

ISSN 1561-8331 (Print)  
ISSN 2524-2342 (Online)

# ВЕСЦІ

## НАЦЫЯНАЛЬнай АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

---

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК. 2019. Том 55, №3

---

# ИЗВЕСТИЯ

## НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

---

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК. 2019. Том 55, №3

---

Журнал основан в январе 1965 г.

Выходит четыре раза в год

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

Журнал зарегистрирован в Министерстве информации Республики Беларусь,  
свидетельство о регистрации №390 от 18.05.2009 г.

*Входит в Перечень научных изданий Республики Беларусь  
для опубликования результатов диссертационных исследований,  
включен в базу данных Российского индекса научного цитирования (РИНЦ)*

Г л а в н ы й   р е д а к т о р

**Сергей Александрович Усанов** – академик-секретарь Отделения химии и наук  
о Земле Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

Р е д а к ц и о н н а я   к о л л е г и я :

- А. В. Бильдюкевич** – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь (*заместитель главного редактора*)
- Н. П. Крутько** – государственное научно-производственное объединение «Химические продукты и технологии», Минск, Беларусь (*заместитель главного редактора*)
- Я. В. Рощина** – Издательский дом «Беларуская навука», Минск, Беларусь (*ведущий редактор журнала*)
- В. Е. Агабеков** – Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
- А. А. Гилеп** – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
- О. Б. Дормешкин** – Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

**Е. Н. Калинин** – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**А. К. Карабанов** – Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**В. Д. Кошевар** – Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**М. И. Кузьменков** – Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь  
**А. И. Кулак** – Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**Ф. А. Лахвич** – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**В. Г. Левашкевич** – Отделение химии и наук о Земле Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**И. И. Лиштван** – Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**В. И. Поткин** – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**Д. В. Свиридов** – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь  
**В. А. Хрипач** – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**О. И. Шадыро** – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь  
**В. В. Шманай** – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

Р е д а к ц и о н н ы й с о в е т:

**В. Балтрунас** – Центр исследований природы Литвы Института геологии и географии, Вильнюс, Литва  
**П. Драшар** – Пражский университет химии и технологии, Прага, Чехия  
**Л. Маркс** – Варшавский университет, Варшава, Польша  
**В. Я. Прушак** – Солигорский институт проблем ресурсосбережения с опытным производством, Солигорск, Беларусь  
**А. В. Рогачев** – Научно-исследовательский институт физикохимии и технологии микро- и наноразмерных систем учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины», Гомель, Беларусь  
**Чжао Лян** – Хэнаньская академия наук, Хэнань, Китай

*Адрес редакции:*

*ул. Академическая, 1, к. 119, 220072, г. Минск, Республика Беларусь.*

*Тел.: + 375 17 284-19-19; e-mail: himvesti@mail.ru*

*Сайт журнала: vestichem.belnauka.by*

---

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ.

Серия химических наук. 2019. Том 55, № 3

*Выходит на русском, белорусском и английском языках*

---

Редактор *Я. В. Роцина*

Компьютерная верстка *А. В. Новик*

Подписано в печать 15.08.2019. Выход в свет 28.08.2019. Формат 60 × 84 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 16,4. Тираж 76 экз. Заказ 190.

Цена номера: индивидуальная подписка – 11,81 руб., ведомственная подписка – 28,27 руб.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Беларуская навука».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/18 от 02.08.2013. ЛП № 02330/455 от 30.12.2013. Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, г. Минск, Республика Беларусь

© РУП «Издательский дом «Беларуская навука»,

Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук, 2019

# PROCEEDINGS

## OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

---

CHEMICAL SERIES, 2019, vol. 55, no. 3

---

The Journal was founded in January 1965

Periodicity is 4 issues per annum

Founder is the National Academy of Sciences of Belarus

The Journal is registered on May 18, 2009 by the Ministry of Information of the Republic of Belarus in the State Registry of Mass Media, reg. no. 390

*The Journal is included in the List of Journals for Publication of the results of Dissertation Research in the Republic of Belarus and in the database of Russian Scientific Citation Index (RSCI)*

### E d i t o r - i n - C h i e f

**Sergey A. Usanov** – Academician-secretary of the Department of Chemistry and Earth Sciences of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

### E d i t o r i a l b o a r d:

**Alexandr V. Bilyukevich** – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus (*Associate Editor-in-Chief*)

**Nikolai P. Krut'ko** – State Research and Production Association «Chemical Products and Technologies», Minsk, Belarus (*Associate Editor-in-Chief*)

**Yanina V. Roshchina** – Publishing House “Belaruskaya Navuka”, Minsk, Belarus (*Lead Editor*)

**Vladimir E. Agabekov** – Institute of New Materials Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Andrey A. Gilep** – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Oleg B. Dormeshkin** – Belarusian State University of Technology, Minsk, Belarus

**Elena N. Kalinichenko** – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Alexandr K. Karabanov** – Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Vasily D. Koshevar** – Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Mikhail I. Kuzmenkov** – Belarusian State University of Technology, Minsk, Belarus

**Anatoly I. Kulak** – Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Fyodor A. Lakhvich** – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Vladimir G. Levashkevich** – Department of Chemistry and Earth Sciences of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Ivan I. Lishtvan** – Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Vladimir I. Potkin** – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Dmitry V. Sviridov** – Belarusian State University, Minsk, Belarus  
**Vladimir A. Khripach** – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Oleg I. Shadyro** – Belarusian State University, Minsk, Belarus  
**Vadim V. Shmanai** – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

E d i t o r i a l   C o u n c i l :

**Baltrunas Valentinas** – Lithuanian Nature Research Center of the Institute of Geology and Geography, Vilnius, Lithuania  
**Pavel Drasar** – Prague University of Chemistry and Technology, Prague, Czechia  
**Victor Ya. Prushak** – Soligorsk Institute of Resource Saving Problems with the Pilot Plant, Soligorsk, Belarus  
**Alexander V. Rogachev** – Institute of Physical chemistry and Technology of Micro- and Nanoscale Systems at the Educational Institution «Francisk Skorina Gomel State University», Gomel, Belarus  
**Leszek Marks** – University of Warsaw, Warszawa, Poland  
**Zhao Liang** – Henan Academy of Sciences, Henan, China

*Address of the Editorial Office:  
1, Akademicheskaya str., room 119, 220072, Minsk, Republic of Belarus.  
Tel.: +375 17 284-19-19; e-mail: himvesti@mail.ru  
vestichem.belnauka.by*

---

PROCEEDING OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS.  
Chemical series, 2019, vol. 55, no. 3

*Printed in Russian, Belarusian and English languages*

---

Editor *Ya. V. Roshchina*  
Computer imposition *A. V. Novik*

It is sent of the press 15.08.2019. Appearance 28.08.2019. Format 60×84 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Offset paper.  
The press digital. Printed pages 14,88. Publisher's signatures 16,4. Circulation 76 copies. Order 190.  
Number price: individual subscription – 11,81 byn., departmental subscription – 28,27 byn.

Publisher and printing execution:  
Republican unitary enterprise "Publishing House "Belaruskaya Navuka"  
Certificate on the state registration of the publisher, manufacturer, distributor of printing editions No. 1/18 dated August 2, 2013. License for the press No. 02330/455 dated December 30, 2013. Address: 40, F. Scorina Str., Minsk, 220141, Republic of Belarus.

© RUE "Publishing House "Belaruskaya Navuka",  
Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series, 2019

*Данный номер журнала посвящен научной деятельности и 60-летию со дня основания Института общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси. Читателям предлагается ряд статей сотрудников Института по основным направлениям научных исследований в области коллоидной, физической, неорганической химии и химических технологий.*

### ЗМЕСТ

|  |     |
|--|-----|
| <b>Кулак А. И.</b> Институту общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси 60 лет ...   | 263 |
| <b>Дихтievская Л. В., Шломина Л. Ф., Осипова Е. О., Шевчук В. В., Можейко Ф. Ф.</b> Флотационное обогащение калийных руд различного минералогического состава .....  | 277 |
| <b>Шевчук В. В., Дихтievская Л. В., Шломина Л. Ф., Крутько Н. П., Маркин А. Д.</b> Разработка технологической кондиционирования мелкодисперсного и гранулированного хлорида калия .....                                | 288 |
| <b>Крутько В. К., Власов Р. А., Мусская О. Н., Глазов И. Е., Кулак А. И.</b> Гибридные биоматериалы на основе гидроксипатита и компонентов крови .....   | 299 |
| <b>Кошевар В. Д., Кажуро И. П., Шкадрецова В. Г., Письменная А. С.</b> Смачивание изотропных микротекстур, сформированных на поверхности стекла и алюминия .....   | 309 |
| <b>Кошевар В. Д., Шкадрецова В. Г., Бусел Д. А., Кажуро И. П.</b> Перспективы развития исследований и новые области применения концентрированных искусственных латексов .....  | 318 |
| <b>Шинкарева Е. В.</b> Лакокрасочные композиционные материалы на основе водных эпоксидных эмульсий ..  | 329 |
| <b>Кузнецова Т. Ф., Иванец А. И., Комаров В. С.</b> Низкотемпературный синтез мезопористых металлосиликатов типа M41S и их адсорбционные и капиллярно-конденсационные свойства .....                                   | 338 |
| <b>Иванец А. И., Рощина М. Ю., Прозорович В. Г.</b> Окислительная деструкция ибупрофена в присутствии Фентон-катализатора на основе наночастиц $MgFe_2O_4$ .....   | 345 |
| <b>Опанасенко О. Н., Крутько Н. П., Лукша О. В., Жигалова О. Л.</b> Регулирование межфазных процессов поверхностно-активными веществами и их композициями при разработке технологий нефтеотдачи .....                  | 352 |
| <b>Белоус Н. Х., Родцевич С. П., Опанасенко О. Н., Крутько Н. П., Шевчук В. В.</b> Структурообразование в гипсомagneзиальных материалах для закладки в выработанные пространства солевых месторождений ....            | 359 |
| <b>Давлюд Д. Н., Воробьев П. Д., Чердниченко Д. В., Крутько Н. П., Лаевская Е. В., Воробьева Е. В., Буча С. В.</b> Полиакриламидные флокулянты в процессах фазового разделения солевых дисперсий минеральных руд ..... | 369 |
| <b>Шестаков И. В., Воробьев А. Д., Чердниченко Д. В., Воробьева Е. В., Лаевская Е. В., Астахова М. А.</b> Ингибирование процесса кристаллизации карбонатов кальция и магния полиакрилатом натрия .....                 | 377 |

*This issue of the journal is dedicated to scientific activities and the 60th anniversary of the founding of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus. Readers are invited to a number of articles of the Institute's staff on the main areas of research in the field of colloidal, physical, inorganic chemistry and chemical engineering.*

## CONTENTS

|   |     |
|---|-----|
| <b>Kulak A. I.</b> 60 years – the Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus .....   | 263 |
| <b>Dikhtievskaya L. V., Shlomina L. F., Osipova E. O., Shevchuk V. V., Mozheyko F. F.</b> Flotation enrichment of potash ores of different mineralogical composition .....  | 277 |
| <b>Shevchuk V. V., Dikhtievskaya L. V., Shlomina L. F., Krutko N. P., Markin A. D.</b> Development of conditioning technologies of fine-dispersed and granular potassium chloride .....                                 | 288 |
| <b>Krut'ko V. K., Vlasov R. A., Musskaya O. N., Glazov I. E., Kulak A. I.</b> Hibrid biomaterials based on hydroxyapatite and blood components .....  | 299 |
| <b>Koshevar V. D., Kazhuro I. P., Shkadretsova V. G., Pismenskaya A. S.</b> Wetting of isotropic mickrotextures formed on the surface of glass and aluminium .....  | 309 |
| <b>Koshevar V. D., Shkadretsova V. G., Busel D. A., Kazhuro I. P.</b> Prospects of research development and new applications of concentrated artificial latexes .....   | 318 |
| <b>Shinkareva E. V.</b> Paint and varnish composite materials based on water epoxy emulsions .....  | 329 |
| <b>Kouznetsova T. F., Ivanets A. I., Komarov V. S.</b> Low-temperature synthesis of mesoporous M41S metal-silicates and their adsorption and capillary-condensation properties .....                                    | 338 |
| <b>Ivanets A. I., Roshchina M. Yu., Prozorovich V. G.</b> Ibuprofen oxidative degradation in the presence of Fenton-catalyst based on $MgFe_2O_4$ nanoparticles .....   | 345 |
| <b>Opanasenko O. N., Krutko N. P., Luksha O. V., Zhigalova O. L.</b> Regulation of interphase processes by surfactants and their compositions in the development of oil recovery technology .....                       | 352 |
| <b>Belous N. Ch., Rodtsevich S. P., Opanasenko O. N., Krutko N. P., Shevchuk V. V.</b> Structure formation in gypsum-magnesia materials for laying in the developed spaces of salt deposits .....                       | 359 |
| <b>Davlyud D. N., Cherednichenko D. V., Varabyou P. D., Krutko N. P., Layeuskaya E. V., Vorobieva E. V., Bucha S. V.</b> Polyacrylamide flocculants in phase separation processes of mineral ore salt dispersions ..... | 369 |
| <b>Shestak I. V., Vorobiev A. D., Cherednichenko D. V., Vorobyova E. V., Laevskaya E. V., Astakhova M. A.</b> Inhibition of calcium and magnesium carbonate crystallization with sodium polyacrylate .....              | 377 |

**А. И. Кулак**

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

### **ИНСТИТУТУ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ – 60 ЛЕТ**

**Аннотация.** В историческом обзоре деятельности Института общей и неорганической химии НАН Беларуси рассматриваются все этапы развития Института, начиная с его организации в 1959 году, формирования основных структурных подразделений и направлений научных исследований и разработок (1959–1968 гг.), структурирования этих направлений и их ускоренного развития (1969–1990 гг.), оптимизации и поступательного движения с преимущественной ориентацией на научное обеспечение важных задач отраслей промышленности и сельскохозяйственного комплекса Республики Беларусь (1991–2019 гг.). Представлена информация о формировании и развитии научных школ в Институте, об их наиболее ярких достижениях и примерах успешного внедрения разработок на предприятиях и организациях народнохозяйственного комплекса страны. В хронологической последовательности рассматриваются структурированные по основным научным направлениям результаты деятельности сотрудников Института, даются ссылки на опубликованные ими книги и монографии.

