течением времени

График зависимости изменения показателей шероховатости позволяет установить закон изменения величины и в последующем рассчитать время выдержки для получения заданной шероховатости поверхности.

Скорость прохождения процесса сглаживания определяется одновременным протеканием растворения и оплывания поверхности, поэтому можно характеризовать скорость изменения высоты профиля при постоянных внешних условиях.

Скорость изменения параметра находится как:

$$v = \frac{\Delta Rz}{\Delta t},$$

где  $v$  – скорость сглаживания, мкм/с;  $\Delta Rz$  – изменение параметра шероховатости;  $\Delta t$  – приращение по времени, с.

При увеличении продолжительности выдержки образцов в парах ацетона скорость процесса экспоненциально снижается, выходя на плато (рис. 8).

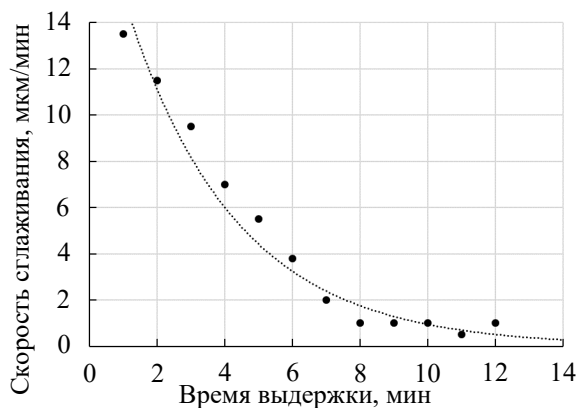


Рис. 8. Скорость изменения высоты неровностей профиля

**Заключение.** В результате проведенных экспериментальных исследований процесса обработки напечатанных образцов парами ацетона горячим методом установлено, что изменение параметров шероховатости с течением времени и скорость сглаживания имеют нелинейную зависимость. С целью получения глянцевого покрытия с показателями шероховатости  $Ra = 0,2$  мкм и  $Rz = 1$  мкм достаточно 8 мин.

Результаты могут быть полезны для оценки эффективности сглаживания поверхности ацетоном и определения требуемой степени обработки, поскольку, несмотря на простоту, регулировать процесс сложно.

Для того чтобы избежать передержки изделий в ацетоне, необходимо установить датчик регулирования температуры нагрева ацетона и таймер, а также предусмотреть вывод ацетона из камеры обработки и достаточную вентиляцию помещения.

### Список литературы

1. Зотов О. Ю., Фролов Д. А. Особенности метода изготовления изделий путем послойного наплавления материала // Ученый XXI века. Технические науки. 2016. № 1. С. 7–11.
2. Аддитивные технологии – динамично развивающееся производство / О. Н. Гончарова [и др.] // Инженерный вестник Дона. 2016. № 4. С. 1–12.
3. Tensile strength of commercial polymer materials for fused filament fabrication 3D printing / G. Narendran Tanikella [et al.] // Additive Manufacturing. 2017. Vol. 15. P. 40–47.
4. Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing / S. Ligon [et al.] // Chemical Reviews. 2017. Vol. 117, no. 15. P. 10212–10290.
5. Effect of post-process treatments on mechanical properties and surface characteristics of 3D printed short glass fiber reinforced PLA/TPU using the FDM process / Lan Cao [et al.] // CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology. 2023. Vol. 41. P. 135–143.
6. Зленко М. А., Попович А. А., Мутылина И. Н. Аддитивные технологии в машиностроении. СПб.: Издательство политехнического университета, 2013. 222 с.
7. Определение геометрической точности и шероховатости поверхности малогабаритных деталей круглого и квадратного сечения, получаемых в зависимости от расположения в рабочем пространстве принтера по технологии селективного лазерного плавления из стали марки 12Х18Н10Т / И. В. Горбатов [и др.] // Вестник Концерна ВКО «Алмаз – Антей». 2019. № 1. С. 59–67.
8. Galantucci L. M., Lavecchia F., Percoco G. Experimental study aiming to enhance the surface finish of fused deposition modeled parts // CIRP Annals Manufacturing Technology. 2009. Vol. 58, no. 1. P. 189–192.
9. Zhang S. Numerical evaluation of ABS parts fabricated by fused deposition modeling and vapor smoothing // Advances in Science, Technology and Engineering Systems Journal. 2017. Vol. 2, no. 6. P. 157–161.
10. Куликов М. Ю., Ларионов М. А., Гусев Д. В. Исследование взаимосвязи шероховатости поверхности прототипированных образцов с условиями их базирования при изготовлении // Вестник Брянского государственного технического университета. 2016. № 2 (50). С. 108–111.
11. Chohan J. S., Singh R. Pro and post processing techniques to improve surface characteristics of FDM parts: a state of art review and future applications // Rapid Prototyping Journal. 2017. No. 3. P. 495–513.
12. Dimensional accuracy analysis of coupled fused deposition modeling and vapour smoothing operations for biomedical applications / J. S. Chohan [et al.] // Composites. Part B: Engineering. 2017. Vol. 117. P. 138–149.
13. Sensitivity of RP surface finish to process parameter variation / B. Vasudevarao [et al.] // Solid Freeform Fabrication Proceedings. 2000. P. 251–258.
14. Vasilescu M. D., Groza I. V. Influence of technological parameters on the roughness and dimension of flat parts generated by FDM 3D printing // Nonconventional Technologies Review. 2017. Vol. 21, no. 3. P. 18–23.
15. Investigation on the Scale Factor applicable to ABS based FDM Additive Manufacturing / H. Rahman [et al.] // Materials Today: Proceedings. 2018. Vol. 5. P. 1640–1648.
16. Постобработка моделей после 3D печати // 3D-DIY. URL: <https://3d-diy.ru/wiki/3d-printery/postobrabotka-modelej-posle-3d-pechati/> (дата обращения: 10.03.2024).
17. Якубович Д. И., Васеничева А. В. Снижение шероховатости поверхности изделий из пластика ABS, полученных методом аддитивных технологий // Вестник Белорусско-Российского университета. 2021. № 3 (72). С. 99–107.
18. Investigation of post processing techniques to reduce the surface roughness of fused deposition modeled parts / A. S. Rao [et al.] // International Journal of Mechanical Engineering and Technology. 2012. Vol. 3 (3). P. 531–544.
19. Garg A., Bhattacharya A., Batish A. On surface finish and dimensional accuracy of FDM parts after cold vapor treatment // Materials and Manufacturing Processes. 2016. Vol. 31 (4). P. 522–529.
20. Garg A., Bhattacharya A., Batish A. Effect of cold vapour treatment on geometric accuracy of fused deposition modelling Parts // Rapid Prototyping Journal. 2017. Vol. 23, no. 6. P. 1226–1236.

21. Lalehpour A., Janeteas C., Barari A. Surface Roughness of FDM Parts after Post-Processing with Acetone Vapor Bath Smoothing Process // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2018. Vol. 95. P. 1505–1520.
22. Singh J., Singh R., Singh H. Investigations for improving the surface finish of FDM based ABS replicas by chemical vapor smoothing process: a case study // *Assembly Automation*. 2017. Vol. 37, no. 1. P. 13–21.
23. Neff C., Trapuzzano M., Crane N. B. Impact of Vapor Polishing on Surface Quality and Mechanical Properties of Extruded ABS // *Rapid Prototyping Journal*. 2018. Vol. 24, no. 2. P. 501–508.
24. Investigation for surface finish improvement of FDM parts by vapor smoothing process / R. Singh [et al.] // *Composites. Part B: Engineering*. 2017. Vol. 111. P. 228–234.

### References

1. Zotov O. Yu., Frolov D. A. Features of the method of manufacturing products by layer-by-layer deposition of material. *Uchenyy XXI veka. Tekhnicheskiye nauki* [Scientists of the XXI century. Technical sciences], 2016, no. 1, pp. 7–11 (In Russian).
2. Goncharova O. N., Berezhnoy Yu. M., Bessarabov E. N., Kadamov E. A., Gaynutdinov T. M., Nagopet'yan E. M., Kovina V. M. Additive technologies – dynamically developing production. *Inzhenernyy vestnik Dona* [Engineering Bulletin of the Don], 2016, no. 4, pp. 1–12 (In Russian).
3. Tanikella G. Nagendra, Wittbrodt B., Pearce M. Joshua. Tensile strength of commercial polymer materials for fused filament fabrication 3D printing. *Additive Manufacturing*, 2017, vol. 15, pp. 40–47.
4. Ligon S., Liska R., Stampfl J., Gurr M., Mülhaupt R. Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing. *Chemical Reviews*, 2017, vol. 117, no. 15, pp. 10212–10290.
5. Lan Cao, Jianhua Xiao, Jin Kuk Kim, Xiaojie Zhang. Effect of post-process treatments on mechanical properties and surface characteristics of 3D printed short glass fiber reinforced PLA/TPU using the FDM process. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, 2023, vol. 41, pp. 135–143.
6. Zlenko M. A., Popovich A. A., Mutylina I. N. *Additivnyye tekhnologii v mashinostroyeni* [Additive technologies in mechanical engineering]. St. Petersburg, Izdatel'stvo politekhnicheskogo universiteta Publ., 2013. 222 p. (In Russian).
7. Gorbatov I. V., Orlov Yu. A., Antyufeev V. A., Tel'gerekova T. V., Orlova N. Yu. Determination of the geometric accuracy and surface roughness of small-sized round and square-section parts obtained depending on the location in the working space of the printer using selective laser melting technology made of steel grade 12X18H10T. *Vestnik Kontserna VKO "Almaz – Antey"* [Bulletin of the East Kazakhstan Region "Almaz – Antey" Concern], 2019, no. 1, pp. 59–67 (In Russian).
8. Galantucci L. M., Lavecchia F., Percoco G. Experimental study aiming to enhance the surface finish of fused deposition modeled parts. *CIRP Annals Manufacturing Technology*, 2009, vol. 58, no. 1, pp. 189–192.
9. Zhang S. Numerical evaluation of ABS parts fabricated by fused deposition modeling and vapor smoothing. *Advances in Science, Technology and Engineering Systems Journal*, 2017, vol. 2, no. 6, pp. 157–161.
10. Kulikov M. Yu., Larionov M. A., Gusev D. V. Investigation of the relationship between the surface roughness of prototyped samples and the conditions of their basing during manufacture. *Vestnik Bryanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Bryansk State Technical University], 2016, no. 2 (50), pp. 108–111 (In Russian).
11. Chohan J. S., Singh R. Pro and post processing techniques to improve surface characteristics of FDM parts: a state of art review and future applications. *Rapid Prototyping Journal*, 2017, no. 3, pp. 495–513.
12. Chohan J. S., Singh R., Boparai K. S., Penna R., Fraternali F. Dimensional accuracy analysis of coupled fused deposition modeling and vapour smoothing operations for biomedical applications. *Composites. Part B: Engineering*, 2017, vol. 117, pp. 138–149.
13. Vasudevarao B., Natarajan D. P., Henderson M., Razdan A. Sensitivity of RP surface finish to process parameter variation. *Solid Freeform Fabrication Proceedings*, 2000, pp. 251–258.
14. Vasilescu M. D., Groza I. V. Influence of technological parameters on the roughness and dimension of flat parts generated by FDM 3D printing. *Nonconventional Technologies Review*, 2017, vol. 21, no. 3, pp. 18–23.
15. Rahman H., John T., Sivadasan M., Singh N. Investigation on the Scale Factor applicable to ABS based FDM Additive Manufacturing. *Materials Today: Proceedings*, 2018, vol. 5, pp. 1640–1648.
16. Post-processing of models after 3D printing. Available at: <https://3d-diy.ru/wiki/3d-printery/post-obrabotka-modelej-posle-3d-pechati/> (accessed 10.03.2024) (In Russian).
17. Yakubovich D. I., Vasenicheva A. V. Reduction of surface roughness of ABS plastic products obtained by additive technologies. *Vestnik Belorussko-Rossiyskogo universiteta* [Bulletin of the Belarusian-Russian University], 2021, no. 3 (72), pp. 99–107 (In Russian).
18. Rao A. S., Dharap M. A., Venkatesh J. V., Ojha D. Investigation of post processing techniques to reduce the surface roughness of fused deposition modeled parts. *International Journal of Mechanical Engineering and Technology*, 2012, vol. 3 (3), pp. 531–544.