**Ключевые слова:** химическая наука Беларуси, история химии, институты НАН Беларуси

**Для цитирования.** Кулак, А. И. Институту общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси – 60 лет / А. И. Кулак // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 263–276. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-263-276>

**A. I. Kulak**

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

### **60 YEARS – THE INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS**

**Abstract.** The historical review of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus considers all periods of the Institute's evolution, starting with its organization in 1959, forming the main structural divisions and areas of research and development (1959–1968), structuring these areas and accelerating their development (1969–1990), optimization and headway with a primary focus on the scientific support of important tasks of industry and the agricultural complex of the Republic of Belarus (1991–2019). The information on the formation and development of scientific schools at the Institute, their outstanding achievements and examples of successful implementation of developments in enterprises and organizations of the national economic complex is presented. In chronological order, the results of the activities of the Institute scientists structured by the main scientific areas are reviewed, and references to their published books and monographs are given.

**Keywords:** chemical science of Belarus, history of chemistry, institutes of the National Academy of Sciences of Belarus

**For citation:** Kulak A. I. 60 years – the Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 263–276 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-263-276>

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси создан 1 января 1959 г. приказом Президиума АН БССР №250 от 24.12.1958 г. во исполнение постановления ЦК КПБ и СМ БССР от 19.09.1958 №671 о разделении Института химии АН БССР на два института – Институт общей и неорганической химии (ИОНХ) АН БССР и Институт физико-органической химии (ИФОХ) АН БССР. Приказом №1 от 02.01.1959 по Институту общей и неорганической

химии АН БССР в его состав введены лаборатории коллоидной химии, физикохимии и технологии силикатов, минеральных солей и удобрений, спектрально-химических исследований и аналитической химии. Первым директором Института назначен академик АН БССР, доктор химических наук, профессор М. М. Павлюченко, заслуженный деятель науки БССР, руководивший институтом с 1959 по 1966 г. Президиум Академии наук БССР утвердил Ученый Совет Института общей и неорганической химии АН БССР в составе: М. М. Павлюченко (академик АН БССР, директор института), Н. Ф. Ермоленко (академик АН БССР), М. А. Безбородов (академик АН БССР), Г. Л. Старобинец (доктор химических наук), Г. А. Ковтуненко (кандидат технических наук), Э. Э. Мазо (кандидат технических наук), Е. Н. Новикова (кандидат химических наук), С. А. Левина (кандидат химических наук), В. С. Комаров (кандидат химических наук), В. М. Акулович (кандидат химических наук), Х. М. Александрович (кандидат технических наук) – ученый секретарь института.

Начальное становление ИОНХ АН БССР происходило в условиях существенного повышения внимания руководства страны к химической отрасли. На майском 1958 г. Пленуме ЦК КПСС были выдвинуты задачи повышения темпов химизации народного хозяйства Советского Союза, и, в частности, решениями Пленума предусматривалось создание большой химии в БССР. Одной из мер по реализации данного решения и явилось создание на базе Института химии АН БССР двух институтов химического профиля – ИОНХ АН БССР и ИФОХ АН БССР.

Институту общей и неорганической химии АН БССР в соответствии с запланированными направлениями развития химической промышленности в БССР предписывалось сосредоточиться на разработке новых и интенсификации существующих технологических процессов получения минеральных удобрений, на создании защитных (в том числе химически и коррозионностойких) материалов для химической промышленности, изучении процессов адсорбции и ионного обмена, синтезе адсорбентов и катализаторов с заданной пористой структурой, а также на изыскании путей защиты окружающей среды от вредного воздействия отходов химических производств.

В первом десятилетнем периоде существования Института (1959–1968 гг.) исследования, выполненные под руководством М. М. Павлюченко и Х. М. Александровича (Э. Ф. Коршук, Ф. Ф. Можейко, А. Д. Маркин, М. И. Мазель, Н. И. Пасюк, А. М. Поляк и др.), были направлены преимущественно на создание новых эффективных методов обогащения калийных руд Старобинского месторождения [1–4]. Следует отметить, что академик М. М. Павлюченко совместно с академиком Н. Ф. Ермоленко были одними из основных инициаторов разработки в Беларуси Старобинского месторождения калийных солей. Работы выполнялись лабораторией поверхностно-активных веществ и дисперсных систем, созданной в 1955 г. в составе Института химии АН БССР. Изучался вещественный и минералогический состав солевых минералов, глинистых примесей, микро- и макровключений, устанавливались закономерности обогащения калийных руд гравитационным и электростатическим методами. Особое внимание уделялось физико-химическим и коллоидно-химическим механизмам действия реagens-собираетелей – высших алифатических аминов и органических высокомолекулярных реагентов-депрессоров при флотации калийных солей. Создавались физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ, часть работ была направлена на разработку сложных калий-азот-фосфорных удобрений и кормовых фосфатов. Было изучено действие некоторых реагентов на коллоидно-химические свойства глинисто-солевых дисперсий (Ф. Ф. Можейко), выполнены исследования по термическому дроблению и разделению природных солей (А. Д. Маркин), минерализации воздушных пузырьков при флотации калийных солей (В. Л. Кныш), адсорбции высших алифатических аминов на солевых и глинистых минералах (Э. Е. Литвиненко), взаимодействию высокомолекулярных органических и неорганических реагентов-депрессоров с соляными глинами калийных руд Старобинского месторождения (А. П. Яновская). О высокой интенсивности работ Института по данному направлению свидетельствует большое количество публикаций – 119 статей за период 1959–1968 гг., в том числе 99 статей по флотации солевых минералов и флотореагентам, 10 – по сложным и фосфорным удобрениям и 10 – по вещественному составу и строению калийных руд. В этот период начались успешные внедрения разработок, в частности, ряд флотореагентов был внедрен в производство на предприятии «Беларуськалий» со значительным экономическим эффектом.



Наряду с исследованиями в области переработки солевых минеральных ресурсов, в этот и последующие периоды в Институте большое внимание уделялось адсорбционной тематике с ориентацией на изучение природных сорбентов, их минералогического состава, физико-химических и адсорбционно-структурных свойств, разработку новых методов повышения их сорбционной и каталитической активности [5]. В рамках адсорбционной тематики под руководством Н. Ф. Ермоленко в Институте были разработаны новые методы получения цеолитов, модифицированных трехвалентным железом (Л. Н. Малашевич) и трехвалентным хромом (Л. В. Пансевич-Коляда), изучалась структура, сорбционные и каталитические свойства оксида алюминия (Н. С. Репина), избирательность адсорбции из бинарных растворов на адсорбентах различной природы и пористой структуры (А. Т. Розин), сорбционные свойства синтетических модифицированных цеолитов типа А, X, эрионита и цеолита К (Л. П. Ширинская), сорбционные свойства оксида алюминия и смешанных оксидов, полученных из оксихлоридов (М. Д. Эфрос), адсорбция органических веществ из индивидуальных растворов и смесей на угле (М. И. Яцевская). Сотрудниками научной школы академика Н. Ф. Ермоленко в период 1959–1968 гг. было опубликовано 162 статьи, включая 36 по синтетическим (Е. Н. Ермоленко, Н. С. Репина, М. Д. Эфрос и др.) 47 – по природным (В. С. Комаров, А. И. Горнак, В. И. Варламов, Л. П. Ширинская, Н. И. Плющевский и др.), 30 – по угольным (З. А. Кривчик, М. И. Яцевская и др.) адсорбентам и 46 – по цеолитам (Л. В. Пансевич-Коляда, Л. П. Ширинская, С. А. Левина, Л. Н. Малашевич и др.). В 1966 г. создана лаборатория природных адсорбентов и катализаторов (с 1959 г. она именовалась лабораторией коллоидной химии).

В 1966 г. на пост директора Института был утвержден кандидат химических наук В. С. Комаров, впоследствии доктор химических наук, профессор, академик АН БССР, заслуженный деятель науки БССР, руководивший Институтом до 1993 г. В 1968 г. В. С. Комаров защитил докторскую диссертацию, в которой обобщил результаты исследования физико-химических, адсорбционно-структурных и каталитических свойств глин Беларуси.

С самого начального периода существования Института выполнялись исследования с выраженной фундаментальной составляющей, направленные на изучение кинетики и механизма химических реакций с участием твердых веществ и установление наиболее общих закономерностей твердофазных реакций. В рамках научной школы академика АН БССР М. М. Павлюченко при активном участии Е. А. Продана, выполнено исследование реакций дегидратации и термического разложения ряда твердых неорганических веществ, изучено влияние газовой фазы и дефектов кристаллической решетки, в том числе вызванных радиоактивным распадом, на кинетические характеристики этих процессов. Были установлены закономерности топочимических реакций, процессов образования и роста фигур разложения и их связи с фигурами химического травления, изучено влияние радиоактивного распада в газовой фазе на кинетику термического разложения карбонатов марганца, железа, кадмия и натрия (С. А. Слышкина). Исследования проводились в лаборатории твердофазных реакций, возглавляемой с 1966 по 1975 г. М. М. Павлюченко, на базе которой впоследствии была создана лаборатория полифосфорных соединений (заведующий Е. А. Продан). Под руководством М. М. Павлюченко и В. М. Акуловича исследовались процессы возбуждения и эмиссии щелочных и щелочноземельных металлов в плазме электрической дуги и газового пламени, и влияние на точность их определения основных компонентов геологических проб почвы и солей, в частности пород Старобинского месторождения (Б. О. Филонов, К. В. Дубовик, Ю. А. Пролесковский, Т. М. Ульянова).

В рамках научной школы члена-корреспондента АН БССР Г. Л. Старобинца (с 1956 по 1989 г. заведующий кафедрой аналитической химии БГУ, в Институте работал по совместительству) были начаты исследования ионообменных равновесий. Значительное внимание уделялось термодинамике ионного обмена на сульфированных сополимерах стирола и дивинилбензола (В. С. Солдатов, Г. Л. Старобинец). Во исполнение рекомендации комиссии АН СССР по оказанию научной помощи АН БССР на базе существовавшей с 1959 г. лаборатории аналитической химии, возглавляемой с 1966 г. В. С. Солдатовым, создана лаборатория термодинамики ионообменных процессов (в 1978 г. переименована в лабораторию ионного обмена и сорбции). В 1969 г. В. С. Солдатовым защищена докторская диссертация, обобщающая результаты исследований термодинамики ионного обмена и создания теории ионообменных равновесий. Под руководством В. С. Солдатова изучены избирательные свойства поликонденсационных катионитов

(Н. И. Сударикова), слабокислотных катионитов (Л. В. Новицкая, М. С. Беспалько); выявлены проблемы, возникающие при экспериментальных измерениях и расчетах термодинамических величин в ионообменных системах [6] (Н. Г. Перышкина, В. А. Бычкова, А. И. Покровская, Л. В. Новицкая, Р. М. Суховер и др.); разработан метод получения нового вида химической продукции – искусственной ионитной почвы (В. М. Терентьев, Н. Г. Перышкина, Р. П. Хорошко) [7]. За цикл теоретических работ в 1971 г. В. С. Солдатов был удостоен премии Ленинского комсомола.

Работы по стеклообразным силикатным материалам и покрытиям [8, 9] выполнялись в лаборатории физикохимии и технологии силикатов (создана в 1957 г. в составе Института химии АН БССР, заведующий – М. А. Безбородов, с 1961 г. – М. А. Матвеев, с 1964 г. – Л. Г. Ходский). Разрабатывались составы и технологии получения технического стекла для производства стекловолокна, стекла с высоким электрическим сопротивлением, эмали для алюминия и черных металлов (М. А. Матвеев, В. С. Каминская, Э. Э. Мазо, В. М. Орлова, Л. К. Волчек, Л. К. Ушакова и др.). Изучено стеклообразование в сульфатно-стронциевой шихте (В. С. Каминская) и фосфатно-силикатных стеклообразных системах для получения эмалей по стеклу (М. Т. Мельник) и алюминию (Т. Л. Ржевуская).

Одним из основных направлений деятельности Института в первое десятилетие его существования являлась химия и физикохимия целлюлозы, развиваемая научной школой И. Н. Ермоленко [10]. Эти исследования выполнялись в лаборатории реакционно-активных волокон и пленок (с 1961 по 1966 г. – лаборатория физико-химии неорганических полимеров и целлюлозы, с 1966 по 1973 г. – лаборатория синтеза и физико-химии жаростойких неорганических соединений, затем до 1981 г. – лаборатория неорганических и сорбционно-активных волокон и пленок). Значительное внимание уделялось окислительным и фотохимическим превращениям целлюлозы и ее производных. В 1962 г. И. Н. Ермоленко защитил докторскую диссертацию по физико-химическому и спектроскопическому исследованию окислительных превращений целлюлозы и изучению свойств продуктов окисления. Выполнен цикл работ по электронной спектроскопии производных целлюлозы (М. З. Гаврилов), инфракрасной спектроскопии карбоксилсодержащих производных целлюлозы (С. С. Гусев), фотохимическим превращениям целлюлозных материалов (Г. Н. Савастенко).

В этот же период в сферу научных интересов Института входила физико-химия полимеров – направление, развиваемое школой доктора химических наук Ю. С. Липатова в лаборатории армированных пластиков (1960–1964 гг.). В рамках полимерной тематики изучался процесс формирования и свойства полимерных покрытий на стекловолокне, исследовалась реология растворов полимеров в присутствии наполнителей и влияние их на структурообразование полистирола (Л. М. Сергеева, И. С. Скорынина, Т. Э. Липатова), полимеризация ненасыщенных соединений в присутствии стекловолоконной поверхности, обработанной четыреххлористым титаном (И. С. Скорынина), полимеризация и сополимеризация ненасыщенного сложного эфира новолачной смолы (А. Я. Цыбулько), привитая полимеризация на ориентированных полимерах (Н. Л. Туталева).

Таким образом, в течение первого десятилетия существования Института общей и неорганической химии АН БССР не только были сформированы важнейшие направления научной деятельности Института, но и проведена огромная исследовательская работа, о масштабности которой свидетельствует опубликование 772 научных статей (не считая тезисов докладов), 14 монографий и сборников, а также успешная защита 30 кандидатских и 3 докторских диссертаций.

В последующие пять лет функционирования Института (1969–1974 гг.) не только сохранились, но и значительно углубились все основные направления научной деятельности. По тематике, связанной с производством минеральных удобрений и коллоидной химии поверхностно-активных веществ, Х. М. Александровичем, Ф. Ф. Можейко с сотрудниками продолжено выполнение цикла работ, имеющих важнейшее практическое значение и касающихся интенсификации производства калийных удобрений на комбинате «Белорускалий». Исследованы особенности действия реагентов при селективной флотации сильвинитовых руд [11], взаимодействие алифатических аминов с поверхностью хлорида калия (Э. Ф. Коршук), изучен процесс мицеллообразования высших алифатических аминов в водных и солевых растворах [12]. По этим результатам в 1970 г. защищена докторская диссертация Х. М. Александровичем, направленная на создание физико-химических основ применения ПАВ при получении хлористого калия из сильвинита. Решение ряда технологических задач отразилось в ряде авторских свидетельствах на изобре-

тения на способы получения калийных удобрений, бесхлорных, сложных и микроудобрений, а также на реагенты-собиратели, стабилизаторы, модификаторы, депрессоры, флотореагенты.

В этот период также успешно продолжались работы по адсорбционной тематике. В развитие идей, выдвинутых Н. Ф. Ермоленко [13], под руководством В. С. Комарова выполнен цикл исследований [14] по синтезу алюмосиликатных катализаторов и адсорбентов на основе каолина (В. И. Варламов), разработке новых методов регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов, получаемых на основе глин (И. Б. Дубницкая), влиянию адсорбции паров на объемные характеристики цеолитов (В. Ф. Кононюк), регулированию структуры адсорбентов введением поверхностно-активных веществ (Т. Ф. Кузнецова), получению цеолитов на основе природных алюмосиликатов (Н. И. Плющевский), влиянию природы поверхности алюмосиликатного катализатора на его каталитическую активность (Е. А. Степанова), влиянию оксида бора на фазовый состав и сорбционные свойства оксида алюминия (Л. В. Табулина), изучению свойств железосодержащих цеолитов в зависимости от их структуры, состава и химического состояния железа (Я. В. Цыбульская).

Параллельно в этот же период (1969–1974 гг.) в развитие идей М. М. Павлюченко о локализации топохимических реакций в Институте под руководством Е. А. Продана продолжалось исследование кинетики и механизма реакций с участием твердых тел [15]. Были изучены процессы термического разложения карбоната стронция и его твердых растворов с карбонатами щелочноземельных металлов (З. Н. Земцова), оксалата и карбоната иттрия (В. В. Кохановский), углекислых солей аммония (Т. Н. Самосейко), карбоната лантана (В. В. Самускевич); исследована дегидратация додекагидратов тринатрий-триполифосфатов никеля, марганца, цинка и моногидрата мононатрий-триполифосфата цинка (Ю. Г. Зонов), кристаллогидратов среднего и кислого триполифосфата натрия в присутствии паров воды (Л. А. Лесникович), гексагидрата триполифосфата натрия (В. А. Сотникова-Южик); выявлены особенности твердофазного взаимодействия в системах оксидов редкоземельных элементов с оксидами железа и хрома (И. А. Мочальник). Закономерности топохимических превращений карбонатов и триполифосфатов обобщены в докторской диссертации Е. А. Продана (1974) и монографии [16]. Сотрудниками научной школы М. М. Павлюченко значительное внимание уделялось реакциям твердофазного синтеза соединений на основе оксидов редкоземельных элементов (Я. С. Рубинчик, В. Ф. Савченко, М. В. Книга, С. А. Прокудина, И. А. Мочальник, И. Е. Шиманович) [17], исследовался массоперенос в халькогенидах серебра и меди и иодиде меди (С. Г. Терешкова).

Успешно продолжались работы по синтезу, исследованию свойств и применению ионитов и полимерных сорбентов под руководством В. С. Солдатова. Изучены закономерности ионного обмена в системах  $I_1^+ - I_2^+ - I_3^+$  на сульфостирольных ионитах (В. П. Кольненков), избирательные свойства модифицированных сульфостирольных ионитов (Р. В. Марцинкевич), сорбция воды и обмен ионов  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Ca^{2+}$  на сульфостирольных ионитах (А. Ф. Пестрак), термодинамика некоторых анионообменных равновесий (В. И. Соколова) и обмена ионов щелочноземельных металлов на  $H^+$  и  $Li^+$  на сульфостирольных ионитах (З. И. Куваева). В обобщенном виде основные результаты исследований в данном направлении изложены в докторской диссертации В. С. Солдатова (1969) и монографии [18].

В результате исследований силикатов, стеклообразных систем и материалов М. А. Матвеевым, М. А. Безбородовым, Л. Г. Ходским и др. продолжалась разработка химически стойких стекол [19], предназначенных для получения стекловолокна электротехнического назначения (Л. И. Ивашко, Э. Э. Мазо, В. С. Каминская, С. А. Сахнович, Л. К. Ушакова, Л. С. Герасимович), а также различных стеклоэмалевых покрытий – грунтовых (А. А. Зайцев), легкоплавких для покрытия стали (И. В. Стефанюк, Г. Г. Мамедова). Изучено влияние наполнителей и химического состава эмалей на их реологические свойства, смачивающую способность и плавкость (Т. Л. Ржевуская, Р. Н. Милевская).

В развитие тематики, относящейся к физикохимии целлюлозы, в период 1969–1974 гг. в научной школе И. Н. Ермоленко появилось новое перспективное направление, состоящее в получении углеродных волокнистых материалов из целлюлозных прекурсоров. Разработан ряд методов получения углеродных, металлоуглеродных и оксидно-металлических волокнистых материалов на основе термодеструкции целлюлозы. Исследовано влияние фосфора, никеля, хрома,

ванадия на структуру и свойства металлоуглеродных волокон (И. И. Выговский, И. П. Люблинер), изучена структура и электропроводность металлоуглеродных волокон, полученных с использованием солей окисленной целлюлозы (А. М. Сафонова), получен волокнистый оксид алюминия (Р. Н. Свиридова), исследовано термическое разложение фосфорилированной целлюлозы и ее солей с катионами металлов (Н. В. Гулько), получены углеродные волокнистые адсорбенты на основе гидратцеллюлозных волокон (А. А. Морозова).

Сотрудниками И. Н. Ермоленко продолжалось исследование окислительных фотохимических реакций, процессов растворения и этерефикации целлюлозы. Изучено влияние воды и кислорода на взаимодействие целлюлозы с оксидами азота (М. З. Гаврилов, Р. Н. Свиридова), с полифосфорными и борными кислотами для повышения термостойкости конденсаторной бумаги (Н. К. Лунева), показана возможность использования производных целлюлозы в качестве светочувствительных материалов (В. В. Комарь), изучено формирование композиционных материалов из эпоксидного связующего и волокнистой фосфорилированной целлюлозы (В. В. Дубкова). Разработаны новые ионообменные волокнистые материалы на основе фосфорилированной целлюлозы (И. П. Люблинер, Н. К. Лунева), показана перспективность использования их в качестве высокоэффективных сорбентов медицинского назначения, а также для получения углеродных и металлоуглеродных волокон (М. З. Гаврилов, Р. Н. Свиридова, А. А. Морозова).

В целом период 1969–1974 гг. был ознаменован успешным развитием ранее заложенных и появлением новых научных направлений. Ускоренное развитие Института в этот период подтверждается резким ростом количества научных публикаций: в течение пяти лет сотрудниками Института подготовлено 1484 научных публикаций, включая 11 монографий и сборников, получено 82 авторских свидетельства на изобретения, защищены 2 докторские и 34 кандидатские диссертации. За достижение высоких результатов в честь 50-летия образования СССР Центральный Комитет КПСС, Президиум Верховного Совета СССР, Совет Министров СССР и ВЦСПС в 1972 г. коллектив Института наградили Юбилейным почетным знаком.

Следующий этап функционирования Института (1975–1990 гг.) можно охарактеризовать как поступательное движение по всем сложившимся научным направлениям. Руководил Институтом в этот период и до 1993 г. академик В. С. Комаров.

В рамках тематики минеральных удобрений [20] под руководством доктора химических наук Х. М. Александровича был изучен механизм взаимодействия реагентов с частицами глинистых шламов при их флотационном извлечении из калийных руд (В. В. Шевчук), исследована гидрофобизация тонкодисперсных зерен КСI в связи с повышением селективности их флотации (Л. И. Бурдовицына), изучено действие водорастворимых полиэлектролитов на коллоидно-химические свойства глинисто-солевых дисперсий (Н. С. Иванова), аминокформальдегидных смол в качестве стабилизаторов глинисто-солевых дисперсий (И. Б. Жданович), анионных ПАВ при флотации высокоглинистых сильвинитовых руд (О. И. Старостина), водорастворимых эфиров целлюлозы на коллоидно-химические свойства глинисто-солевых дисперсий в связи с флотацией калийных руд (С. А. Меженцева), получение бесхлорных калийных удобрений на основе хлористого калия и отходов химических производств (И. И. Гончарик). Доктор химических наук Ф. Ф. Можейко руководил физико-химическими исследованиями дисперсий глинистых шламов, хлорида калия и связующих для получения медленно растворимых калийных удобрений (Т. А. Зуськова), были изучены коллоидно-химические свойства структурообразователей минеральных дисперсных систем (М. Л. Шакур, О. В. Шуляковская), влияние поверхностно-активных веществ на коллоидно-химические свойства дисперсий грунтов в связи с получением солонепроницаемых материалов (Т. Г. Рудаковская), действие ультразвука на коллоидно-химические свойства растворов карбоксиметилцеллюлозы и глинисто-солевых дисперсий (Т. Г. Домовская). Были установлены физико-химические закономерности пенообразования мицеллообразующих катионных ПАВ и их гидрофобизирующего действия в водно-солевых растворах (Л. В. Овсеенко, Э. Ф. Коршук).