19. Garg A., Bhattacharya A., Batish A. On surface finish and dimensional accuracy of FDM parts after cold vapor treatment. *Materials and Manufacturing Processes*, 2016, vol. 31 (4), pp. 522–529.

20. Garg A., Bhattacharya A., Batish A. Effect of cold vapour treatment on geometric accuracy of fused deposition modelling Parts. *Rapid Prototyping Journal*, 2017, vol. 23, no. 6, pp. 1226–1236.

21. Lalehpour A., Janeteas C., Barari A. Surface Roughness of FDM Parts after Post-Processing with Acetone Vapor Bath Smoothing Process. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2018, vol. 95, pp. 1505–1520.

22. Singh J., Singh R., Singh H. Investigations for improving the surface finish of FDM based ABS replicas by chemical vapor smoothing process: a case study. *Assembly Automation*, 2017, vol. 37, no. 1, pp. 13–21.

23. Neff C., Trapuzzano M., Crane N. B. Impact of Vapor Polishing on Surface Quality and Mechanical Properties of Extruded ABS. *Rapid Prototyping Journal*, 2018, vol. 24, no. 2, pp. 501–508.

24. Singh R., Singh S., Singh J., Fabbrocino F., Fraternali F. Investigation for surface finish improvement of FDM parts by vapor smoothing process. *Composites. Part B: Engineering*, 2017, vol. 111, pp. 228–234.

### Информация об авторах

**Кордикова Елена Ивановна** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры механики и конструирования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kordikova@belstu.by

**Дьякова Галина Николаевна** – магистр технических наук, старший преподаватель кафедры механики и конструирования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kravchenyagn1994@gmail.com

**Ходер Виктория Богуславовна** – аспирант кафедры механики и конструирования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vh58998673194@gmail.com

**Смян Вероника Евгеньевна** – инженер кафедры механики и конструирования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: verunya.smeyan@mail.ru

### Information about the authors

**Kordikova Elena Ivanovna** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Mechanics and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kordikova@belstu.by

**Dyakova Halina Nikolaevna** – Master of Engineering, Senior Lecturer, the Department of Mechanics and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kravchenyagn1994@gmail.com

**Khodzer Viktoriya Boguslavovna** – PhD student, the Department of Mechanics and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vh58998673194@gmail.com

**Smeyan Veronika Evgen'yevna** – engineer, the Department of Mechanics and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: verunya.smeyan@mail.ru

Поступила 14.06.2024

УДК 655.225.6:773.92:004.925.84:542.952.6:339.13

**В. Б. Ходер, Е. И. Кордикова, Г. Н. Дьякова**

Белорусский государственный технологический университет

**РЫНОК МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
В ВАННЕ (ОБЗОР)**

В статье представлено исследование мировых тенденций рынка материалов для применения в аддитивных технологиях, в частности в фотополимеризации в ванне. Охарактеризованы виды современных полимерных и композиционных материалов и приведена их общая классификация в области аддитивного производства. Описаны основные проблемы медленного развития рынка и выполнен анализ прогнозов для производства методами аддитивного синтеза. Проведена обработка статистической информации о развитии рынка материалов и оборудования для фотополимеризации в ванне за последнее десятилетие на основании научных и маркетинговых исследований, объемов морских и авиационных грузоперевозок компаний, а также представленных производителями аналитических годовых отчетов.

На основе имеющихся в открытом доступе сведений о материалах и технологиях представлена количественная оценка предложений продуктов по группам и классификациям. Выполнен анализ маркетинговой деятельности конкурирующих в области аддитивных технологий компаний, уровня цен и транспортных условий. Проанализирован химический состав предложенных на рынке материалов, а также вводимые добавки и наполнители. Произведена географическая сегментация производителей материалов для технологий фотополимеризации, доступных в мире и странах СНГ. Полученные данные позволяют обосновать открытость ниши фотополимерных материалов для трехмерной печати к интеграции на рынке стран СНГ и возможности внедрения за рубежом. С целью получения сведений о возможных направлениях развития регионального рынка материалов для технологий фотополимеризации в ванне определены основные используемые типы фотополимерных основ и оценена конъюнктура наполненных материалов для трехмерной печати.

**Ключевые слова:** 3D-печать, фотополимерная смола, композиция, фотополимерная печать, стереолитография, рынок, предложение, кризис.

**Для цитирования:** Ходер В. Б., Кордикова Е. И., Дьякова Г. Н. Рынок материалов для технологий фотополимеризации в ванне (обзор) // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 184–193.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-21.

**V. B. Khodzer, E. I. Kordikova, H. N. Dyakova**

Belarusian State Technological University

**THE MARKET OF MATERIALS FOR VAT PHOTOPOLYMERIZATION  
TECHNOLOGIES (REVIEW)**

The article presents a study of global trends in the market of materials for use in additive technologies, in particular in photopolymerization in a bath. The types of modern polymer and composite materials are characterized and their general classification in the field of additive manufacturing is given. The main problems of slow market development are described and forecasts for production by additive synthesis methods are analyzed. Statistical information on the development of the market of materials and equipment for photopolymerization in a bathtub over the past decade has been processed on the basis of scientific and marketing research, the volume of marine and aviation cargo transportation of companies, as well as analytical annual reports submitted by manufacturers.

Based on publicly available information about materials and technologies, a quantitative assessment of product offerings by groups and classifications is presented. The analysis of marketing activities of companies competing in the field of additive technologies, price levels and transport conditions is carried out. The chemical composition of the materials offered on the market, as well as the additives and fillers introduced, is analyzed. Geographical segmentation of manufacturers of materials for photopolymerization technologies available in the world and CIS countries has been carried out. The data obtained make it possible to substantiate the openness of the niche of photopolymer materials for three-dimensional printing to integration in the CIS market and the possibility of implementation abroad. In order to obtain information on possible directions of development of the regional market of materials for photopolymerization technologies in a bath, the main types of photopolymer bases used were determined and the conjuncture of filled materials for three-dimensional printing was evaluated.

**Keywords:** 3D printing, photopolymer resin, composition, photopolymer printing, stereolithography, market, supply, crisis.

**For citation:** Khodzer V. B., Kordikova E. I., Dyakova H. N. The market of materials for vat photopolymerization technologies (review). *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 2 (283). pp. 184–193 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-21.

**Введение.** Современный производственный сектор представляет собой сложную структуру, активно развивающуюся и изменяющуюся под действием внешних экономических, политических, информационных и материальных факторов. Непрерывный рост спроса на новые сложные формы, технические решения и активный интерес к индивидуальному единичному производству ставит новые задачи перед высокотехнологичными предприятиями и вынуждает находить новые решения в оптимизации и повышении гибкости производственных процессов [1].

Большинство предприятий стран СНГ сталкиваются с техническими и экономическими трудностями при поиске и внедрении новых технологических приемов, материалов или модернизации старых решений. Данный аспект в первую очередь связан с ошибочной оценкой потенциальных возможностей и применением стандартных для массового производства методов оценки рисков, а также нехваткой технических знаний. По этой причине большая часть производственных ресурсов предприятия оказывается отстающей на мировом рынке, где лидирующие позиции занимает единичное производство и индивидуализация конструкторских решений [2].

Одним из вариантов повышения конкурентоспособности современного производства является следование основным тенденциям развития единичного предложения, в том числе внедрение трехмерной печати (аддитивного производства) как для изготовления макетов, так и для производства готовых изделий.

Рынок аддитивного производства активно развивается из года в год, подтверждая прогнозы о значительном росте его доли в промышленном и потребительском секторе. При этом лидирующими среди применяемых технологий являются экструзия материала и фотополимеризация в ванне [3–8].

Экструзия материала – это основная технология для создания прототипов и конструкций, подвергающихся действию направленных нагрузок. Отмечается, что методы фотополимеризации в ванне распространены в меньшем объеме, но чаще используются на промышленном оборудовании для изготовления готовых изделий [2]. Этот фактор в первую очередь связан с особенностями прохождения технологического процесса, который позволяет получить условно-

изотропную структуру готового изделия с более сложными геометрическими формами [9, 10].

Методы фотополимеризации в ванне включают в себя процесс селективной или масочной полимеризации смолы под действием источника ультрафиолетового излучения или видимого света. Среди технологий, применяющих этот метод, выделяют лазерную стереолитографию (SLA – stereolithography), проекционную масочную стереолитографию (DLP – digital light processing), прямую ультрафиолетовую засветку (LCD – liquid crystal display) [11].

Материалы, используемые для фотополимеризации в ванне, как правило, имеют эпоксидную, акрилатную или эпоксиакрилатную основу в зависимости от технологии производства и закладываемых характеристик готового продукта. Смолы, содержащие в своем составе эпоксидные группы, менее химически активные, обладают повышенной вязкостью и требуют больших энергозатрат. При этом они более жесткие и имеют большую точность построения контуров [12].

В зависимости от получаемых характеристик в готовом отвержденном продукте смолы на рынке условно классифицируют на универсальные, инженерные и специализированные (стоматологические, выжигаемые, керамически наполненные и др.) [13].

Инженерные и специализированные смолы, как правило, имеют в своей структуре наполнители или модифицирующие компоненты, которые позволяют достичь требуемого уровня упругопрочностных свойств, электрической проницаемости, тепло- и температуропроводности, снизить плотность и др. Однако среди данного типа смол большое влияние также оказывает химический состав полимера, который зачастую и определяет большинство характеристик в конечном изделии [14].

Для корректной оценки и выбора одного из направлений внедрения технологии фотополимеризации в ванне или исследований на их базе необходимо с высокой точностью определить факторы, оказывающие воздействие на эффективность их применения.

Современное конкурентоспособное производство подразумевает использование высокоэффективных технологически инновационных методов формирования, обработки и сборки изделий промышленного или потребительского

назначения. При этом основным аспектом влияния при планировании производственных направлений и распределения имеющихся ресурсов остается экономическая эффективность применяемых методов, подходов и материалов [15].

Логическое построение производственных планов прежде всего подразумевает оценку каждого из критериев с точки зрения эффективности использования материальных ресурсов [15], трудоемкости методов, экономической эффективности и возможности логистических операций на всех этапах производственного процесса – от снабжения производственных цехов до сбыта конечного продукта [16]. При этом работа с отдельными критериями не дает полной картины при планировании и приводит к ошибкам, снижению конкурентоспособности производства и, как следствие, сокращению прибыли или убыткам.

Активное развитие рынка аддитивного производства формирует необходимость обширного изучения и своевременного обновления базы данных по анализу рынка фотополимерных материалов для оценки актуальности дальнейших исследований и целесообразности внедрения технологий в производственный процесс.

Наряду с этим целью исследования является анализ рынка фотополимерных материалов и оборудования для реализации технологий фотополимеризации в ванне.

Задачи исследований:

- анализ прогнозов для аддитивного производства методами фотополимеризации в ванне;
- обработка статистической информации о развитии рынка материалов и оборудования для фотополимеризации в ванне за прошедшие периоды;
- изучение конъюнктуры рынка оборудования для фотополимеризации в ванне;
- анализ мирового рынка фотополимерных материалов для фотополимеризации в ванне с точки зрения коммерческих предложений, транспортных условий, ценообразования и прочих факторов;
- оценка конъюнктуры наполненных материалов для трехмерной печати методом фотополимеризации в ванне.

**Основная часть.** Объектом исследований выступил рынок фотополимерных материалов для технологий фотополимеризации в ванне с учетом типов полимерных основ и наполненных систем.

В качестве основных показателей применяли количественную оценку предложений материалов по группам и классификациям, анализ уровня цен и транспортных условий, перспективы развития сырья и прогнозы.

В качестве методов исследований использовали общий обзор отрасли, косвенное изучение конъюнктуры рынка, коммерческих предложений и технических справочников на материалы, представленные производителями.

По полученным и обобщенным в результате анализа данным построена таблица. С целью визуализации результатов исследования составлены диаграммы. Все полученные данные являются действительными для рынка аддитивных технологий на 2023–2024 гг. и не содержат данных об устаревших версиях материалов и неактивных компаниях.