Под руководством доктора химических наук Н. П. Крутько выполнены исследования коллоидно-химических свойств полимерных комплексов на основе поликарбоновых кислот и лигносульфонатов (Е. В. Воробьева), изучено влияние ПАВ и парафинсодержащих углеводов на процессы структурообразования в концентрированных дисперсиях солей (О. Н. Опанасенко).

В рамках адсорбционной тематики [21, 22] в этот период под руководством В. С. Комарова исследовано гидротермальное модифицирование многокомпонентных оксидных систем (Н. П. Машерова), установлен механизм кислотной активации глин (С. С. Березуцкий), адсорбционно-структурные свойства монтмориллонита, модифицированного органическими катионами (Е. Н. Баркатина), изучено гидротермальное старение ксерогелей различной структуры (А. И. Ратько), физико-химические и адсорбционно-структурные свойства систем, образующих алюминаты цинка и магния (Е. В. Карпинчик), алюмосиликатные катализаторы крекинга, модифицированные оксидами магния, циркония и других металлов (М. Ф. Синило), оксиды металлов с пористой структурой, сформированной в присутствии неорганических и органических добавок (Н. Е. Трофименко), природные алюмосиликаты в зависимости от метода их активации (О. Ф. Скурко).

В лаборатории И. Н. Ермоленко успешно продолжалось изучение фотохимических превращений производных целлюлозы и ее производных (В. В. Комарь, В. Д. Кошевар, Т. Г. Лазарева), были разработаны физико-химические основы автокаталитического усиления центров скрытого изображения, возникающего при действии УФ-излучения на полимеры, содержащие кислотные группы (В. Д. Кошевар), предложен ряд бессеребряных систем в виде пленок, бумаг и тканей для записи оптической информации [23], запатентованные как в СССР, так и за рубежом (И. Н. Ермоленко, В. В. Комарь, Г. Н. Савастенко, В. Д. Кошевар) и нашедшие применение в качестве материалов специального назначения. Исследовались процессы термического разложения кислотных производных целлюлозы (Н. В. Гулько), было изучено формирование структуры и свойств сорбционно-активных углеродных волокнистых материалов (А. А. Морозова), взаимодействие активных волокнистых материалов с полимерными связующими (В. И. Дубкова) и образование композиций на основе фосфатных вяжущих и углеродных волокон (Н. Х. Белоус), разработаны высокотемпературные волокнистые материалы на основе карбидов и оксидов циркония и гафния (Т. М. Ульянова) [24], а также элементосодержащие угольные волокнистые материалы [25] и волокнистые сорбенты медицинского назначения [26].

Под руководством Е. А. Продана [27–29] выполнены физико-химические исследования триполифосфатов щелочных металлов и аммония (И. Л. Шашкова, О. П. Ольшевская, Н. В. Шульга, В. Н. Коржуев), триметилфосфатов щелочных металлов (С. И. Пытлев), изучено влияние газовой среды на термические превращения аммонийных солей (Л. И. Петровская).

В лаборатории Л. Г. Ходского продолжалось изучение стекол и эмалей (А. И. Бразговская), оксидных и оксидно-металлических покрытий с повышенной электропроводностью (В. В. Тавгень), токопроводящих покрытий на основе фосфатных связующих (Е. В. Шинкарева). В производство эмалированных трубопроводов на ПО «Мангышлакнефть», «Краснокамскнефть», на Калужском ПО «Хлорвинил», заводе химического оборудования «Заря» (г. Дзержинск) внедрены грунтовая и покровная эмали, отличающиеся высоким качеством, технологичностью, химической устойчивостью, причем изделиям завода с эмалевым покрытием был присвоен Знак качества (Л. Г. Ходский, И. В. Стефанюк, 1978–1982 гг.). Успешно продолжались работы по созданию стеклоэмалевых покрытий для защиты трубопроводов горячего и холодного водоснабжения. За разработку и освоение технологии стеклоэмалевого покрытия стальных трубопроводов и соединительных частей Л. Г. Ходскому и И. В. Стефанюк присуждена премия Правительства СССР (1991 г.).

Особенно успешно в этот период реализовывались разработки, направленные на решение практически важных задач. На ПО «Беларуськалий» внедрен оригинальный способ уменьшения слеживаемости калийных удобрений, новый пеногаситель солевых растворов в галургическом производстве KCl, новый состав эмульсии для разрушения пены флотоконцентрата и улучшения его перекачки (Х. М. Александрович, А. Д. Маркин, Ф. Ф. Можейко, Н. П. Крутько, И. Б. Жданович, О. В. Шуляковская). На объединении «Архангельскгеология» внедрены новые буровые инвертно-эмульсионные растворы для бурения глубоких разведочных скважин (Ф. Ф. Можейко, В. В. Шевчук, Е. В. Стрельченко). За разработку и внедрение технологии производства калийных удобрений с улучшенными физическими и агрохимическими свойствами Ф. Ф. Можейко и Н. П. Крутько присуждена Государственная премия БССР (1990 г.).

На Светлогорском ПО «Химволокно» внедрен способ регенерации цинка из цинксодержащих шламов, позволивший получать на базе производственных отходов технической оксид цинка (В. С. Комаров, Е. В. Карпинчик). На ряде судостроительных, авто-, судо- и тепловозоремонтных

предприятиях СССР внедрена присадка к картерному маслу для ускоренной приработки двигателей внутреннего сгорания (В. С. Комаров). На Белорусской республиканской и областных станциях переливания крови внедрен фосфат-целлюлозный сорбент для стабилизации донорской крови (И. Н. Ермоленко, И. П. Люблинер).

За разработку и внедрение новых катализаторов технологических процессов, обеспечивающих интенсификацию производства капролактама и повышение его качества при значительном снижении вредных выбросов, академику АН БССР В. С. Комарову, одному из авторов работы, присуждена Государственная премия БССР (1980 г.). В том же году за разработку теоретических принципов и технологии получения искусственной ионитной почвы, как универсальной среды для корневого питания растений Государственной премией БССР награждены заведующий лабораторией ионного обмена и сорбции ИОНХ АН БССР академик В. С. Солдатов и сотрудники Н. Г. Перышкина, Р. П. Хорошко. С 1981 г. эти исследования продолжаются в Институте физико-органической химии АН БССР, куда согласно постановлению Президиума АН БССР от 29 мая 1981 г. № 124 была передана эта лаборатория в связи с назначением ее заведующего, члена-корреспондента АН БССР В. С. Солдатова директором ИФОХ АН БССР.

За десятилетний период с 1977 по 1987 г. Институт получил 531 авторское свидетельство на изобретения и 10 зарубежных патентов, опубликовал 13 монографий и свыше 950 научных статей при том, что в Институте исследованиями занимались 119 научных сотрудников, из них 5 докторов и 60 кандидатов наук. Подготовке кадров высшей квалификации способствовало открытие 8 января 1976 г. специализированного совета по присуждению ученой степени кандидата наук по специальности «коллоидная химия» и «физическая химия». В то же время планы НИР Института на XII пятилетку претерпели определенную корректировку. В частности, было признано нецелесообразным продолжать акцентировать внимание на природных сорбентах, процессах активации глинистых минералов и методах получения графитированных высокотемпературных волокон.

**Десятилетие и начало двухтысячных**, как и во всей экономике страны, характеризовались усилением проблем с финансированием исследований; возросла приоритетность направлений, непосредственно связанных с потребностями народного хозяйства Беларуси.

Постановлением Президиума АНБ № 125 от 23.12.1993 г. директором Института утвержден член-корреспондент НАН Беларуси, лауреат Государственной премии БССР Н. П. Крутько. На должность заместителя директора по научной работе с 1995 г. назначен доктор химических наук А. И. Кулак, до этого работавший в НИИ физико-химических проблем БГУ.

Как и во все предыдущие периоды функционирования Института в это время были востребованы и успешно продолжались исследования в области минеральных удобрений. Выполнено исследование коллоидно-химических свойств ассоциатов низкомолекулярных ПАВ и ПАА и их влияние на глинисто-солевые дисперсии (З. Т. Бутько), изучены коллоидно-химические и флотационные свойства бициклических ПАВ группы камфана (Т. Н. Поткина), разработаны комплексоны микроудобрений (Л. А. Гомолко), востребованные сельскохозяйственными организациями. Были установлены новые закономерности действия неорганических солей, аполлярных соединений, ПАВ и их композиций, эмульсий на состояние глинисто-солевых дисперсных систем; предложены оригинальные составы модификаторов отечественного производства и принципиально новые способы обработки гранулированных калийных удобрений, а также эффективные пылеподаватели тонкодисперсных фракций хлорида калия (Ф. Ф. Можейко, В. В. Шевчук, Н. П. Крутько). Широкомасштабное внедрение новых реагентов и технологий на РУП «ПО «Беларуськалий» позволило получить калийные удобрения по безотходной технологии, по основным параметрам превышающие показатели продукции ведущих мировых производителей, сохранить и расширить рынок крупнотоннажных (свыше 6 млн т в год) поставок калийных удобрений, в том числе в страны с влажным тропическим климатом (Бразилия, Индия, Китай) и получить дополнительные валютные средства в бюджет Республики Беларусь. Заведующий отделом минеральных удобрений В. В. Шевчук в составе авторского коллектива (А. Д. Смычник, В. М. Кириенко) в 2008 г. награжден Государственной премией Республики Беларусь в области науки и техники за разработку и внедрение ресурсосберегающих технологий добычи и переработки сильвинитовых руд на РУП «ПО «Беларуськалий», повышающих конкурентоспособность калийных удобрений на мировом рынке.

Успешно продолжались также работы по адсорбционной тематике [30], были исследованы сорбционные свойства монтмориллонита со слоисто-столбчатой структурой и модифицированного клиноптилолита (А. С. Панасюгин), изучены сорбционно-активные фосфаты щелочноземельных металлов (Н. В. Китикова), на основе оксидов индия и висмута получены материалы для селективных полупроводниковых газовых сенсоров (Н. С. Мальченко). Предложена новая концепция управления коллоидно-химическими свойствами органоинеральных дисперсий, основанная на учете кислотно-основных взаимодействий в растворах и на границе раздела фаз в условиях конкурирующих межфазных процессов [31] (докторская диссертация В. Д. Кошевара), разработаны импортозамещающие гравировальные материалы и чертежные пленки, которые были внедрены в процесс изготовления и обновления картографической продукции на предприятии Главного управления геодезии и картографии СССР (В. Д. Кошевар, А. И. Ратько, В. С. Комаров). Лаборатория адсорбентов и катализаторов в 2004 г. переименована в лабораторию адсорбентов и адсорбционных процессов (заведующий – член-корреспондент НАН Беларуси А. И. Ратько).

В период 1995–1999 гг. в Институте начало развиваться новое направление, связанное с химизацией жилищного и дорожного строительства, ориентированное на снижение материало-, энерго- и капиталоемкости строительных работ, сокращение импорта строительных материалов. Институт являлся головной организацией по выполнению Государственной научно-технической программы «Химия в строительстве». Весомую составляющую данной программы представляли разработки для дорожно-строительной отрасли страны, базирующиеся на коллоидно-химическом исследовании битумных систем и создание дорожно-строительных материалов на их основе (Н. П. Крутько, О. Н. Опанасенко). Кроме того, выполнялись работы по разработке и производству эффективных добавок, регулирующих процесс твердения бетона (В. Д. Кошевар, В. В. Самускевич, Н. Х. Белоус). В то же время работы по созданию стеклоэмалевых покрытий практически завершились и лаборатория синтеза стеклообразных материалов в 2004 г. была преобразована в лабораторию пигментов, вяжущих и стеклообразных материалов (заведующий – доктор химических наук В. Д. Кошевар).

Постепенно завершились исследования по целлюлозно-углеродно-волоконной тематике, созданной школой И. Н. Ермоленко. Разрабатывались способы получения композиционных материалов, в том числе специального назначения на основе углеродных волокон в полимерной матрице (В. И. Дубкова, А. М. Сафонова), были сделаны попытки использования подобных материалов для изготовления имплантатов для челюстно-лицевой хирургии (В. И. Дубкова), апробирован метод электрохимического модифицирования активированных углеродных волокнистых материалов (В. Г. Бондарева).

В лаборатории реакционно-активных волокон и пленок (заведующий – кандидат химических наук Н. К. Лунева) были выполнены разработки новых ингибиторов горения древесины, которые на протяжении более 25 лет использовались в строительной индустрии страны, существенно снижая пожароопасность деревянных конструкций. Разрабатывались порошковые трудногорючие композиционные материалы для герметизации изделий электронной техники, порошковые антикоррозионные лакокрасочные материалы.

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости сотрудниками научного подразделения корпорации IBM усилило интерес к сложнооксидным керамическим материалам в постсоветских республиках, и в Институте также появилось новое направление, касающееся твердофазного синтеза и изучения физико-химических свойств соединений с перовскитовой и перовскитоподобной структурой на основе оксидов кобальта и никеля. В 1987 г. в Институте создана лаборатория синтеза сверхпроводящих керамических материалов, переименованная в 1997 г. в лабораторию новых керамических материалов (заведующий – доктор химических наук В. В. Вашук; с 2001 по 2007 г. – доктор химических наук В. В. Паньков). Исследовалось формирование межзеренных контактов и микроструктуры сверхпроводящей керамики импульсным воздействием (С. Н. Бондаренко), были синтезированы никелаты (Л. В. Махнач), висмутсодержащие купраты (В. А. Ломоносов) и другие сложнооксидные соединения с высокой смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью (В. В. Вашук, И. Ф. Кононюк, С. П. Толочко, О. П. Ольшевская, В. Ф. Савченко). Однако ввиду снижения актуальности данного направления в Республике Беларусь и отсутствия тенденции к получению практически значимых результатов работы по созданию высокотемпературных сверхпроводящих керамических материалов были прекращены.

В начале двухтысячных также практически завершились выполнявшиеся в течение 17 лет под руководством члена-корреспондента АН БССР Е. А. Продана исследования в области полифосфорных соединений путем частичной их трансформации в разработку фосфатных биоматериалов. В 1995 г. заведующим лабораторией полифосфорных соединений был назначен доктор химических наук А. И. Кулак. В этой лаборатории начались разработки новых материалов биомедицинского назначения на основе фосфатов кальция, прежде всего гидроксиапатита и композиционных материалов на его основе. Технология получения геля наногидроксиапатита внедрена на ОАО «Белмедпрепараты». Разработаны и апробированы в ряде медицинских учреждений имплантаты для офтальмологии, ринопластики, септопластики, краниопластики (Л. А. Лесникович, В. К. Крутько, О. Н. Мусская, А. И. Кулак). Кроме того, в лабораторию полифосфорных соединений переместились исследования и разработки, направленные на создание и опытное производство добавок для защиты ценных и документных бумаг от подделки.

В 1997 г. создан Отдел композиционных материалов (заведующий – Н. П. Крутько), в составе которого были открыты лаборатории полимерсодержащих дисперсных систем (заведующий – кандидат химических наук Е. В. Воробьева, а с 2012 г. – доктор химических наук) и дорожно-строительных материалов (заведующий – кандидат химических наук О. Н. Опанасенко; с 2017 г. – доктор химических наук).

С 2008 г. в соответствии с Указом Президента Республики Беларусь (№ 554 от 01.11.2007) Институт работает в составе Государственного научно-производственного объединения «Химические продукты и технологии» (генеральный директор – академик НАН Беларуси Н. П. Крутько, заместитель – кандидат химических наук Л. В. Овсеенко).

В последнее десятилетие, предшествующее 60-летию Института (2009–2019 гг.), сохранились ключевые тенденции предыдущих 10–20 лет и также усилились специализации Института в областях, имеющих непосредственное отношение к реальному сектору экономики страны. В значительной степени финансовую устойчивость Института, как и прежде, обеспечивали исследования и разработки касающиеся технологий получения калийных удобрений (Н. П. Крутько, В. В. Шевчук, Е. В. Воробьева и др.) [32]. Установлены закономерности флокуляции глинисто-солевых дисперсий полиакриламидными соединениями и композициями на их основе (П. Д. Воробьев), структурообразования дисперсных систем на основе хлористого калия в динамических условиях (Д. В. Чередниченко). В 2009 г. В. В. Шевчуком защищена докторская диссертация по регулированию коллоидно-химических свойств дисперсий природного хлорида калия и сопутствующих минералов. С использованием водорастворимых полимеров разработан процесс комплексной переработки глиносодержащих отходов калийного производства (Е. В. Лавевская), исследованы коллоидно-химические свойства модифицированных полиакрилатов в процессах стабилизационной обработки воды (И. В. Шестак), изучены коллоидно-химические свойства гидроаккумулирующего полимерного комплекса на основе полиакриловой кислоты и поливинилового спирта (Ю. В. Матрунчик). В 2012 г. Е. В. Воробьевой защищена докторская диссертация по коллоидно-химическим основам регулирования свойств глинисто-солевых дисперсных систем с использованием водорастворимых полимеров [33].

Некоторые изменения претерпела тематика лаборатории адсорбентов и адсорбционных процессов. Под руководством члена-корреспондента НАН Беларуси А. И. Ратько выполнена работа по синтезу и изучению свойств мембранно-сорбционных материалов на основе кристаллического диоксида кремния (А. И. Иванец), начались исследования по каталитическому окислению ионов железа кислородом в водной среде и предложены новые катализаторы на основе оксидов марганца и меди. Разработаны и внедрены станции обезжелезивания воды, эффективность работы которых достигалась применением каталитически активных загрузок. В 2017 г. А. И. Иванец защитил докторскую диссертацию по получению и регулированию структуры и свойств мембранных, сорбционных и каталитически активных материалов из природных силикатов и карбонатов, результаты этих исследований обобщены в монографии [34]. В последние годы под руководством доктора химических наук А. И. Иванца (с 2011 г. заведующий лабораторией) разрабатывались новые синтетические (Т. Ф. Кузнецова, В. Г. Прозорович) и природные модифицированные (И. Л. Шашкова, Н. В. Китикова) адсорбенты для селективного извлечения радионуклидов из водных сред с высоким солесодержанием, присутствием комплексонов и сложным радионуклидным составом. Начались поисковые



исследования по разработке гетерогенных Фентон-подобных катализаторов для окислительной де-струкции трудноокисляемых токсичных органических соединений в водных средах.

В лаборатории дорожно-строительных материалов, переименованной в 2015 г. в лабораторию нефтяных и органоминеральных дисперсий (заведующий – доктор химических наук О.Н. Опанасенко), разработаны способы регулирования структурно-реологических свойств окисленных битумов полимерами различной химической природы (О.В. Лукша), изучены свойства битумных эмульсий и их композиций с минералами различной природы (Е.Ф. Островская), коллоидно-химические свойства растворов смесей катионных поверхностно-активных веществ в присутствии низкомолекулярных спиртов (О.Л. Жигалова), выявлено влияние ПАВ и электролитов на агрегативную устойчивость латексов при получении битумно-полимерных эмульсий (О.Н. Пликус), изучены коллоидно-химические свойства тяжелых нефтяных дисперсий с использованием ПАВ (Н.В. Яковец). Исследования и разработки по регулированию межфазных взаимодействий в нефтяных дисперсиях поверхностно-активными веществами и полимерами обобщены в докторской диссертации О.Н. Опанасенко (2017) [35]. Внедрение разработанных технологий получения дорожно-строительных материалов на основе битумных эмульсий и модифицированных битумов на предприятиях «Минск-, Гомель-, Могилевоблдорстрой» позволило снизить себестоимость дорожных работ, сократить энергозатраты и существенно увеличить срок службы дорожного покрытия.

В развитие химии строительных материалов продолжены исследования органо-минеральных коллоидных систем (В.Д. Кошевар, Е.В. Шинкарева) [36], изучены коллоидно-химические свойства дисперсий минеральных порошков в латексах (И.П. Кажуро), разработан ряд лакокрасочных материалов на основе водных дисперсий, оболочковые пигменты и колер-пасты (Е.В. Шинкарева, И.П. Кажуро, В.Г. Шкадрцова). В 2018 г. лаборатория лакокрасочных и пигментированных материалов реорганизована в отдел коллоидной химии лиофобных систем, в состав которого вошла лаборатория химии пигментированных и вяжущих композиций и отраслевая лаборатория лакокрасочных материалов.

В связи с завершением тематики по химии полифосфорных соединений лаборатория полифосфорных соединений реорганизована в отдел специальных материалов, фотохимии и электрохимии (заведующий – член-корреспондент НАН Беларуси А.И. Кулак) в составе лаборатории фотохимии и электрохимии и лаборатории специальных материалов. Сотрудниками лаборатории фотохимии и электрохимии разрабатывались новые неорганические биоматериалы, а также выполнялись поисковые исследования в области фотокатализа, сонохимии, получения наноструктурированных оксидных катализаторов золь-гель методом и путем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В продолжение исследований, ранее выполнявшихся в Белорусском государственном университете и НИИ ФХП БГУ [37] (А.И. Кулак, Е.А. Стрельцов, С.К. Позняк, Д.В. Свиридов), разработаны композитные нанофотокатализаторы на основе фосфатных, оксидных, силикатных носителей с нанесенным слоем диоксида титана, оксогалогенидов висмута и ряда других фотоактивных полупроводниковых соединений (А.И. Кулак, Т.Н. Галкова, Е.Н. Крутько). Совместно с сотрудниками БГУ (Е.А. Стрельцов) исследован ряд фотоэлектрохимических систем на основе халькогенидов кадмия, полупроводниковых соединений висмута, ванадия, титана. В тесном сотрудничестве со специалистами в области ультразвуковой кавитации (БГУИР, кандидат технических наук Н.В. Дежкунов) и кардиологии (БелМАПО, доктор медицинских наук И.Э. Адзерихо) выполнен цикл работ по физико-химическому действию ультразвука на электрохимические, гетерогенно-каталитические и биологические системы, изучены закономерности инициированного ультразвуковой кавитацией разрушения фибриновых сгустков, на основе полученных результатов разработан и внедрен в клиническую практику метод ультразвуковой ангиопластики (И.Э. Адзерихо, А.И. Кулак, В.Т. Минченя). Исследования неорганических фосфатных систем акцентировались на создании новых биоматериалов на основе гидроксипатита, изучении структурно-фазовых превращений в гидратированных фосфатах кальция и получении на их основе нанокомпозитов биомедицинского назначения (О.Н. Мусская), изучены закономерности электрохимического формирования функциональных (биосовместимых, биоактивных) кальцийфосфатных покрытий на титане (С.А. Уласевич). Продолжалась разработка и выпуск на опытном участке Института специальных добавок для защиты от подделки ценных и документных бумаг (Т.Г. Лазарева, А.И. Кулак, Г.Г. Мамедова). Однако в связи с интенсивным развитием

радиоэлектронных, оптических и других физических средств защиты к концу 2016 г. эти работы практически завершились и постепенно трансформировались в разработку добавок для бумаги с бактерицидными свойствами. Успешному функционированию Института способствовало наличие физико-химических методов, обеспечивающих проведение на высоком уровне рентгенодифракционных, ИК-спектроскопических и термоаналитических измерений (Ю. Г. Зонов, Н. Л. Будейко, Л. В. Кульбицкая, О. А. Сычева).

В сентябре 2016 г. директором Института назначен член-корреспондент НАН Беларуси А. И. Кулак до этого более 20 лет занимавший должность заместителя директора института по научной работе. Научная деятельность Института продолжается и в настоящее время по традиционным и появившимся новым направлениям. Разрабатываются новые технологии обогащения силивинитовых и переработки полиминеральных калийных и фосфатных руд, повышения качества и расширения ассортимента минеральных удобрений, продолжается поиск эффективных регуляторов вязкости тяжелых нефтей и нефтяных дисперсий, создаются многофункциональные неорганические пористые материалы с заданной структурно-фазовой организацией и химией поверхности, керамические мембраны, адсорбенты, каталитически активные материалы, новые биоматериалы, биосовместимые покрытия и имплантаты на их основе, лакокрасочные материалы на основе водных эмульсий полимеров, разрабатываются технологии обработки циркуляционной воды оборотных систем охлаждения и технологии очистки сточных вод.