Исследование мирового сегмента рынка аддитивных технологий показало, что значительную долю материалов для применения в технологиях фотополимеризации в ванне занимают страны Дальнего Востока (38%), в частности Китай (22%), США (25%) и Российская Федерация (16%). Географическая сегментация глобального рынка фотополимерных материалов для аддитивных технологий представлена на рис. 1 [17–42].

На территории Республики Беларусь на сегодняшний день отсутствуют производители фотополимерных материалов для трехмерной печати. При этом в странах СНГ ведется достаточно активная продажа фотополимерных материалов иностранными брендами, представленными производителями стран Европы и Дальнего Востока (Азии). Среди набирающих популярность фирм на территории Республики Беларусь можно выделить Anicubic (Китай), eSun (Китай), Gorky Liquid (Российская Федерация), HARZ Labs (Российская Федерация), Phrozen (Тайвань), Wanhao (Китай), Creality (Китай), Formlabs (США). Стоит отметить, что в исследовании не учтены региональные производители фотополимерных материалов, работающие на внутренний рынок.

Менее 55% от общего объема рынка материалов для технологии фотополимеризации в ванне составляют фотополимерные материалы для SLA-технологий. Несмотря на это они занимают наибольшую долю материалов инженерного назначения для профессионального использования (73%) и материалов со специализированными характеристиками (48%), в частности стоматологические и медицинские (32%).

Фотополимерные материалы для лазерной стереолитографии обладают большим потенциалом в промышленном секторе, однако дорогостоящая логистика для оборудования и материала делает их неликвидными среди стран СНГ. Материалы для SLA-технологии имеют высокую стоимость и значительно реже используются в «домашнем» производстве. Жесткие требования по хранению и транспортировке, а также короткий срок службы вынуждают производителей дополнительно повышать стоимость продукции, вместе с тем делая их неконкурентоспособными с материалами для DLP-печати в странах СНГ.

## Рынок материалов для технологий фотополимеризации в ванне

Фирма	Страна	Торговые марки	Количество представленных смол, шт.						Доступность на рынке СНГ
			стандартные	инженерные	специализированные	наполненные	Используемая технология		
							DLP/LCD	SLA	
Shenzhen Anycubic Technology Co., Ltd. [17]	Китай	Anicubic	5	6	4	–	17	–	Да
3D Systems, Inc. [18]	США	Accura, Projet, Figure 4	–	18	38	4	–	56	Нет
Shenzhen Esun Industrial Co., Ltd. [19]	Китай	eSun	9	6	12	–	26	1	Да
Dutch State Mines (DSMN.V.) [20]	Нидерланды	Somos	–	8	–	–	–	8	Нет
Covestro AG [21]	Германия	AgiSyn, Neo	9	42	19	26	–	70	Нет
ООО «НПП «3Д аддитивные технологии» [22]	Российская Федерация	Gorky Liquid	3	3	21	5	20	7	Да
ООО «ХАРЦ Лабс» [23]	Российская Федерация	HARZ Labs	6	7	27	5	34	8	Да
Jinhua Wanhao Spare Parts Co., Ltd. [24]	Китай	Wanhao	2	1	4	–	7	–	Да
Shenzhen Creality 3D Technology Co., Ltd. [25]	Китай	Creality	1	–	4	–	5	–	Частично
Formlabs, Inc. [26]	США	Formlabs	8	16	25	9	–	50	Частично
ООО «ХАРДЛЯЙТ» [27]	Российская Федерация	HardLight	10	12	10	1	22	10	Нет
Shenzhen Kings 3D Printing Technology Co. [28]	Китай	KS	4	3	–	–	–	7	Нет
Prodways Group [29]	Франция	MOVING-Light	–	1	7	–	–	8	Нет
Tethon 3D [30]	США	Porcelite	–	16	6	20	1	21	Нет
Evonik Industries AG [31]	Германия	INFINAM	–	4	–	–	4	3	Нет
Ackretta Technologies Private Limited [32]	Тайвань	Ackretta	–	–	15	–	15	–	Нет
Stratasys, Ltd. [33]	США	Stratasys	–	11	9	–	–	20	Нет
Hetzner Online GmbH [34]	Германия	BASF Ultracur3D	5	15	3	–	22	1	Частично
Shenzhen Yongchanghe Technology Co., Ltd. [35]	Китай	JamgHe	8	6	13	3	27	–	Нет
Sunlu International (Hong Kong) Holdings Limited [36]	Китай	Sunlu	5	4	2	–	11	–	Нет
Dongguan Aidi Synthetic Material Technology Co., Ltd. [37]	Китай	Lasty, Gren	–	24	–	–	–	24	Нет
Liqcreate [38]	Нидерланды	Liqcreate	2	8	13	–	23	8	Частично
Suzhou Zhongrui Zhichuang 3D Technology Co., Ltd. [39]	Китай	ZR	–	3	–	–	–	3	Нет
Elegoo Technology Co., Ltd. [40]	Китай	Elegoo	11	–	2	–	13	–	Да
Phrozen Tech Co., Ltd. [41]	Тайвань	Phrozen	11	8	3	5	24	–	Да
Wuxi Yaoguo New Materials Co., Ltd. [42]	Китай	YG-H	–	6	–	2	–	6	Нет



Среди представленного на мировом рынке ассортимента фотополимерных материалов для технологии лазерной стереолитографии только 25% доставляются в Республику Беларусь и Российскую Федерацию. При этом среди данного числа есть группы материалов, которые ввозятся редко и с длительным сроком ожидания.

С целью повышения конкурентоспособности промышленности в области конструирования новых изделий в Республике Беларусь следует определить возможные пути развития производственных мощностей региональных компаний в области разработки новых и модернизации имеющихся материалов для аддитивного производства.

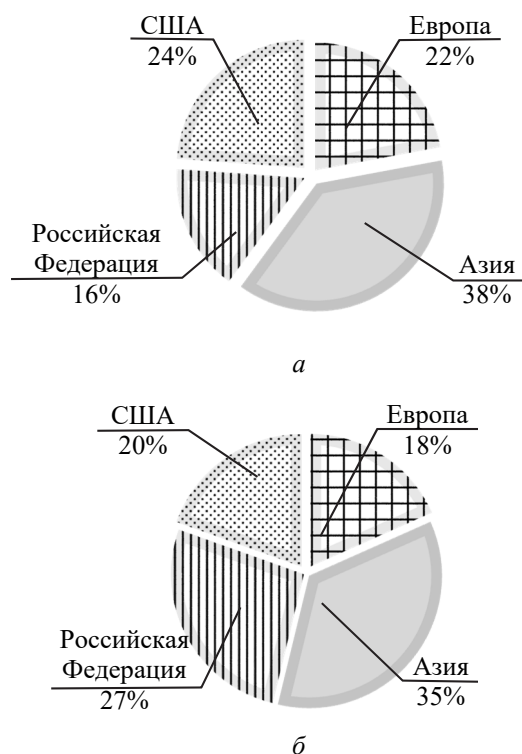


Рис. 1. Географическая сегментация рынка материалов для технологий фотополимеризации в ванне:  
а – в мире; б – для стран СНГ

Рыночный пробел указывает на отсутствие конкуренции в данной области рынка, что может представлять возможность для новых игроков как на местном уровне среди стран СНГ, так и на мировом рынке.

Для определения возможных путей развития следует принимать во внимание имеющиеся на рынке аналоги и опираться на базовые системы в разработке материалов для аддитивного производства методами фотополимеризации в ванне.

Среди производимых в мире материалов 73% производителей применяют полимеры на эпоксиакрилатной основе (рис. 2). Среди них только 15% содержат в своей структуре наполнители и 27% используют диспергирующие вещества и

воздуховыводящие добавки, такие как ВУК 1970, ВУК 1974 и др. При этом стоит понимать, что наполнитель применяют, как правило, для фотополимерных систем высокой вязкости, т. е. для технологии SLA и ее модификаций [43–56].

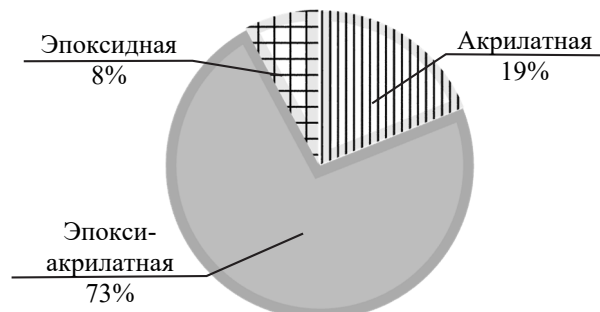


Рис. 2. Оценка объемов фотополимерных смол по типу полимерной основы, используемых для фотополимеризации в ванне

Среди наполнителей для фотополимеризации в ванне 68% занимают керамические смеси и 23% – стеклянные сферы и углеродные нанотрубки.

Акрилатные смолы без добавления эпоксидных групп используются только для технологии DLP, в то время как смолы с эпоксидной полимерной основой – для SLA-технологии. Применение смешанных систем позволяет получить достаточную вязкость системы для высокой детализации и светочувствительности смолы, не используя при этом значительное количество добавок, которые могут отрицательно сказываться на получаемых характеристиках готового изделия и вызывать нестабильность свойств в объеме материала.

**Заключение.** Анализ тенденций развития рынка аддитивных технологий позволяет сделать вывод о положительном прогнозе развития сектора производства изделий методами фотополимеризации в ванне.

По оценке коммерческих предложений на мировом и локальном рынке Республика Беларусь представляется перспективным государством для внедрения высокоэффективных методов и модернизации старых моделей производства, среди которых активно выделяются аддитивные технологии методами фотополимеризации в ванне.

Наиболее перспективным направлением в изготовлении новых материалов для фотополимеризации в ванне является производство смол инженерного назначения с эпоксиакрилатной основой, имеющих в своем составе наполнители, повышающие их прочность, долговечность и устойчивость к экстремальным условиям.

Развитие производственных мощностей в указанном направлении позволит повысить конкурентоспособность производственного сектора страны, занять свою нишу среди стран СНГ и возможность выйти на мировой рынок.