В целом анализируя результаты и успехи, достигнутые сотрудниками Института за 60 лет его существования, можно заключить, что усилиями всех поколений в Институте создан мощный научный фундамент, позволяющий с оптимизмом и уверенностью смотреть в будущее.

Автор выражает благодарность академикам Н. П. Крутько и В. С. Солдатову, члену-корреспонденту НАН Беларуси В. В. Шевчуку, докторам химических наук А. И. Иванцу и В. Д. Кошевару, кандидатам химических наук Л. В. Овсеенко, Т. М. Ульяновой, Л. А. Лесникович, Г. В. Бондаревой за полезные замечания, уточнения и дополнения, приносит свои искренние извинения тем сотрудникам Института, вклад которых в недостаточно полной мере был отражен в данном обзоре ввиду определенных ограничений по объему и вследствие частичной утраты доступной информации по исследованиям и разработкам, особенно в ранний период работы Института.

В заключение автор поздравляет сотрудников Института со славным 60-летним юбилеем и желает долгих лет процветания, новых выдающихся результатов как фундаментальных, так и прикладных, неиссякаемого энтузиазма, вдохновения, благополучия и свершения всех творческих замыслов.

### Список использованных источников

1. Павлюченко, М. М. Калийные соли и методы их переработки / М. М. Павлюченко. – Минск: АН БССР, 1963. – 149 с.
2. Александрович, Х. М. Калийные соли Белоруссии, их переработка и использование / Х. М. Александрович, М. М. Павлюченко. – Минск: Наука и техника, 1966. – 304 с.
3. Печковский, В. В. Технология калийных удобрений / В. В. Печковский, Х. М. Александрович, Г. В. Пинаев. – Минск: Вышэйш. школа, 1968. – 264 с.
4. Труды Совещания по использованию и обогащению калийных солей Белоруссии / Госкомитет по химии СМ СССР, СНХ БССР, ИОНХ АН БССР. – Минск: Изд-во АН БССР, 1961. – 262 с.
5. Ермоленко, Н. Ф. Ионнообмен и сорбция из растворов / Н. Ф. Ермоленко, В. С. Комаров. – Минск: АН БССР, 1963. – 160 с.
6. Солдатов, В. С. Термодинамика ионного обмена / В. С. Солдатов. – Минск: Наука и техника, 1968. – 276 с.
7. Солдатов, В. С. Ионитные почвы / В. С. Солдатов, Н. Г. Перышкина, Р. П. Хорошко. – Минск: Наука и техника, 1978. – 271 с.
8. Безбородов, М. А. Синтез и строение силикатных стекол (основы стеклоделия) / М. А. Безбородов. – Минск: Наука и техника, 1968. – 320 с.
9. Диаграммы стеклообразных систем / Е. А. Порай-Кошиц и [др.] – Минск: Редакционно-издательский отдел БПИ им. И. В. Сталина, 1959. – 313 с.
10. Ермоленко, И. Н. Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз / И. Н. Ермоленко. – Минск: АН БССР, 1959. – 292 с.
11. Александрович, Х. М. Основы применения реагентов при флотации калийных руд / Х. М. Александрович. – Минск: Наука и техника, 1973. – 296 с.
12. Глембоцкий, В. А. Флотация растворимых солей / В. А. Глембоцкий, Х. М. Александрович. – Минск: Наука и техника, 1971. – 204 с.

13. Ермоленко, Н. Ф. Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов / Н. Ф. Ермоленко, М. Д. Эфрос. – Минск: Наука и техника, 1971. – 285 с.
14. Комаров, В. С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии / В. С. Комаров. – Минск: Наука и техника, 1970. – 318 с.
15. Гетерогенные реакции и реакционная способность / Под. ред. М. М. Павлюченко, Е. А. Продана. – Минск: Наука и техника, 1970. – 208 с.
16. Продан, Е. А. Триполифосфаты и их применение / Е. А. Продан, Л. И. Продан, Н. Ф. Ермоленко. – Минск: Наука и техника, 1969. – 533 с.
17. Рубинчик, Н. С. Соединения двойных окислов редкоземельных элементов / Н. С. Рубинчик. – Минск: Наука и техника, 1974. – 142 с.
18. Солдатов, В. С. Простые ионные равновесия / В. С. Солдатов. – Минск: Наука и техника, 1972. – 224 с.
19. Безбородов, М. А. Химическая устойчивость силикатных стекол / М. А. Безбородов. – Минск, Наука и техника, 1972. – 303 с.
20. Физикохимия селективной флотации калийных солей / Х. М. Александрович и [др.]. – Минск: Наука и техника, 1983. – 272 с.
21. Комаров, В. С. Адсорбенты и их свойства / В. С. Комаров. – Минск: Наука и техника, 1977. – 248 с.
22. Комаров, В. С. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов / В. С. Комаров, И. Б. Дубницкая. – Минск: Наука и техника, 1981. – 335 с.
23. Светочувствительные материалы на основе полимеров с кислотными группами / И. Н. Ермоленко и [др.]. – Минск: Наука и техника, 1988. – 264 с.
24. Ермоленко, И. Н. Волокнистые высокотемпературные керамические материалы / И. Н. Ермоленко, Т. М. Ульянова, П. А. Витязь. – Минск: Наука и техника, 1991. – 255 с.
25. Ермоленко, И. Н. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы / И. Н. Ермоленко, И. П. Люблинер, Н. В. Гулько. – Минск: Наука и техника, 1982. – 272 с.
26. Новые волокнистые сорбенты медицинского назначения / И. Н. Ермоленко и [др.]. – Минск: Наука и техника, 1978. – 215 с.
27. Продан, Е. А. Неорганическая топохимия / Е. А. Продан. – Минск: Наука и техника, 1986. – 240 с.
28. Продан, Е. А. Топохимия кристаллов / Е. А. Продан. – Минск: Наука и техника, 1990. – 245 с.
29. Продан, Е. А. Закономерности топохимических реакций / Е. А. Продан, М. М. Павлюченко, С. А. Продан. – Минск: Наука и техника, 1976. – 264 с.
30. Комаров, В. С. Адсорбенты: вопросы теории, синтеза и структуры / В. С. Комаров. – Минск: Беларус. навука, 1997. – 287 с.
31. Кошевар, В. Д. Органо-минеральные дисперсии. Регулирование их свойств и применение / В. Д. Кошевар. – Минск: Беларус. навука, 2008. – 315 с.
32. Крутько, Н. П. Регулирование коллоидно-химических свойств солевых минеральных дисперсий при получении гранулированных калийных удобрений / Н. П. Крутько, В. В. Шевчук, В. Я. Прушак. – Минск: Технология, 2010. – 239 с.
33. Воробьева, Е. В. Полимерные комплексы в водных и солевых средах / Е. В. Воробьева, Н. П. Крутько. – Минск: Беларус. навука, 2010. – 175 с.
34. Иванец, А. И. Сорбционные и каталитически активные материалы на основе природного доломита: получение, свойства, применение / А. И. Иванец. – Минск: Беларус. навука, 2016. – 212 с.
35. Опанасенко, О. Н. Свойства и применение битумных дисперсий и битумно-эмульсионных материалов / О. Н. Опанасенко, Н. П. Крутько. – Минск: Беларус. навука, 2014. – 270 с.
36. Шинкарева, Е. В. Эмульсии промышленных олигомеров в водных средах. Регулирование их коллоидно-химических свойств и применение / Е. В. Шинкарева, В. Д. Кошевар. – Минск: Минар, 2015. – 422 с.
37. Кулак, А. И. Электрохимия полупроводниковых гетероструктур / А. И. Кулак. – Минск: Университетское, 1986. – 191 с.

## References

1. Pavlyuchenko M. M. *Potassium salts and methods of their processing*. Minsk, Academy of Sciences of the BSSR, 1963. 149 p. (in Russian).
2. Aleksandrovich N. M., Pavlyuchenko M. M. *Potassium salts of Belarus, their processing and use*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1966. 304 p. (in Russian)
3. Pechkovskii V. V., Aleksandrovich H. M., Pinaev G. V. *Technology of potassium fertilizers*. Minsk, Vysheishaya shkola Publ, 1968. 264 p. (in Russian).
4. State Committee on Chemistry of the USSR, Council of National Economy of BSSR, IGIC of the AS of BSSR. *Proceedings of the Workshop on the Use and Enrichment of Potassium Salts of Belarus*. Minsk, Publishing House of the Academy of Sciences of the BSSR, 1961. 262 p. (in Russian).
5. Ermolenko N. F., Komarov V. S. *Ion exchange and sorption from solutions*. Minsk, Academy of Sciences of the BSSR, 1963. 160 p. (in Russian).
6. Soldatov V. S. *Thermodynamics of ion exchange*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1968. 276 p. (in Russian).
7. Soldatov V. S., Pyoryshkina N. G., Khoroshko R. P. *Ionite soils*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1978. 271 p. (in Russian).
8. Bezborodov M. A. *Synthesis and structure of silicate glasses (glassmaking basics)*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1968. 320 p. (in Russian).

9. Poraj-Koshic E. A., Bezborodov M. A., Bobkova N. M., Mazo E. E., Brekhovskikh S. M., Ermolenko N.N. *Diagrams of glasslike systems*. Minsk, V.I. Stalin BPI Editorial and Publishing Unit, 1959. 313 p. (in Russian).
10. Ermolenko I. N. *Spectroscopy in chemistry of oxidized cellulose*. Minsk, Publishing House of the Academy of Sciences of the BSSR, 1959. 292 p. (in Russian).
11. Aleksandrovich H. M. *Fundamentals of the use of reagents for potassium ore flotation*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1973. 296 p. (in Russian).
12. Glembockii V. A., Aleksandrovich H. M. *Flotation of soluble salts*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1971. 204 p. (in Russian).
13. Ermolenko N. F., Efros M. D. *Regulation of porous structure of oxide adsorbents and catalysts*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1971. 285 p. (in Russian).
14. Komarov V. S. *Adsorption-structural, physico-chemical and catalytic properties of clays of Belarus*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1970. 318 p. (in Russian).
15. Pavlyuchenko M. M., Prodan E. A. *Heterogeneous reactions and reactivity*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1970. 208 p. (in Russian).
16. Prodan E. A., Prodan L. I., Ermolenko N. F. *Tripolyphosphates and their use*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1969. 533 p. (in Russian).
17. Rubinchik N. S. *Compounds of double oxides of rare-earth elements*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1974. 142 p. (in Russian).
18. Soldatov V. S. *Simple ionic equilibria*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1972. 224 p. (in Russian).
19. Bezborodov M. A. *Chemical stability of silicate glasses*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1972. 303 p. (in Russian).
20. Aleksandrovich Kh. M., Mozheiko F. F., Korshuk E. F., Markin A. D. *Physicochemistry of selective potassium salts flotation*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1983. 272 p. (in Russian).
21. Komarov V. S. *Adsorbents and their properties*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1977. 248 p. (in Russian).
22. Komarov V. S., Dubnickaya I. B. *Physical and chemical basics of regulation of the porous structure of adsorbents and catalysts*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1981. 335 p. (in Russian).
23. Ermolenko I. N., Savastenko G. N., Komar V. V. *Photosensitive materials based on polymers with acid groups*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1988. 264 p. (in Russian).
24. Ermolenko I. N., Ulyanova T. M., Vityaz P. A. *Fibrous high-temperature ceramic materials*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1991. 255 p. (in Russian).
25. Ermolenko I. N., Lyubliner I. P., Gulko N. V. *Element-containing carbon fibrous materials*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1982. 272 p. (in Russian).
26. Ermolenko I. N., Buglov E. D., Lubliner I. P., Dovgal'ev S. I. *New fibrous sorbents for medical purposes*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1978. 215 p. (in Russian).
27. Prodan E. A. *Inorganic topochemistry*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1986. 240 p. (in Russian).
28. Prodan E. A. *Topochemistry of crystals*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1990. 245 p. (in Russian).
29. Prodan E. A., Pavlyuchenko M. M., Prodan S. A. *Patterns of topochemical reactions*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1976. 264 p. (in Russian).
30. Komarov V. S. *Adsorbents: questions of theory, synthesis and practice*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 1997. 287 p. (in Russian).
31. Koshevar V. D. *Organo-mineral dispersions. Regulation of their properties and application*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2008. 315 p. (in Russian).
32. Krutko N. P., Shevchuk V. V., Prushak V. Ya. *Regulation of the colloidal-chemical properties of salt mineral dispersions when producing granulated potassium fertilizers*. Minsk, Tehnologiya Publ., 2010. 239 p. (in Russian).
33. Vorobyova E. V., Krutko N. P. *Polymer complexes in aqueous and saline media*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2010. 175 p. (in Russian).
34. Ivanets A. I. *Sorption and catalytically active materials based on natural dolomite: production, properties, application*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2016. 212 p. (in Russian).
35. Opanasenko O. N., Krutko N. P. *Properties and application of bitumen dispersions and bitumen-emulsion materials*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2014. 270 p. (in Russian).
36. Shinkareva E. V. *Emulsions of industrial oligomers in aqueous media. Regulation of their colloid-chemical properties and application*. Minsk, Minar Publ., 2015. 422 p. (in Russian).
37. Kulak A. I. *Electrochemistry of semiconductor heterostructures*. Minsk, Universitetskoe Publ., 1986. 191 p. (in Russian).