## Список литературы

1. Логинов А. Е. Современные концепции организации производства: принципы, условия // *π-Economy*. 2023. № 16 (2). С. 87–98. DOI: 10.18721/JE.16206.
2. 3D Printing statistics & trends 2023 // Strategic market research. URL: <https://www.strategicmarket-research.com/blogs/3d-printing-statistics> (date of access: 26.04.2024).
3. Global 3D Printer Market 2024–2033 // Global Industry Overview. URL: <https://www.custommarket-insights.com/report/3d-printer-market/#> (date of access: 26.04.2024).
4. Токарев Б. Е. Анализ рынка 3D-принтеров: состояние и перспективы // *Практический маркетинг*. 2014. № 3 (205). С. 3–10.
5. Каминский А. А., Ананич М. И. Анализ трендов рынков аддитивных технологий // *Интерэкспо ГЕО-Сибирь*. 2023. Т. 6. С. 77–84.
6. Голубев И. Г., Спицын И. А. Анализ рынка аддитивных технологий // *Научно-информационное обеспечение инновационного развития АПК: материалы XI Междунар. науч.-практ. интернет-конф., пос. Правдинский, 5–7 июня 2019 г. Пос. Правдинский, 2019. С. 362–365.*
7. Additive Manufacturing Technologies: An Overview about 3D Printing Methods and Future Prospects / M. Jimenez [et al.] // *Complexity*. 2019. No. 1. P. 1–30. DOI: 10.1155/2019/9656938.
8. Токарев Б. Е., Токарев Р. Б. Анализ технологий рынка 3D печати: два года спустя // *Интернет-журнал «Науковедение»*. 2016. Т. 8, № 1. С. 1–15.
9. Ходер В. Б., Кордикова Е. И., Дьякова Г. Н. Влияние содержания наполнителя на структуру процесса отверждения композиционной фотополимерной системы для лазерной стереолитографии // *Технология органических веществ: материалы 88-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 29 янв. – 16 февр. 2024 г. Минск, 2024. С. 11–14.*
10. Лазерная стереолитография (SLA): технология 3D-печати / Д. Э. Панков [и др.] // *Молодой ученый*. 2020. № 48 (338). С. 48–49.
11. Ходер В. Б., Кордикова Е. И., Дьякова Г. Н. Наполненные фотополимерные композиции для 3D-печати методом стереолитографии (обзор) // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2022. № 1 (253). С. 27–32.
12. Ходер В. Б., Кордикова Е. И., Дьякова Г. Н. Влияние толщины слоя печати на характеристики фотополимерных материалов при введении наполнителя // *Технология органических веществ: материалы 87-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 31 янв. – 17 февр. 2023 г. Минск, 2023. С. 115–118.*
13. Nohut S., Schwentenwein M. Vat Photopolymerization Additive Manufacturing of Functionally Graded Materials: A Review // *Journal of Manufacturing and Materials Processing*. 2022. No. 6. Article 17. DOI: 10.3390/jmmp6010017.
14. Vat photopolymerization-based 3D printing of polymer nanocomposites: current trends and applications / M. Shah [et al.] // *Royal Society of Chemistry Advances*. 2023. Vol. 2, no. 13. P. 1456–1496.
15. Лагода М. Ю. Анализ эффективности использования материальных ресурсов // *Экономика и социум*. 2020. № 12 (79). С. 696–701.
16. Еремина Е. А. Инструменты оценки эффективности управления цепями поставок // *Ползуновский вестник*. 2012. № 2-1. С. 70–73.
17. Anycubic Resin User Manual & MSDS // Anycubic store. URL: <https://store.anycubic.com/pages/resin-user-manual> (date of access: 26.04.2024).
18. Material Finder // 3D SYSTEMS. URL: <https://www.3dsystems.com/material-finder?technology%5B0%5D=Stereolithography> (date of access: 26.04.2024).
19. UV Resin // eSUN. URL: <https://www.esun3d.com/resins/> (date of access: 26.04.2024).
20. Our Resin Material // WENEXT. URL: <https://www.wenext.com/materials/3d-plastic/resin> (date of access: 26.04.2024).
21. Energy curable resins for inks and coatings // Covestro Solution Center. URL: <https://solutions.covestro.com/en/brands/agisyn> (date of access: 26.04.2024).
22. Фотополимер для 3D-принтеров // Gorky Liquid. URL: <https://gorkyliquid.ru/catalog/fotopolimer-dlya-3d-printera/> (date of access: 26.04.2024).
23. Каталог // HARZ Labs. URL: <https://harzlabs.ru/products/materialy/filter/clear/apply/> (date of access: 26.04.2024).
24. Collections // Wanhao. URL: <https://wanhao.store/collections/> (date of access: 26.04.2024).
25. Materials Purchase // Creality store. URL: <https://store.creality.com/collections/materials?page=1&tags=high%20precision> (date of access: 26.04.2024).

26. Materials Catalog. Advanced Resins and Powders for 3D Printing // Formlabs. URL: [https://formlabs.com/materials/?print\\_technology%5B0%5D=SLA](https://formlabs.com/materials/?print_technology%5B0%5D=SLA) (date of access: 26.04.2024).
27. Фотополимеры // HARDLIGHT. URL: <https://hardlight3d.com/categories/fotopolimery> (date of access: 26.04.2024).
28. MATERIAL // Kings 3D Printing. URL: <https://www.kings3dprinter.com/material/> (date of access: 26.04.2024).
29. MOVINGLight DLP resins // Prodways Machines. URL: <https://www.prodways.com/materials/movinglight-dlp-resins/> (date of access: 26.04.2024).
30. Ceramic Materials 3D Printer // TETHON 3D. URL: <https://tethon3d.com/> (date of access: 26.04.2024).
31. Photopolymer resins for industrial 3D printing // Evonik. Leading Beyond Chemistry. URL: <https://www.infinam.com/en/3d-printing-materials/photopolymer-resins> (date of access: 26.04.2024).
32. Ackuretta Dental 3D Printing Resins // Ackuretta. URL: <https://ackuretta.com/pages/curo-resins-for-dental-3d-printed-applications> (date of access: 26.04.2024).
33. 3D Printer Materials // Stratasys. URL: [https://www.stratasys.com/en/materials/materials-catalog/?filter=MT\\_P3\\_/DLP](https://www.stratasys.com/en/materials/materials-catalog/?filter=MT_P3_/DLP) (date of access: 26.04.2024).
34. Ultracur3D Photopolymers // Forward AM. URL: <https://forward-am.com/material-portfolio/ultracur3d-photopolymers/> (date of access: 26.04.2024).
35. 3D Printer Resin // JAMG HE. URL: <https://www.jamghe.com/collections/3d-printer-resin> (date of access: 26.04.2024).
36. UV Resin // SUNLU. URL: <https://www.sunlu.com/collections/uv-resin> (date of access: 26.04.2024).
37. Product center // Dongguan Aidi. URL: [https://www.dgadpm.com/page5?product\\_category=37](https://www.dgadpm.com/page5?product_category=37) (date of access: 26.04.2024).
38. Products // Liqcreate. URL: <https://www.liqcreate.com/products/> (date of access: 26.04.2024).
39. Light-curing resin // ZRapid Tech. URL: [http://www.zero-tek.com/cn/material\\_sla.html](http://www.zero-tek.com/cn/material_sla.html) (date of access: 26.04.2024).
40. Premium 3D Printer Resin // ELEGOO. URL: <https://www.elegoo.com/collections/resin> (date of access: 26.04.2024).
41. 3D Printing Materials // Phrozen. URL: <https://phrozen3d.com/collections/materials> (date of access: 26.04.2024).
42. 3D Printing Material Specification Sheets // HLH Prototypes Prototool Production. URL: <https://hlh-dongguan.oss-cn-shenzhen.aliyuncs.com/quotation/2022/0122/FypXECJhc5.pdf> (date of access: 26.04.2024).
43. Materials // 3D SYSTEMS Customer Support Senter. URL: [https://support.3dsystems.com/s/article/materials-materials?language=en\\_US](https://support.3dsystems.com/s/article/materials-materials?language=en_US) (date of access: 26.04.2024).
44. TDS // eSun. URL: [https://www.esun3d.com/zldownload\\_catalog/tds/](https://www.esun3d.com/zldownload_catalog/tds/) (date of access: 26.04.2024).
45. SDS // Covestro Solution Center. URL: <https://solutions.covestro.com/en/productsafetyfirst/sds?SearchDigit=&SearchName=AgiSyn%202421&SelectedLanguage=EN&SelectedCountry=GB> (date of access: 26.04.2024).
46. Паспорт безопасности Basic Resin // HARZ Labs. URL: <https://harzlabs.ru/products/materialy/filter/clear/apply/> (date of access: 26.04.2024).
47. Safety data sheet // Wanhao. URL: <https://3dstore.dk/wp-content/uploads/2019/03/Wanhao-Resin-MSDS-Report.pdf> (date of access: 26.04.2024).
48. MSDS test report // Creality. URL: [https://core-electronics.com.au/attachments/Creality\\_Resin\\_SDS.pdf](https://core-electronics.com.au/attachments/Creality_Resin_SDS.pdf) (date of access: 26.04.2024).
49. MATERIAL // Fings 3D Printing. URL: <https://www.kings3dprinter.com/material/> (date of access: 26.04.2024).
50. Technical data sheets // Evonik. Leading Beyond Chemistry. URL: <https://coating-adhesive-resins.evonik.com/en/download/Technical-data-sheets> (date of access: 26.04.2024).
51. Downloadables // Ackuretta. URL: <https://ackuretta.com/pages/downloads> (date of access: 26.04.2024).
52. Material Safety Data Sheets // Stratasys. URL: <https://support.stratasys.com/en/materials/sds> (date of access: 26.04.2024).
53. Which products msds you need // JAMG HE. URL: <https://www.jamghe.com/pages/sds-download> (date of access: 26.04.2024).
54. Technical Data Sheet for 3D-printing Liqcreate resin // Liqcreate. URL: <https://www.liqcreate.com/ru/статьи-поддержки/где-я-могу-найти-технические-паспорта-tds/> (date of access: 26.04.2024).
55. Elegoo Resin MSDS // ELEGOO. URL: <https://www.elegoo.com/blogs/3d-printing/elegoo-resin-sds> (date of access: 26.04.2024).
56. Import Documents // Phrozen. URL: <https://phrozen3d.com/pages/document> (date of access: 26.04.2024).

## References

1. Loginov A. E. Modern concepts of production organization: principles, conditions. *π-Economy*, 2023, no. 16 (2), pp. 87–98. DOI: 10.18721/JE.16206 (In Russian).
2. 3D Printing statistics & trends 2023. Available at: <https://www.strategicmarketresearch.com/blogs/3d-printing-statistics> (accessed 26.04.2024).
3. Global 3D Printer Market 2024–2033. Available at: <https://www.custommarketinsights.com/report/3d-printer-market/#> (accessed 26.04.2024).
4. Tokarev B. E. Analysis of the 3D printer market: state and prospects. *Prakticheskiy marketing* [Practical marketing], 2014, no. 3 (205), pp. 3–10 (In Russian).
5. Kaminskiy A. A., Ananich M. I. Analysis of trends in the markets of additive technologies. *Interekspo GEO-Sibir* [Interexpo GEO-Siberia], 2023, vol. 6, pp. 77–84 (In Russian).
6. Golubev I. G., Spitsyn I. A. Analysis of the market of additive technologies. *Nauchno-informatsionnoye obespecheniye innovatsionnogo razvitiya APK: materialy XI Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy internet-konferentsii* [Scientific and information support of innovative development of agroindustrial complex: materials of the XI International Scientific and Practical Internet Conference]. Pravdinsky, 2019, pp. 362–365 (In Russian).
7. Jimenez M., Romero L., Dominguez I. A., Espinosa M. D. M., Dominguez M. Additive Manufacturing Technologies: An Overview about 3D Printing Methods and Future Prospects. *Complexity*, 2019, no. 1, pp. 1–30. DOI: 10.1155/2019/9656938.
8. Tokarev B. E., Tokarev R. B. Analysis of 3D printing market technologies: two years later. *Internet-zhurnal "Naukovedeniye"* [The online journal "Science Studies"], 2016, vol. 8, no. 1, pp. 1–15 (In Russian).
9. Khodzer V. B., Kordikova E. I., Dyakova H. N. Influence of filler content on the structure of the curing process of a composite photopolymer system for laser stereolithography. *Tekhnologiya organicheskikh veshchestv: materialy 88-y nauchno-tekhnicheskoy konferentsii professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov (s mezhdunarodnym uchastiem)* [Technology of organic substances: materials of the 88th Scientific and Technical Conference of the faculty, researchers and postgraduates (with international participation)]. Minsk, 2024, pp. 11–14 (In Russian).
10. Pankov D. E., Solomonov I. A., Terin A. M., Tutushkin A. K. Laser stereolithography (SLA): 3D printing technology. *Molodoy uchenyy* [Young scientist], 2020, no. 48 (338), pp. 48–49 (In Russian).
11. Khodzer V. B., Kordikova E. I., Dyakova H. N. Filled photopolymer compositions for 3D printing by stereolithography (review). *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2022, no. 1 (253), pp. 27–32 (In Russian).
12. Khodzer V. B., Kordikova E. I., Dyakova H. N. Influence of the thickness of the printing layer on the characteristics of phosphopolymer materials during the introduction of filler. *Tekhnologiya organicheskikh veshchestv: materialy 87-y nauchno-tekhnicheskoy konferentsii professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov (s mezhdunarodnym uchastiem)* [Technology of organic substances: materials of the 87th Scientific and Technical Conference of the faculty, researchers and postgraduates (with international participation)]. Minsk, 2023, pp. 115–118 (In Russian).
13. Nohut S., Schwentenwein M. Vat Photopolymerization Additive Manufacturing of Functionally Graded Materials: A Review. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 2022, no. 6, article 17. DOI: 10.3390/jmmp6010017.
14. Shah M., Ullah A., Azher K., Rehman A. U., Juan W., Aktürk N., Tüfekci C. S., Salamci M. U. Vat photopolymerization-based 3D printing of polymer nanocomposites: current trends and applications. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2023, vol. 2, no. 13, pp. 1456–1496.
15. Lagoda M. Yu. Analysis of the efficiency of the use of material resources. *Ekonomika i sotsium* [Economy and society], 2020, no. 12 (79), pp. 696–701 (In Russian).
16. Eremina E. A. Tools for evaluating the effectiveness of supply chain management. *Polzunovskiy vestnik* [Polzukovsky Bulletin], 2012, no. 2 (1), pp. 70–73 (In Russian).
17. Anycubic Resin User Manual & MSDS. Available at: <https://store.anycubic.com/pages/resin-user-manual> (accessed 26.04.2024).
18. Material Finder. Available at: <https://www.3dsystems.com/material-finder?technology%5B0%5D=Stereolithography> (accessed 26.04.2024).
19. UV Resin. Available at: <https://www.esun3d.com/resins/> (date of access 26.04.2024).
20. Our Resin Material. Available at: <https://www.wenext.com/materials/3d-plastic/resin> (accessed 26.04.2024).
21. Energy curable resins for inks and coatings. Available at: <https://solutions.covestro.com/en/brands/agisyn> (accessed 26.04.2024).

22. Photopolymer for 3D printers. Available at: <https://gorkyliquid.ru/catalog/fotopolimer-dlya-3d-printera/> (accessed 26.04.2024).
23. Catalog. Available at: <https://harzlabs.ru/products/materialy/filter/clear/apply/> (accessed 26.04.2024).
24. Collections. Available at: <https://wanhao.store/collections/> (accessed 26.04.2024).
25. Materials Purchase. Available at: <https://store.creality.com/collections/materials?page=1&tags=high%20precision> (accessed 26.04.2024).
26. Materials Catalog. Advanced Resins and Powders for 3D Printing. Available at: [https://formlabs.com/materials/?print\\_technology%5B0%5D=SLA](https://formlabs.com/materials/?print_technology%5B0%5D=SLA) (accessed 26.04.2024).
27. Photopolymers. Available at: <https://hardlight3d.com/categories/fotopolimery> (accessed 26.04.2024).
28. MATERIAL. Available at: <https://www.kings3dprinter.com/material/> (accessed 26.04.2024).
29. MOVINGLight DLP resins. Available at: <https://www.prodways.com/materials/movinglight-dlp-resins/> (accessed 26.04.2024).
30. Ceramic Materials 3D Printer. Available at: <https://tethon3d.com/> (accessed 26.04.2024).
31. Photopolymer resins for industrial 3D printing. Available at: <https://www.infinam.com/en/3d-printing-materials/photopolymer-resins> (accessed 26.04.2024).
32. Ackuretta Dental 3D Printing Resins. Available at: <https://ackuretta.com/pages/curo-resins-for-dental-3d-printed-applications> (accessed 26.04.2024).
33. 3D Printer Materials. Available at: [https://www.stratasys.com/en/materials/materials-catalog/?filter=MT\\_P3\\_DLP](https://www.stratasys.com/en/materials/materials-catalog/?filter=MT_P3_DLP) (accessed 26.04.2024).
34. Ultracur3D Photopolymers. Available at: <https://forward-am.com/material-portfolio/ultracur3d-photopolymers/> (accessed 26.04.2024).
35. 3D Printer Resin. Available at: <https://www.jamghe.com/collections/3d-printer-resin> (accessed 26.04.2024).
36. UV Resin. Available at: <https://www.sunlu.com/collections/uv-resin> (accessed 26.04.2024).
37. Product center. Available at: [https://www.dgadpm.com/page5?product\\_category=37](https://www.dgadpm.com/page5?product_category=37) (accessed 26.04.2024).
38. Products. Available at: <https://www.liqcreate.com/products/> (accessed 26.04.2024).
39. Light-curing resin. Available at: [http://www.zero-tek.com/cn/material\\_sla.html](http://www.zero-tek.com/cn/material_sla.html) (accessed 26.04.2024).
40. Premium 3D Printer Resin. Available at: <https://www.elegoo.com/collections/resin> (accessed 26.04.2024).
41. 3D Printing Materials. Available at: <https://phrozen3d.com/collections/materials> (accessed 26.04.2024).
42. 3D Printing Material Specification Sheets. Available at: <https://hlh-dongguan.oss-cn-shenzhen.aliyuncs.com/quotation/2022/0122/FypXECJhc5.pdf> (accessed 26.04.2024).
43. Materials. Available at: [https://support.3dsystems.com/s/article/materials-materials?language=en\\_US](https://support.3dsystems.com/s/article/materials-materials?language=en_US) (accessed 26.04.2024).
44. TDS. Available at: [https://www.esun3d.com/zldownload\\_catalog/tds/](https://www.esun3d.com/zldownload_catalog/tds/) (accessed 26.04.2024).
45. SDS. Available at: <https://solutions.covestro.com/en/productsafetyfirst/sds?SearchDigit=&SearchName=AgiSyn%202421&SelectedLanguage=EN&SelectedCountry=GB> (accessed 26.04.2024).
46. Safety data sheet Basic Resin. Available at: <https://harzlabs.ru/products/materialy/filter/clear/apply/> (accessed 26.04.2024).
47. Safety data sheet. Available at: <https://3dstore.dk/wp-content/uploads/2019/03/Wanhao-Resin-MSDS-Report.pdf> (accessed 26.04.2024).
48. MSDS test report. Available at: [https://core-electronics.com.au/attachments/Creality\\_Resin\\_SDS.pdf](https://core-electronics.com.au/attachments/Creality_Resin_SDS.pdf) (accessed 26.04.2024).
49. MATERIAL. Available at: <https://www.kings3dprinter.com/material/> (accessed 26.04.2024).
50. Technical data sheets. Available at: <https://coating-adhesive-resins.evonik.com/en/download/Technical-data-sheets> (accessed 26.04.2024).
51. Downloadables. Available at: <https://ackuretta.com/pages/downloads> (accessed 26.04.2024).
52. Material Safety Data Sheets. Available at: <https://support.stratasys.com/en/materials/sds> (accessed 26.04.2024).
53. Which products msds you need. Available at: <https://www.jamghe.com/pages/sds-download> (accessed 26.04.2024).
54. Technical Data Sheet for 3D-printing Liqcreate resin. Available at: <https://www.liqcreate.com/ru/статьи-поддержки/где-я-могу-найти-технические-паспорта-tds/> (accessed 26.04.2024).
55. Elegoo Resin MSDS. Available at: <https://www.elegoo.com/blogs/3d-printing/elegoo-resin-sds> (accessed 26.04.2024).
56. Import Documents. Available at: <https://phrozen3d.com/pages/document> (accessed 26.04.2024).

**Информация об авторах**

**Ходер Виктория Богуславовна** – аспирант кафедры механики и конструирования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vh58998673194@gmail.com

**Кордикова Елена Ивановна** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры механики и конструирования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kordikova@belstu.by

**Дьякова Галина Николаевна** – магистр технических наук, старший преподаватель кафедры механики и конструирования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kravchenyagn1994@gmail.com

**Information about the authors**

**Khodzer Viktoriya Boguslavovna** – PhD student, the Department of Mechanics and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vh58998673194@gmail.com

**Kordikova Elena Ivanovna** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Mechanics and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kordikova@belstu.by

**Dyakova Halina Nikolaevna** – Master of Engineering, Senior Lecturer, the Department of Mechanics and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kravchenyagn1994@gmail.com

*Поступила 14.06.2024*

# ГЕОЭКОЛОГИЯ

## GEOECOLOGY

---

УДК 556.388:661.632.2

**А. Б. Невзорова<sup>1</sup>, О. В. Шершнёв<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого

<sup>2</sup>Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

### **НАКОПЛЕНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СОСТОЯНИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ**

Промышленное производство неизбежно сопровождается образованием и накоплением значительных объемов отходов, которые оказывают негативное воздействие на природную среду, в том числе на подземные воды. В Республике Беларусь одним из основных источников такого воздействия являются накопленные крупнотоннажные отходы химической и деревообрабатывающей промышленности, представленные в виде отвалов и шламохранилищ. Проанализирована динамика образования и накопления отходов производства в Республике Беларусь за 2000–2022 гг. Установлена общая тенденция роста образования отходов производства со среднегодовым темпом 4,8%. Накопленные отходы производства за этот же период времени возросли на 88,7%. Среди общего объема образующихся отходов производства до 99% приходится на крупнотоннажные отходы, представленные галитом, фосфогипсом и гидролизным лигнином. Рассмотрен компонентный состав крупнотоннажных накопленных отходов производства и веществ – загрязнителей подземных вод, среди которых хлориды, сульфаты, фосфаты, аммонийный азот. Обобщены пути и механизмы миграции загрязняющих веществ в пределах территорий размещения отходов производства, которые в целом обусловлены уплотнением свежесыпаемых отходов, выщелачиванием атмосферными осадками с поверхности отвалов и ветровой эрозией. Оценена динамика развития загрязнения в пределах объектов размещения отходов производства, которая свидетельствует об устойчивом, на протяжении десятилетий, загрязнении подземных вод. Загрязнению подвержены грунтовые и межпластовые воды. Концентрации загрязняющих веществ в десятки и сотни раз превышают ПДК для вод хозяйственно-питьевого назначения. Масштабы распространения загрязнения в зависимости от объекта воздействия проявляются на площадях от сотен до тысяч гектаров.

**Ключевые слова:** отходы производства, солеотвалы, шламохранилища, отвалы фосфогипса, компонентный состав отходов производства, подземные воды, мониторинг, загрязнение.

**Для цитирования:** Невзорова А. Б., Шершнёв О. В. Накопление отходов производства и их влияние на состояние подземных вод в Республике Беларусь // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 194–200.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-22.

**A. B. Neuzorava<sup>1</sup>, O. V. Shershnyov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Sukhoi State Technical University of Gomel

<sup>2</sup>Francisk Skorina Gomel State University

### **ACCUMULATION OF INDUSTRIAL WASTE AND THEIR INFLUENCE ON THE CONDITION OF GROUNDWATER IN THE REPUBLIC OF BELARUS**

Industrial production is inevitably accompanied by the formation and accumulation of significant volumes of waste, which have a negative impact on the natural environment, including groundwater. In the Republic of Belarus, one of the main sources of such impact is accumulated large-tonnage waste from the chemical and woodworking industries, presented in the form of dumps and sludge storage facilities. For the period 2000–2022 the dynamics of the formation and accumulation of industrial waste in the Republic of Belarus has been analyzed. A general trend has been established for the growth of production waste generation with an average annual rate of 4.8%. Accumulated production waste over the same period of time increased by 88.7%. Halite, phosphogypsum, and hydrolytic lignin are the main sources

of large-tonnage waste, accounting for up to 99% of the total production waste volume. The component composition of large-tonnage accumulated industrial waste and groundwater pollutants, including chlorides, sulfates, phosphates, and ammonium nitrogen, has been considered. The pathways and mechanisms of pollutants migration within industrial waste disposal territories has been generalized. Compaction of fresh dumped waste, precipitation leaching from the surface of dumps, and wind erosion are the main causes of them in general. The dynamics of pollution development within industrial waste disposal sites has been assessed. It indicates persistent groundwater pollution over decades. Contamination can occur in both groundwater and middle water. Concentrations of pollutants are tens and hundreds of times higher than the maximum permissible concentration for drinking water. The spreading of pollution, depending on the object of impact, can happen in areas that range from hundreds to thousands of hectares.

**Keywords:** industrial waste, salt dumps, sludge storage facilities, phosphogypsum dumps, industrial waste's component composition, groundwater, monitoring, pollution.

**For citation:** Neuzorava A. B., Shershnyov O. V. Accumulation of industrial waste and their influence on the condition of groundwater in the Republic of Belarus. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 2 (283), pp. 194–200 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-22.

**Введение.** Отходы являются неотъемлемой частью материального производства и жизнедеятельности человека. Образование и состав отходов зависит от уровня индустриализации и отраслевой структуры промышленности. Производственные процессы предприятий по добыче горно-химического сырья, выпуску химической продукции, водоподготовке питьевой воды и очистке сточных вод сопровождаются образованием значительных объемов отходов, достигающих сотен и тысяч тонн в год.

Степень использования отходов зависит от различных факторов (объема образования отходов, их генезиса, агрегатного состояния, химического состава, токсичного действия и др.) и может составлять 30–60% и более. Однако значительная доля отходов не перерабатывается, а в течение десятков лет размещается на объектах длительного хранения – отвалах, карьерах, накопителях, площадках или захоранивается. Со временем постоянно увеличиваются объемы и площади, занимаемые под складирование отходов, а значит, возрастает и степень воздействия на природную среду.