### Информация об авторе

Кулак Анатолий Иосифович – член-корреспондент, д-р хим. наук, профессор, директор Института общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kulak@igic.bas-net.by

### Information about the author

Anatoly I. Kulak – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director of the Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kulak@igic.bas-net.by

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 622.363.2: 622.765

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-277-287>

Поступила в редакцию 11.06.2019

Received 11.06.2019

Л. В. Дихтievская, Л. Ф. Шломина, Е. О. Осипова, В. В. Шевчук, **Ф. Ф. Можейко***Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь***ФЛОТАЦИОННОЕ ОБОГАЩЕНИЕ КАЛИЙНЫХ РУД**

**Аннотация.** Проведены исследования по разработке технологий флотационного обогащения калийных руд: сильвинитовой, каинит-галитовой, карналлит-каинит-галитовой. Для каждой руды разработаны оптимальные условия флотации: солевой состав, плотность и pH дисперсионной среды, собиратель полезного компонента, вспомогательные реагенты – вспениватели, гидрофобизаторы, депрессоры, для получения высокообогащенного калийсодержащего концентрата. На сильвинитовой руде, обогащаемой методом прямой флотации в насыщенных по руде растворах с плотностью 1235 кг/м<sup>3</sup>, показано, что использование комбинации вспенивателей (сосновое масло, полиэтиленгликоль) и аполярных реагентов (жидкие парафины, индустриальное масло) в составе комплексного собирателя на основе высших алифатических аминов (C<sub>16</sub>–C<sub>18</sub>) обеспечивает повышение извлечения хлорида калия в концентрат при высоком его качестве. Каинит-галитовая руда обогащается методом прямой флотации в водном насыщенном растворе хлорида магния с плотностью 1284 кг/м<sup>3</sup> и pH 6–7 с использованием в качестве собирателя каинита алифатических аминов C<sub>10</sub>–C<sub>12</sub> в сочетании с амиловым спиртом или каприловой кислотой. При обогащении карналлит-каинит-галитовой руды обогащение проводится методом обратной флотации в водных растворах хлорида магния с плотностью 1285–1295 кг/м<sup>3</sup> и pH 3–4 с использованием солянокислой соли алкилморфолина в качестве собирателя галита.

**Ключевые слова:** флотационное обогащение, калийная руда, сильвинитовая, каинит-галитовая, карналлит-каинит-галитовая, катионные поверхностно-активные вещества, собиратель, вспениватель, аполярный реагент, извлечение, селективность

**Для цитирования.** Флотационное обогащение калийных руд / Л. В. Дихтievская [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 277–287. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-277-287>

L. V. Dikhtievskaya, L. F. Shlomina, E. O. Osipova, V. V. Shevchuk, **F. F. Mozheyko***Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***FLOTATION ENRICHMENT OF POTASH ORES OF DIFFERENT MINERALOGICAL COMPOSITION**

**Abstract.** The studies on the development of flotation enrichment technology for potash ores (sylvinite, kainite-halite, carnallite-kainite-halite) were conducted. Optimal flotation conditions: salt composition, density and pH of the dispersion medium, collector of the useful component, auxiliary reagents-frothers, hydrophobisators, depressors for obtaining highly enriched potassium-containing concentrate have been developed for each ore. On the example of sylvinite ore enriched by direct flotation in ore-saturated solutions with a density of 1235 kg/m<sup>3</sup>, it was shown that the use of a combination of frothers (pine oil, polyethylene glycol) and apolar reagents (liquid paraffins, industrial oil) as part of a complex collector based on higher aliphatic amines (C<sub>16</sub>–C<sub>18</sub>) provides an increase in the extraction of potassium chloride to the concentrate with high quality of the latter. For kainite-halite ore enriched by direct flotation in the saturated aqueous solution of magnesium chloride with a density of 1284 kg/m<sup>3</sup> and pH 6–7, lower aliphatic amines (C<sub>10</sub>–C<sub>12</sub>) in combination with amyl alcohol or caprylic acid are effective as a collector of kainite. Carnallite-kainite-halite ore is enriched by reverse flotation in aqueous solutions of magnesium chloride with a density of 1285–1295 kg/m<sup>3</sup> and pH 3–4 using the halite collector of the hydrochloric acid salt of alkylmorpholine.

**Keywords:** flotation enrichment, potash ore, sylvinite, kainite-halite, carnallite-kainite-halite, cationic surfactants, collector, frothers, apolar reagent, recovery, selectivity

**For citation.** Dikhtievskaya L. V., Shlomina L. F., Osipova E. O., Shevchuk V. V., Mozheyko F. F. Flotation enrichment of potash ores of different mineralogical composition. *Vesti Natsyonal'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 55, no. 3, pp. 277–287 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-277-287>

**Введение.** Флотация занимает в настоящее время ведущее место среди методов обогащения твердых полезных ископаемых. Преимущества флотационного разделения минералов в том, что процесс ведется при нормальной температуре, низких энергетических затратах, простой аппаратурной схеме. Флотация растворимых солей проводится во флотационном растворе (маточнике), который должен обладать следующими свойствами: не растворять и не изменять структуру

и свойства составляющих руду минералов, не ухудшать собирательные и пенообразующие свойства собирателя. Химический состав, плотность и pH флотационного раствора оказывают решающее влияние на флотационное обогащение калийных руд. Важное значение для флотационного разделения калийных руд имеет содержание в них полезного минерала. При содержании в руде полезного компонента 20–30 %, что имеет место в сильвинитовых и каинит-галитовых рудах, используется метод прямой флотации, когда в пенный продукт выделяется полезный минерал. При небольшом содержании примесного минерала, что наблюдается при обогащении карналлит-каинит-галитовых руд, в которых содержание галита составляет от 20 до 40 %, используется метод обратной флотации, когда в пенный продукт выделяется примесный минерал. Одним из ключевых моментов флотационного обогащения руд является разработка эффективных собирателей калийного компонента при проведении прямой флотации или галита – при проведении обратной флотации. В качестве флотационных реагентов-собирателей представляется перспективным использование катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) по следующим причинам: эффективно работают в нейтральной и кислой средах; более поверхностно активны при низких расходах, чем анионные; обладают высокой собирательной и пенообразующей способностью в отношении хлорида калия; при их использовании не наблюдается снижения селективности флотации при изменении состава оборотных маточных щелоков; в мире широко налажено производство катионных ПАВ, в частности аминов.

Цель работы – разработка оптимальных условий флотационного обогащения калийных руд методами прямой или обратной флотации для получения высокообогащенного калийсодержащего концентрата.

**Экспериментальная часть.** В качестве объектов исследования использованы калийные руды: сильвинитовая – 26,0 % KCl, 6,2 % нерастворимого в воде остатка (н.о.); после механо-гидравлического обесшламливания, содержащая в питании флотации 26,8 % KCl и 3,7 % н.о.; каинит-галитовая – 27,7 % каинита, 71,4 % галита, 0,9 % ангидрита; карналлит-каинит-галитовая – 65,96 % карналлита, 16,21 % каинита 17,42 % галита, 0,3 % ангидрита, 0,1 % н.о.

В работе исследованы технические амины различных производителей: Flotigam S (фирма Clariant, ФРГ), армин C<sub>12</sub>D (фирма Akzo Nobel, Швеция), алкилморфолин марки Armoflote 619 (фирма Akzo Nobel, Швеция). На активирующее действие катионных собирателей в процессе флотации значительное влияние оказывает pH рабочего раствора собирателя. Сами амины практически не растворимы в воде, однако при взаимодействии с неорганическими кислотами (соляная, уксусная) переходят в солевую форму, растворимую в воде. При образовании солей аминов наблюдается смещение равновесия в сторону образования ионной формы аминов, которая более адсорбционно активна в отношении хлорида калия, чем молекулярная. В качестве вспенивателей применяли сосновое масло (ТУ 13-0281074-263-95), полиэтиленгликоль ПЭГ – 400 (ТУ 2481-007-71150986-2006), каприловую кислоту (ТУ 6-09-529-75), амиловый спирт (GAS No 71-41-0); в качестве аполярных реагентов – жидкие парафины, (ТУ 0255-052-04689375-2000), индустриальные масла различных марок (ГОСТ 20799-88).

Лабораторные исследования проводили во флотационной машине типа «Механобр» с объемом камеры 150 см<sup>3</sup> и 1000 см<sup>3</sup>. Соотношение Ж : Т = 3. Температура маточника – 20–25 °С. Время кондиционирования флотационной пульпы с собирателем 2 мин.

Для анализа продуктов флотационного обогащения калийсодержащих руд проводился химический анализ на калий, натрий, магний, кальций, сульфат- и хлор-ион по ГОСТ Р 54353-2011 «Соль поваренная пищевая». Для подтверждения минерального состава получаемых продуктов использовали рентгенофазовый анализ.

**Флотационное обогащения сильвинитовой руды.** Одним из основных факторов, обеспечивающих получение высоких показателей по извлечению хлорида калия в концентрат в процессе прямой флотации сильвинитовой руды, проводимой в насыщенных по хлоридам калия и натрия растворах, является использование высокоэффективного собирателя. В качестве собирателя KCl эффективны композиции на основе солей высших алифатических аминов C<sub>16</sub>–C<sub>18</sub> (Flotigam S) с модифицирующими добавками различного функционального назначения, вспенивателей (сосновое масло) и аполярных реагентов (жидкие парафины) [1–5]. Для повышения эффективности флотационного разделения сильвина и галита сотрудниками Института общей и неорганической

химии предложено использовать сочетание модификаторов: к сосновому маслу добавляется полиэтиленгликоль (ПЭГ) [6], к жидким парафинам – индустриальное масло И-40 [7]. Установлены оптимальные расходы модификаторов при их индивидуальном использовании в смеси с солянокислым амином при его фиксированном удельном расходе 60 г/т руды: сосновое масло – 15 г/т, ПЭГ – 10 г/т, жидкие парафины – 5 г/т, индустриальное масло – 5–7 г/т (табл. 1). При этих расходах сосновое масло обеспечивает извлечение КСІ 87,9 %, ПЭГ – 84,1 %, жидкие парафины – 84,4 %, индустриальное масло И-20А – 83,4 %, против 78,8 % – без модификаторов. Превышение оптимальных расходов приводит к снижению селективности процесса за счет интенсификации флотации мелкодисперсных частиц хлорида натрия и нерастворимого остатка.

Сосновое масло и полиэтиленгликоль выступают в качестве вспенивателей, основное назначение которых заключается в снижении поверхностного натяжения на границе раздела жидкость–газ, в создании во флотационной системе пены необходимой устойчивости и крупности. Образовавшаяся пена должна быть устойчива только во время флотации. Использование комбинации вспенивателей – соснового масла и ПЭГ, в собирательной смеси на основе солянокислого амина интенсифицирует сильвиновую флотацию калийной руды. Так, извлечение КСІ при использовании комбинации пенообразователей возрастает до 92,2 % при содержании его в концентрате 86,7 %. Полученные эффекты при использовании сочетания вспенивателей обусловлены прежде всего воздействием их на поверхностные свойства основного собирателя – солянокислого амина, отражающиеся в снижении поверхностного натяжения и повышении адсорбции собирателя на границе раздела раствор–воздух, снижении концентрации насыщения адсорбционного слоя и критической концентрации мицеллообразования ПАВ (рис. 1, а), а также в синергетическом эффекте пенообразования (рис. 1, б).