Компонентный состав загрязняющих веществ, пути и механизмы их миграции, степень воздействия на подземные воды, как правило, являются типичными для территорий складирования отходов производства в различных промышленных регионах мира. Состав загрязнителей представлен: хлоридами, сульфатами, аммонийным и нитратным азотом, патогенной микрофлорой, тяжелыми металлами и металлоидами (As, Cr, Cd, Cu, Ni, Zn и др.) [1], радионуклидами ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  и др.) [2–4] и редкоземельными элементами (Sc, Y, лантаноиды) [5–7].

Загрязнение подземных вод в районах расположения отходов производства возможно несколькими путями. Во-первых, посредством воздушного переноса загрязняющих веществ в результате развевания складированных на поверх-

ности земли отходов, последующего оседания пылевого облака и загрязнения почв и грунтов зоны аэрации, а в дальнейшем инфильтрации загрязнения с атмосферными осадками к зеркалу грунтовых вод. Во-вторых, непосредственно из тела отходов в виде фильтрата, сформированного вследствие выщелачивания химических элементов атмосферными осадками, талыми либо грунтовыми водами в случае близкого их залегания, а также с загрязненным поверхностным стоком. Степень воздействия на подземные воды зависит от защитных свойств геологической среды (мощности зоны аэрации, наличия слабопроницаемых пород в геологическом разрезе, их фильтрационных и сорбционных свойств и др.), рельефа местности, обустройства и условий эксплуатации территории складирования отходов, длительности накопления, объема и площади размещения отходов [8–10].

Цель исследования – анализ тенденций образования и накопления отходов производства и их влияние на динамику развития загрязнения подземных вод.

Обобщение и систематизация многолетних статистических данных по обращению с отходами производства, материалов мониторинга подземных вод на отдельных объектах размещения отходов производства и литературных источников позволяют выполнить анализ динамики загрязнения подземных вод и их современного состояния на объектах хранения отходов производства.

Оценка состояния выполнена путем сравнения фактических концентраций загрязняющих веществ с утвержденными нормативами качества вод хозяйственно-питьевого назначения.

**Основная часть.** В Республике Беларусь пресные подземные воды распространены повсеместно, залегая в четвертичных и дочетвертичных отложениях зоны активного водообмена на глубинах от нескольких метров до 400–450 м. Они являются



приоритетными для централизованного водоснабжения городов, городских и сельских поселков, промышленных предприятий страны, а также эксплуатируются посредством десятков тысяч шахтных колодцев и неглубоких скважин в сельских населенных пунктах и небольших городах.

В условиях, не нарушенных антропогенным воздействием, пресные подземные воды имеют преимущественно гидрокарбонатный магниевый, реже хлоридно-гидрокарбонатный магниевый состав. За многолетний период наблюдений минерализация вод в среднем составляет 258–265 мг/дм<sup>3</sup> [11, 12].

Химический состав пресных подземных вод в основном соответствует установленным требованиям качества для централизованных систем питьевого водоснабжения, за исключением повышенного содержания железа, марганца и низких концентраций фтора, йода и окисляемости перманганатной, что обусловлено особенностями природных гидрогеологических условий территории Беларуси. Поэтому они, как правило, требуют предварительной водоподготовки перед подачей водопотребителю [11, 12].

Грунтовые воды испытывают наиболее существенное антропогенное воздействие от складированных отходов, что проявляется в снижении их качества во многих источниках нецентрализованного водоснабжения. Отсутствие в геологическом разрезе регионально выдержанных глинистых водоупоров создает условия для миграции загрязняющих веществ в глубокозалегающие водоносные горизонты.

Долгосрочная динамика ежегодного образования отходов производства в Республике Беларусь показывает устойчивую тенденцию возрастания их объема с 2000 г. За период с 2000 по 2022 г. несмотря на ежегодные колебания темпов прироста от -35,6 до +60,5% среднегодовой темп образования отходов производства составил 2,5%, а общая их масса увеличилась к 2021 г. в 2,7 раза, сократившись до 1,7 раза к 2022 г. За это же время объем накопленных отходов производства вырос на 91,4% (рис. 1).

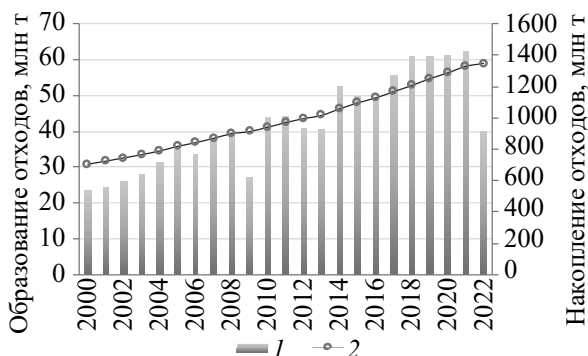


Рис. 1. Образование (1) и накопление (2) отходов производства в Республике Беларусь за 2000–2022 гг. (составлено по данным [12])

Использование образующихся крупнотоннажных отходов достаточно низкое: галитовые отходы – 2,5–3,9%, фосфогипс – 1,3–3,4%. Глинисто-солевые шламы вообще не используются. В наибольшей степени подвергаются переработке отходы гидролизного лигнина – 59–82%. В структуре накопленных промышленных отходов до 98% объема приходится на галитовые отходы и глинисто-солевые шламы (рис. 2).

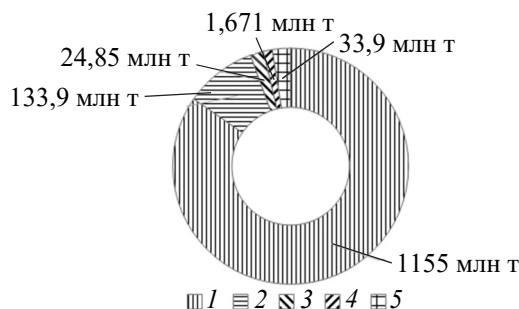


Рис. 2. Структура накопленных отходов производства в Республике Беларусь в 2022 г.: 1 – галитовые отходы; 2 – галитовые, глинисто-солевые шламы; 3 – фосфогипс; 4 – гидролизный лигнин; 5 – прочие (составлено по данным [12, 13])

Твердые галитовые и жидкие глинисто-солевые шламовые отходы образуются в результате производственной деятельности ОАО «Беларуськалий» по добыче и переработке калийных руд на базе Старобинского месторождения. За 2000–2022 гг. наблюдалась тенденция ежегодного возрастания поступления отходов в отвалы и шламонакопители более чем в 2 раза – с 20,0 до 41,4 млн т/год.

Отходы производства складированы на поверхности; твердые галитовые отходы – в солеотвалах высотой до 110–130 м, а глинисто-солевые шламы – в шламохранилищах наливного типа глубиной заполнения 15 м и более. Общая площадь земель, занятая отходами, составляет более 1720 га [12, 14].

Галитовые отходы и глинисто-солевые шламы относятся к 4 классу опасности и являются основными источниками воздействия на подземные воды. Химический состав твердых галитовых отходов в зависимости от метода переработки сильвинитовых руд на 85–92% представлен хлористым натрием. В небольшом количестве также присутствует хлористый калий и хлористый магний, сульфат кальция и сульфат магния, нерастворимый остаток. Глинисто-солевые шламы – суспензия глины в концентрированном растворе (200 г/дм<sup>3</sup>) хлоридов калия и натрия, количество которых зависит от стадии технологической обработки. Нерастворимый остаток представлен карбонатами, сульфатами, полевым шпатом, кварцем и глинистыми минералами (гидрослюдой) (табл. 1).

Таблица 1

## Химический состав отходов производственной деятельности ОАО «Беларуськалий» [14]

Наименование отхода (метод переработки сырья)	Содержание компонента, %					
	NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	нерастворимый остаток
Галитовые (флотационный)	91,0–92,0	3,0–4,0	0,02–0,06	0,10–0,15	1,1	2,5–4,0
Галитовые (галургический)	85,0–90,0	До 2,5	–	–	–	–
Глинисто-солевые шламы	25,0–30,0		–	–	–	70,0–75,0

Таким образом, основными компонентами загрязнения подземных вод являются хлориды и сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов, поступление которых в подземные воды обусловлено несколькими факторами [14, 15]:

- выносом солей с отжимаемой первичной рапой (минерализация до 370 г/дм<sup>3</sup>) из свежотсыпаемых галитовых отходов;

- выносом солей в результате выщелачивания атмосферными осадками с поверхности солеотвалов и шламохранилищ с образованием рассолов с минерализацией до 340–350 г/дм<sup>3</sup>;

- выносом солей вследствие ветровой эрозии солеотвалов, а также пылегазовых выбросов обогатительных фабрик и цехов грануляции.

Перенос солей аэральным и водным путем привел к возрастанию концентрации хлоридов натрия и калия в грунтовых водах на площади около 54 тыс. га. Под солеотвалами и шламохранилищами загрязнение распространено до глубины 120–130 м. На отдельных участках минерализация ранее пресных вод достигает 250 г/дм<sup>3</sup>, а площадь зоны загрязнения напорных подземных вод с общей минерализацией более 1 г/дм<sup>3</sup> составляет около 4 тыс. га [12, 14, 15].

Результаты мониторинга подземных вод показывают, что значительные концентрации характерны для хлорид-иона, которые превышают установленные ПДК для вод питьевого назначения в среднем в 40 раз, а максимальные достигают 170 раз (рис. 3).

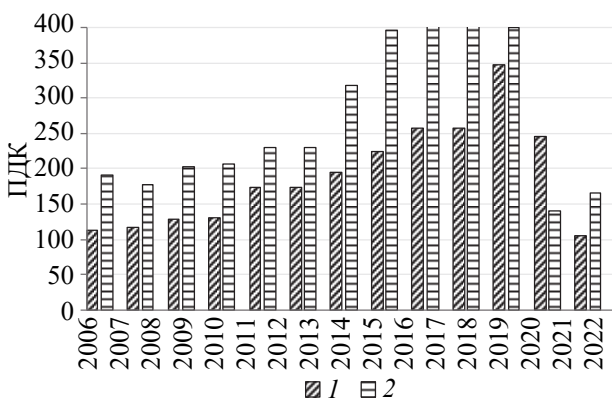


Рис. 3. Максимальные ПДК минерализации (1) и хлорид-иона (2) в подземных водах в зоне влияния отвалов и шламохранилищ ОАО «Беларуськалий» (составлено по данным [11])

В меньшей степени выражено сульфатное загрязнение, в среднем составляющее 0,3–0,5 ПДК. Однако на отдельных площадях концентрации сульфат-иона достигают максимума в 2,0–2,6 ПДК. Для подземных вод характерны также высокие концентрации натрия (до 5,2 ПДК) и калия (более 5000 мг/дм<sup>3</sup>). На отдельных участках максимальные концентрации некоторых загрязнителей (никеля – 30 ПДК, свинца – 175 ПДК и фенолов – 37 ПДК) существенно превышают ПДК.

Весь объем образующихся в стране отходов фосфогипса связан с производством фосфоросодержащих минеральных удобрений Гомельского химического завода. За 2000–2022 гг. ежегодное образование отходов фосфогипса возросло почти в 3 раза – с 314,0 до 877,7 тыс. т/год, а сформированные к настоящему времени отвалы фосфогипса занимают около 91 га земель [12, 13]. Фосфогипс относится к 4 классу опасности, основными компонентами которого являются оксиды кальция и серы. В меньших количествах присутствуют также оксиды алюминия, кремния, фосфора, фтора и железа (табл. 2).

Поступление загрязняющих веществ в подземные воды связано преимущественно с отжимаемой рапой и выносом солей из влажных отвалов фосфогипса в результате выщелачивания атмосферными осадками с поверхности отвалов.

По данным мониторинга подземных вод наиболее существенное сульфатное и фосфатное загрязнение наблюдается в грунтовом водоносном горизонте на площадях, приуроченных к отвалам фосфогипса. В грунтовом водоносном горизонте под отвалами фосфогипса сформировалась единая зона загрязнения (около 500 га), максимальная минерализация грунтовых вод которой составляет 3,9–4,9 г/дм<sup>3</sup>, а концентрация сульфатов и фосфатов в разы превышает ПДК для вод питьевого назначения (рис. 4) [8, 10, 12, 16].

Близкие по значению к грунтовому водоносному горизонту концентрации загрязняющих веществ наблюдаются и в нижележащем подморенном (нижне-среднеплейстоценовом) водоносном горизонте. На удалении от территории размещения отвалов происходит существенное снижение загрязнения.

Таблица 2

## Химический состав фосфогипс-дигидрата Гомельского химического завода [17]

Содержание компонента, %											
SO <sub>3</sub>	CaO	H <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (общ)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (в.р)	P3Э	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	F	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
44,32	31,35	18,00	2,50	1,70	0,92	0,76	0,72	0,70	0,50	0,14	0,13

Таблица 3

## Содержание отдельных компонентов в составе лигнина из отвала Бобруйского завода биотехнологий [18]

Среднее содержание компонента, мг/кг								
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	CH <sub>4</sub> O	CH <sub>2</sub> O	Ni	Mn	Cr	Pb	Cu	Zn
20,4	50,2	3,2	1,2	22,3	7,7	1,7	10,5	4,3

Накопленные в стране промышленные отходы гидролизного лигнина образованы в результате производственной деятельности двух предприятий: Бобруйского завода биотехнологий и Речицкого опытно-промышленного гидролизного завода, который прекратил свою деятельность в 2011 г. Снижение производства и, соответственно, образования отходов, а также утилизация образованных отходов привели к сокращению накопленных отходов. Так, максимальный накопленный объем гидролизного лигнина (более 5,7 млн т) приходился на 2005 г., а к 2022 г. он сократился в 4,5 раза [12]. Однако сформированные на протяжении десятилетий отвалы высотой от 1 до 20 м и площадью от 7 до 20 га создают угрозу загрязнения компонентов природной среды. Гидролизный лигнин является отходом 3 класса опасности, а отходы, образующиеся от сортировки лигнина, имеют 4 класс опасности. Загрязнение подземных вод может происходить в результате выноса из отвалов дождевыми и тальными водами фенолов, метанола, формальдегида и микроэлементов (табл. 3).

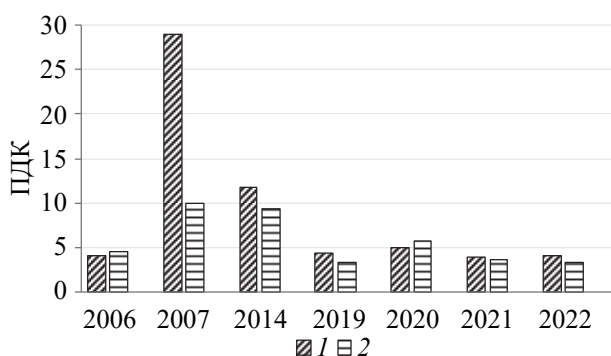


Рис. 4. Максимальные ПДК минерализации (1) и сульфат-иона (2) в подземных водах в зоне влияния отвалов фосфогипса Гомельского химического завода (составлено по данным [11])

Обнаруживаемое загрязнение относится преимущественно к грунтовым водам, в которых наблюдается периодическое превышение

концентрации аммонийного азота до 10,1–24,7 ПДК. Концентрации фенола (0,005–0,090 мг/дм<sup>3</sup>) значительно ниже ПДК, а загрязнения микроэлементами не происходит. На расстоянии 320–340 м от границы отвалов в пределах санитарно-защитной зоны концентрации химических элементов снижаются до фоновых [11].

**Закключение.** Результаты исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Проблема загрязнения подземных вод в пределах территорий размещения накопленных отходов производства является актуальной на сегодняшний день в Республике Беларусь. Прежде всего это относится к крупнотоннажным отходам (галитовым, глинисто-солевым шламам, фосфогипсу), объемы образования и свойства которых не позволяют с достаточной эффективностью осуществить их возврат в сферу производства, и степень их использования остается на достаточно низком уровне.

2. За 23-летний период установлена тенденция роста образования и накопления галитовых, глинисто-солевых и фосфогипсовых отходов, которые являются источником постоянного загрязнения пресных подземных вод хлоридами, сульфатами, фосфатами и возрастания их минерализации.

3. Наибольшая степень загрязнения обнаружена в не глубокозалегающих от поверхности водоносных горизонтах, величина которого превышает ПДК для вод питьевого назначения в десятки и сотни раз. Ореолы распространения загрязнения преимущественно ограничиваются площадями, непосредственно прилегающими к местам складирования отходов, а на удалении от них происходит существенное сокращение загрязнения.

4. Сформированные объемы накопленных отходов производства не позволяют осуществить их полную и краткосрочную утилизацию, что предопределяет необходимость постоянного проведения пространственно-временного мониторинга подземных вод существующих объектов размещения отходов. Многие из таких объектов требуют расширения охвата наблюдений как по площади, так и по геологическому разрезу.

## Список литературы

1. Distribution of Natural Radionuclides, Rare Earth Elements, Metals and Metalloids in a Phosphogypsum Stockpile / M. J. Madruga [et al.] // *International Journal of Waste Resources*. 2019. Vol. 9 (1). Article 363. DOI: 10.35248/2252-5211.19.9.363.
2. Phosphogypsum weathering and implications for pollutant discharge into an estuary / R. Millán-Becerro [et al.] // *Journal of Hydrology*. 2023. Vol. 617 (A). Article 128943. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2022.128943.
3. The possibility of the phosphogypsum use in the production of brick: Radiological and structural characterization / P. Kuzmanović [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. 2021. Vol. 413. Article 125343. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125343.
4. Development of a process for the removal of natural radionuclides and other stable pollutants from acid phosphogypsum stacks leachates / S. M. Pérez-Moreno [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023. Vol. 11 (1). Article 109032. DOI: 10.1016/j.jece.2022.109032.
5. Mobility of rare earth elements, yttrium and scandium from a phosphogypsum stack: Environmental and economic implications / C. R. Cánovas [et al.] // *Science of the Total Environment*. 2018. Vol. 618. P. 847–857. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.220.
6. Process for lanthanides-Y leaching from phosphogypsum fertilizers using weak acids / M. S. Gasser [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. 2019. Vol. 378. Article 120762. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.120762.
7. Nanominerals assemblages and hazardous elements assessment in phosphogypsum from an abandoned phosphate fertilizer industry / S. F. Lütke [et al.] // *Chemosphere*. 2020. Vol. 256. Article 127138. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127138.
8. Жогло В. Г., Галкин А. Н. Мониторинг подземных вод на водозаборах и экологически опасных объектах юго-востока Беларуси. Витебск: ВГУ им. П. М. Машерова, 2008. 161 с.
9. Невзорова А. Б. Влияние изменения климата на сферу обращения с активным илом сточных вод. Гомель: ГГТУ им. П. О. Сухого, 2022. 109 с.
10. Жогло В. Г., Галкин А. Н., Ковалева А. В. Особенности создания системы инженерной защиты геологической среды от негативных техногенных процессов в районе Гомельского химического завода // *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология*. 2009. № 2. С. 1–13.
11. Национальная система мониторинга окружающей среды Республики Беларусь: результаты наблюдений. Минск, 2007–2023. URL: <https://www.nsmos.by/publikacii> (дата обращения: 26.02.2024).
12. Состояние природной среды Беларуси: экологический бюллетень. Минск, 2001–2023. URL: <https://www.minpriroda.gov.by/ru/bulleten-ru/> (дата обращения: 26.02.2024).
13. Государственный кадастр отходов: государственный информационный ресурс. URL: <https://www.ecoinfo.by/> (дата обращения: 26.02.2024).
14. Смычник А. Д., Богатов Б. А., Шемет С. Ф. Геоэкология калийного производства. Минск: Юнипак, 2005. 204 с.
15. Природная среда Беларуси / под ред. В. Ф. Логинова. Минск: БИП-С, 2002. 422 с.
16. Шершнёв О. В. Оценка развития загрязнения подземных вод на территории размещения твердых отходов химического производства (Республика Беларусь) // *Вестник ВГУ. Серия: Геология*. 2016. № 2. С. 123–140.
17. Адсорбция вредных примесей из фосфогипса / В. С. Комаров [и др.] // *Доклады АН БССР*. 1991. Т. 35, № 5. С. 437–441.
18. Болтовский В. С. Состав гидролизного лигнина из отвалов ОАО «Бобруйский завод биотехнологий» и рациональные направления его использования // *Труды БГТУ*. 2014. № 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 105–108.

## References

1. Madruga M. J., Prudencio M. I., Corisco G. J., Mihalik J., Marques R., Santos M., Reis M., Paiva I. F., Dias M. I. Distribution of Natural Radionuclides, Rare Earth Elements, Metals and Metalloids in a Phosphogypsum Stockpile. *International Journal of Waste Resources*, 2019, vol. 9 (1), article 363. DOI: 10.35248/2252-5211.19.9.363
2. Millán-Becerro R., Pérez-López R., Cánovas C. R., Macías F., León R. Phosphogypsum weathering and implications for pollutant discharge into an estuary. *Journal of Hydrology*, 2023, vol. 617 (A), article 128943. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2022.128943.
3. Kuzmanović P., Todorović N., Mrđa D., Forkapić S., Petrović L. F., Miljević B., Hansman J., Knežević J. The possibility of the phosphogypsum use in the production of brick: Radiological and structural characterization. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, vol. 413, article 125343. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125343.

4. Pérez-Moreno S. M., Romero C., Guerrero J. L., Gázquez M. J., Bolívar J. P. Development of a process for the removal of natural radionuclides and other stable pollutants from acid phosphogypsum stacks leachates. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, vol. 11 (1), article 109032. DOI: 10.1016/j.jece.2022.109032.

5. Cánovas C. R., Macías F., López R. P., Nieto J. M. Mobility of rare earth elements, yttrium and scandium from a phosphogypsum stack: Environmental and economic implications. *Science of the Total Environment*, 2018, vol. 618, pp. 847–857. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.220.

6. Gasser M. S., Ismail Z. H., Abu Elgoud E. M., Abdel Hai F., Ali O. I., Aly H. F. Process for lanthanides-Y leaching from phosphogypsum fertilizers using weak acids. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, vol. 378, article 120762. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.120762.

7. Lütke S. F., Oliveira M. L. S., Silva L. F. O., Cadaval T. R. S., Dotto G. L. Nanominerals assemblages and hazardous elements assessment in phosphogypsum from an abandoned phosphate fertilizer industry. *Chemosphere*, 2020, vol. 256, article 127138. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127138.

8. Zhoglo V. G., Galkin A. N. *Monitoring podzemnykh vod na vodozaborakh i ekologicheski opasnykh ob'yektakh yugo-vostoka Belarusi* [Groundwater monitoring at water intakes and environmentally hazardous facilities in southeastern Belarus]. Vitebsk, VGU imeni P. M. Masherova Publ., 2008. 161 p. (In Russian).

9. Neuzorava A. B. *Vliyaniye izmeneniya klimata na sferu obrashcheniya s aktivnym ilom stochnykh vod* [The impact of climate change on the treatment of activated wastewater sludge]. Gomel, GGTU imeni P. O. Sukhogo Publ., 2022. 109 p. (In Russian).

10. Zhoglo V. G., Galkin A. N., Kovaleva A. V. Features of the creation of a system of engineering protection of the geological environment from negative technogenic processes in the area of the Gomel chemical plant. *Geoekologiya. Inzhenernaya geologiya. Gidrogeologiya. Geokriologiya* [Geoecology. Engineering geology. Hydrogeology. Geocryology], 2009, no. 2, pp. 1–13 (In Russian).

11. The National Environmental Monitoring System of the Republic of Belarus: Observation Result. Available at: <https://www.nsmos.by/publikacii> (accessed 26.02.2024) (In Russian).

12. State of the natural environment of Belarus: environmental bulletin. Available at: <https://www.minpriroda.gov.by/ru/bulleten-ru/> (accessed 26.02.2024) (In Russian).

13. State waste cadastre: state information resource. Available at: <https://www.ecoinfo.by/> (accessed 26.02.2024) (In Russian).

14. Smychnik A. D., Bogatov B. A., Shemet S. F. *Geoekologiya kaliynogo proizvodstva* [Geoecology of potash production]. Minsk, Unipak Publ., 2005. 204 p. (In Russian).

15. *Prirodnaya sreda Belarusi* [Natural environment of Belarus]. Ed. by V. F. Loginov. Minsk, BIP-S Publ., 2002. 422 p. (In Russian).

16. Shershnyov O. V. Estimation of scale of subterranean water contamination in the influence area of chemical dumps (Republic of Belarus). *Vestnik VGU. Seriya: Geologiya* [Proceedings of Voronezh State University. Series: Geology], 2016, no. 2, pp. 123–140 (In Russian).

17. Komarov V. S., Itskovich S. M., Rat'ko A. I., Nedoseko I. V. Adsorption of harmful impurities from phosphogypsum. *Doklady AN BSSR* [Reports of the Academy of Sciences of the BSSR], 1991, vol. 35, no. 5, pp. 437–441 (In Russian).

18. Boltovskiy V. S. The composition of a hydrolytic lignin from dumps of JSC “Bobruisk Plant of Biotechnologies” and rational directions for its use. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 105–108 (In Russian).

### Информация об авторах

**Невзорова Алла Брониславовна** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой нефтегазоразработки и гидропневмоавтоматики. Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого (246029, г. Гомель, пр-т Октября, 48, Республика Беларусь). E-mail: anevzorova@gstu.by

**Шершнёв Олег Владимирович** – кандидат географических наук, доцент, доцент кафедры переподготовки и повышения квалификации. Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины (246028, г. Гомель, ул. Советская, 104, Республика Беларусь). E-mail: natstudy@yandex.ru

### Information about the authors

**Neuzorava Alla Bronislavovna** – DSc (Engineering), Professor, Head of the Department of Oil and Gas Exploration and Hydropneumoautomatics. Sukhoi State Technical University of Gomel (48, Oktyabrya Ave., 246029, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: anevzorova@gstu.by

**Shershnyov Oleg Vladimirovich** – PhD (Geography), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Retraining and Skills Development. Francisk Skorina Gomel State University (104, Sovetskaya str., 246028, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: natstudy@yandex.ru

Поступила 10.03.2024



# СОДЕРЖАНИЕ

<b>ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ. БИОТЕХНОЛОГИИ</b> .....	5
<b>Кротова О. А., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Лешкевич А. В., Богданович Д. А., Жолнеркевич В. И.</b> Влияние пластифицирующих компонентов на технические свойства вулканизатов на основе каучуков общего назначения .....	5
<b>Усс Е. П., Прокопчук Н. Р., Шашок Ж. С., Кротова О. А., Лешкевич А. В., Ключев А. Ю.</b> Структура и свойства эластомерных композиций с канифолесодержащими и наноразмерными добавками .....	12
<b>Шакуро Н. Ф.</b> Контент-анализ производства фитопрепаратов на основе полисахаридов .....	20
<b>Боброва В. В., Касперович А. В., Точилин Е. В.</b> Эксплуатационные свойства эластомерных композиций, модифицированных гамма-квантами .....	29
<b>Рахманова М. И., Францкевич В. С., Нурмухамедов Х. С., Мавланов Э. Т., Нишанова С. Х., Ланкин Р. И.</b> Исследование переноса тепла в трубчато-решетчатых насадках с развитой поверхностью .....	36
<b>Рахимжанова Ш. С., Худайбердиев А. А., Хакимова Г. Н., Францкевич В. С., Ланкин Р. И.</b> Методика уточненного расчета поверхности теплопередачи трубчатого аппарата для подогрева углеводородного сырья .....	43
<b>Федарович Е. Г., Левданский А. Э., Ковалева А. А., Нурмухамедов Х. С.</b> Использование математических моделей турбулентности для определения газодинамических характеристик ударно-центробежной мельницы .....	50
<b>Касперович О. М., Касперович А. В., Петрушеня А. Ф., Любимов А. Г., Ленартович Л. А., Семёнова Д. И.</b> Исследование влияния дисперсных наполнителей с повышенной теплопроводностью на свойства термопластичных полимеров .....	59
<b>Ленартович Л. А., Прокопчук Н. Р., Касперович О. М., Петрушеня А. Ф., Любимов А. Г.</b> Влияние наночастиц оксидов металлов на свойства полимерных материалов (обзор) .....	65
<b>Захарчук Д. Д., Болтовский В. С.</b> Комплексная переработка льна с получением инновационной продукции (обзор) .....	77
<b>Носко Е. В., Ещенко Л. С.</b> Исследование термической устойчивости сырьевых компонентов и NPK-удобрений на их основе .....	92
<b>Лукаш Е. В., Кузьменков М. И., Шалухо Н. М., Кузьменков Д. М., Яценко Е. А.</b> Снижение слеживаемости метасиликатов натрия различной степени гидратности .....	98
<b>Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н., Мохорт М. С., Бышик А. А.</b> Влияние видов фосфатного сырья на распределение примесей в системе $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при получении ортофосфорной кислоты .....	106
<b>Кандыба Д. А., Любимов А. Г., Петрушеня А. Ф., Касперович О. М., Ленартович Л. А.</b> Система Moldex3D для проведения анализа литья под давлением при проектировании прессформ .....	115
<b>Марковский А. С., Любимов А. Г., Петрушеня А. Ф., Касперович О. М., Ленартович Л. А.</b> Метаструктуры на основе полимерных композиционных материалов и их свойства в СВЧ-диапазоне (обзор) .....	122
<b>Дашкевич С. А., Гордейко С. А., Черная Н. В., Шашок Ж. С., Никулин С. С.</b> Качество бумаги и картона в зависимости от способов стабилизации частиц дисперсной фазы в разработанных нейтральных и высокосмоляных модифицированных канифольных продуктах .....	136
<b>Дашкевич С. А., Гордейко С. А., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Никулина Н. С.</b> Влияние способов применения слабоосновных катионных полиэлектролитов на качество клееных видов бумаги и картона и удержание компонентов бумажных масс .....	150
<b>Масехнович А. А., Гребенчикова И. А., Маркевич Р. М., Рымовская М. В.</b> Влияние условий культивирования на морфологические характеристики нитчатых форм бактерий, выделенных из биоценозов очистных сооружений .....	161

<b>Масехнович А. А., Гребенчикова И. А., Маркевич Р. М., Рымовская М. В.</b> Характеристика нитчатых форм микроорганизмов, выделенных из биоценозов активного ила очистных сооружений.....	167
<b>Кордикова Е. И., Дьякова Г. Н., Ходер В. Б., Смеян В. Е.</b> Экспериментальное исследование влияния паров ацетона на качество боковой поверхности напечатанных изделий.....	176
<b>Ходер В. Б., Кордикова Е. И., Дьякова Г. Н.</b> Рынок материалов для технологий фотополимеризации в ванне (обзор) .....	184
<b>ГЕОЭКОЛОГИЯ</b> .....	194
<b>Невзорова А. Б., Шершнёв О. В.</b> Накопление отходов производства и их влияние на состояние подземных вод в Республике Беларусь .....	194

# CONTENTS

<b>CHEMICAL ENGINEERING. BIOTECHNOLOGIES</b> .....	5
<b>Krotova O. A., Shashok Zh. S., Uss E. P., Leshkevich A. V., Bogdanovich D. A., Zholnerkevich V. I.</b> Influence of plasticizing components on technical properties of elastomer compositions based on general purpose rubbers .....	5
<b>Uss E. P., Prokopchuk N. R., Shashok Zh. S., Krotova O. A., Leshkevich A. V., Klyuev A. Yu.</b> Structure and properties of elastomer compounds with rosin-containing and nano-sized additives .....	12
<b>Shakuro N. F.</b> Content analysis of the production of phytopreparations based on polysaccharides .....	20
<b>Bobrova V. V., Kasperovich A. V., Tochilin E. V.</b> Performance properties of elastomer compositions modified by gamma quanta .....	29
<b>Rakhmanova M. I., Frantskevich V. S., Nurmukhamedov H. S., Mavlanov E. T., Nishanova S. H., Lankin R. I.</b> Study of heat transfer in tubular-lattice nozzles with a developed surface .....	36
<b>Rakhimzhanova Sh. S., Hudayberdiyev A. A., Hakimova G. N., Frantskevich V. S., Lankin R. I.</b> Method for refined calculation of the heat transfer surface of a tubular device for heating hydrocarbon raw materials .....	43
<b>Fedarovich E. G., Levdanski A. E., Kovaleva A. A., Nurmukhamedov H. S.</b> Using mathematical models of turbulence to determine gas dynamic characteristics impact centrifugal mill .....	50
<b>Kasperovich V. M., Kasperovich A. V., Petrushenya A. F., Liubimau A. G., Lenartovich L. A., Semenova D. I.</b> Investigation of the influence of dispersed fillers with increased thermal conductivity on the properties of thermoplastic polymers .....	59
<b>Lenartovich L. A., Prokopchuk N. R., Kasperovich V. M., Petrushenya A. F., Liubimau A. G.</b> Effect of metal oxide nanoparticles on polymer material properties (review) .....	65
<b>Zakharchuk D. D., Boltovsky V. S.</b> Complex processing of flax with the production of innovative products (review) .....	77
<b>Nosko E. V., Eschenko L. S.</b> Investigation of thermal stability of raw materials components and NPK fertilizers based on them .....	92
<b>Lukash E. V., Kuzmenkov M. I., Shalukho N. M., Kuzmenkov D. M., Yatsenko E. A.</b> Reducing the caking of sodium metasilicates with variable degrees of hydration .....	98
<b>Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N., Mokhart M. S., Byshyk A. A.</b> Implication of phosphate source types on distribution of primes in the system $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ in orthophosphoric acid production .....	106
<b>Kandyba D. A., Liubimau A. G., Petrushenya A. F., Kasperovich O. M., Lenartovich L. A.</b> Moldex3D system for injection molding analysis in mold design .....	115
<b>Markovsky A. S., Liubimau A. G., Petrushenya A. F., Kasperovich O. M., Lenartovich L. A.</b> Metastructures based on polymer composite materials and their properties in the microwave range (review) .....	122
<b>Dashkevich S. A., Gordeyko S. A., Chernaya N. V., Shashok Zh. S., Nikulin S. S.</b> The quality of paper and cardboard depends on the methods of stabilization of dispersed phase particles in the developed neutral and highly resin modified rosin products .....	136
<b>Dashkevich S. A., Gordeyko S. A., Shashok Zh. S., Uss E. P., Nikulina N. S.</b> The influence of methods of application of weakly basic cationic polyelectrolytes on the quality of glued types of paper and cardboard and retention of paper pulp components .....	150
<b>Masekhnovich A. A., Grebenchikova I. A., Markevich R. M., Rymovskaya M. V.</b> The influence of cultivation conditions on the morphological characteristics of filamentous forms of bacteria isolated from biocenoses of wastewater treatment plants .....	161
<b>Masekhnovich A. A., Grebenchikova I. A., Markevich R. M., Rymovskaya M. V.</b> Characteristics of filamentous forms of microorganisms isolated from the biocenosis of activated sludge from wastewater treatment plants .....	167



<b>Kordikova E. I., Dyakova H. N., Khodzer V. B., Smeyan V. E.</b> Experimental study of the effect of acetone vapors on the quality of the side surface of the printed products .....	176
<b>Khodzer V. B., Kordikova E. I., Dyakova H. N.</b> The market of materials for vat photopolymerization technologies (review).....	184
<b>GEOECOLOGY</b> .....	194
<b>Neuzorava A. B., Shershnyov O. V.</b> Accumulation of industrial waste and their influence on the condition of groundwater in the Republic of Belarus .....	194

Редакторы *О. П. Приходько, Е. С. Ватечкина*  
Компьютерная верстка *Д. А. Кускильдина, Е. А. Матейко, В. А. Маркушевская*  
Корректоры *О. П. Приходько, Е. С. Ватечкина*

Подписано в печать 15.08.2024. Формат 60×84<sup>1/8</sup>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.  
Усл. печ. л. 23,8. Уч.-изд. л. 26,0.  
Тираж 31 экз. Заказ 261.

Издатель и полиграфическое исполнение:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя,  
изготовителя, распространителя печатных изданий  
№ 1/227 от 20.03.2014.  
ЛП № 3820000001984.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.