Жидкие парафины и индустриальные масла относятся к аполярным реагентам, роль которых сводится в основном к дополнительной гидрофобизации как минерала, так и пузырька воздуха, что обеспечивает повышение прочности прилипания их друг к другу. Как видно из табл. 1, в процессе флотации с комплексным собирателем, содержащим солянокислый амин, сосновое масло, ПЭГ, жидкие парафины при массовых соотношениях компонентов 60 : 15 : 10 : 5, достигается извлечение КСІ в концентрат 93,1 % при содержании КСІ в концентрате 83,2 %. Введение дополнительного гидрофобизатора – индустриального масла, при его оптимальном расходе 5 г/т руды обеспечивает повышение извлечения хлорида калия до 94,8 % при содержании его в концентрате 83,6 %. Аналогичные закономерности получены также для индустриальных масел И-40А, И-30А, И-12А, И-8А и И-5А. Высокая флотационная активность солей аминов в присутствии исследованных модификаторов объясняется прежде всего их влиянием на адсорбционную активность

Т а б л и ц а 1. Технологические показатели флотации сильвинитовой руды солянокислым амином Flotigam S в сочетании с различными модификаторами при их оптимальных удельных расходах (удельный расход Flotigam S – 60 г/т руды)

Table 1. Technological parameters of sylvinitic ore flotation with hydrochloride amine Flotigam S in combination with various modifiers at their optimum specific consumptions (specific consumption of Flotigam S – 60 g/t of ore)

| Расход реагентов, г/т руды |     |                 |                  | Концентрат, % |                |                | Содержание КСІ в хвостах, % |
|----------------------------|-----|-----------------|------------------|---------------|----------------|----------------|-----------------------------|
| сосновое масло             | ПЭГ | жидкие парафины | инд. масло И-40А | выход         | содержание КСІ | извлечение КСІ |                             |
| 0                          | 0   | 0               | 0                | 25,3          | 83,5           | 78,8           | 7,6                         |
| 15                         | 0   | 0               | 0                | 28,0          | 86,6           | 87,9           | 5,0                         |
| 0                          | 10  | 0               | 0                | 27,0          | 83,5           | 84,1           | 5,8                         |
| 0                          | 0   | 5               | 0                | 26,7          | 83,2           | 84,4           | 6,1                         |
| 0                          | 0   | 0               | 5                | 26,8          | 83,4           | 83,4           | 6,1                         |
| 15                         | 10  | 0               | 0                | 28,5          | 86,7           | 92,2           | 2,9                         |
| 15                         | 10  | 5               | 0                | 30,0          | 83,2           | 93,1           | 2,6                         |
| 15                         | 10  | 5               | 5                | 30,4          | 83,6           | 94,8           | 2,0                         |
| 15                         | 10  | 5               | 7                | 30,7          | 83,3           | 95,4           | 1,8                         |
| 15                         | 10  | 5               | 10               | 31,2          | 82,3           | 95,8           | 1,6                         |

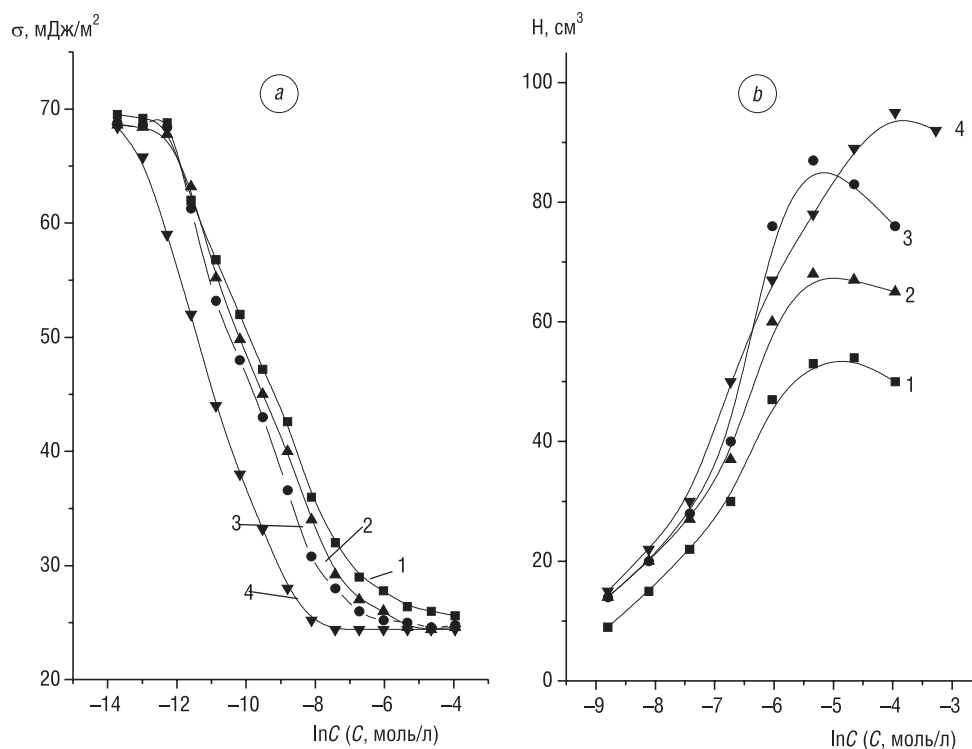


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения (а) и вспениваемости (b) растворов солянокислого амина Flotigam S в присутствии модификаторов: 1 – без добавок; 2 – ПЭГ (10 г/т); 3 – сосновое масло (15 г/т); 4 – сочетание соснового масла (15 г/т) и ПЭГ (10 г/т):  $\sigma$  – поверхностное натяжение, мДж · м<sup>-2</sup>;  $H$  – высота столба пены, см<sup>3</sup>;  $C$  – концентрация ПАВ, моль/л

Fig. 1. Isotherms of surface tension (a) and foaming properties (b) of amin hydrochlorid Flotigam S in the presence of modifiers: 1 – without additives; 2 – PEG (10 g/t); 3 – pine oil (15 g/t); 4 – combination of pine oil (15 g/t) and PEG (10 g/t):  $\sigma$  – surface tension, mJ · m<sup>-2</sup>;  $H$  – height of the foam column, cm<sup>3</sup>;  $C$  – surfactant concentration, mol/L

аминов на поверхности частиц КСl. Так, исследование адсорбции солей аминов на кристаллах КСl (фракция  $-0,25+0,1$  мм) в насыщенных по хлоридам натрия и калия растворах по методу Сильверстейна–Ларрика показало (рис. 2), что при одной и той же равновесной концентрации амина в растворе, например  $10 \cdot 10^{-4}$  г/дм<sup>3</sup>, адсорбция его на кристаллах КСl ( $\Gamma$ , г/т КСl) составляет: при добавлении ПЭГ – 56, жидких парафинов – 70, индустриального масла И-20А – 110, соснового масла – 148, против 45 без модификаторов. Использование сочетания всех модификаторов (кривая б) обеспечивает самую высокую адсорбцию амина – 160. Кроме того, в присутствии модификаторов увеличивается прочность закрепления аминов на поверхности КСl. Установлено, что за 4 промывки насыщенным раствором хлорида калия с поверхности кристаллов КСl десорбируется  $\sim 7\%$  амина в отсутствие модификаторов и  $\sim 1\%$  амина при их наличии.

Таким образом, установлено, что использование комбинации модификаторов активизирует собирательное действие основного собирателя – солянокислого амина, обеспечивая значительное повышение извлечения хлорида калия в концентрат при высоком его качестве. Каждый из модификаторов выполняет свое функциональное назначение и несет определенную нагрузку. Так, для извлечения тонкодисперсных частиц хлорида калия применяется сосновое масло, для извлечения более крупных частиц эффективен полигликолевый пенообразователь [8]. Использование сочетания двух аполлярных реагентов – жидких парафинов и индустриальных масел, обеспечивает высокую гидрофобизацию как минерала, так и пузырька воздуха, что приводит к повышению прочности прилипания их друг к другу. При использовании сочетания модификаторов снижается расход амина. Так, в промышленных условиях при проведении флотации сальвинитовой руды в оборотных маточниках с предложенными модификаторами расход амина составляет 30–35 г/т руды. Такой технологический прием, как применение комбинации модификаторов, не требует больших затрат времени и средств на реализацию в производстве.



На основании результатов исследования разработан оптимальный реагентный режим флотационного обогащения сильвинитовой руды с использованием комбинации модификаторов в составе комплексного собирателя, проведены опытно-промышленные испытания и наиболее эффективная композиция собирателя внедрена в производство на обогатительной фабрике 1-го РУ ОАО «Беларуськалий».

#### Флотационное обогащение каинит-галитовой руды.

В связи с низким содержанием каинита в каинит-галитовой руде флотационное разделение каинита и галита проводится методом прямой флотации с использованием в качестве собирателя каинита катионных ПАВ. Механизм адсорбции аминов на каините аналогичен механизму адсорбции их на поверхности сильвина. На основании большого объема исследований для механизма селективной флотации хлорида калия, а также каинита предложены различные гипотезы: соответствия ионных радиусов; подобия структур кристаллических решеток минералов и кристаллов собирателей; различия в характере гидратированности ионов  $K^+$  и  $Na^+$ ; наличия разноименных зарядов на поверхности хлоридов калия и натрия. Анализ вышеизложенных гипотез показывает, что наиболее правильное понимание механизма селективной флотации сильвина и каинита дает энергетический подход к рассмотрению условий закрепления собирателя на поверхности минерала, учитывающий кулоновское электростатическое взаимодействие, гидратацию ионов в объеме раствора и на поверхности минерала, дисперсионное взаимодействие углеводородных радикалов собирателей [2–4].

Подобран оптимальный состав и плотность флотационного раствора (маточника): он представляет собой водный раствор хлорида магния с плотностью  $1284 \text{ кг/м}^3$ . В этих растворах не происходит растворения каинита и не меняется поверхность его кристаллов.

Установлено, что высокомолекулярные амины, являющиеся эффективными собирателями при флотационном обогащении сильвинитовых руд, утрачивают флотационную активность в растворах с повышенным содержанием магния: часть реагента высаливается, они слабо адсорбируются на границе жидкость–газ и практически не образуют пен. Из литературных источников известно [1] и показано нами на практике, что в насыщенных растворах хлорида магния более эффективны низкомолекулярные амины ( $C_{10}$ – $C_{12}$ ). Они менее склонны к мицеллообразованию и высаливанию, малочувствительны к содержанию в растворе хлорида магния, обладают достаточными пенообразующими свойствами в растворах электролитов, распределяясь в межфазовых поверхностях твердое–жидкость, жидкость–газ. Так, в работах [9, 10] с использованием методов ПМР-спектроскопии, вискозиметрии, кондуктометрии показано, что соли (ацетаты, хлориды) аминов с длиной цепи  $C_{12}$  довольно устойчивы в широком интервале температур и концентраций электролитов. Эти амины не снижают селективность флотации при изменении состава оборотных маточных щелоков и способны обеспечить высокое извлечение полезного компонента в концентрат. В работе для исследований использована солянокислая соль додециламина (армин  $C_{12}D$ ) с 10%-ным избытком соляной кислоты (рН 2,9).

Поскольку на флотационных фабриках процесс обогащения растворимых солей осуществляется в оборотных маточниках, в работе исследовано влияние числа оборотных циклов маточника на флотацию каинит-галитовой руды (табл. 2). Флотация каинит-галитовой руды в первичном

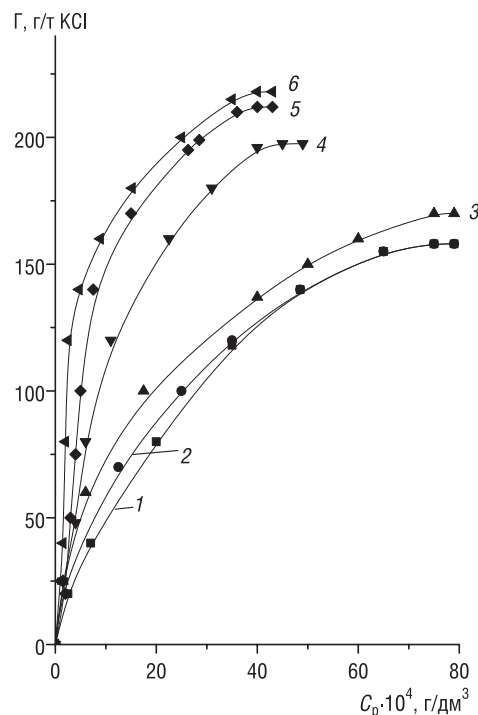


Рис. 2. Равновесные изотермы адсорбции солянокислого амина Flotigam S на поверхности кристаллов KCl в присутствии добавок при их оптимальных расходах: 1 – без добавок; 2 – ПЭГ (10 г/т); 3 – жидкие парафины (5 г/т); 4 – промышленное масло И-20А (5 г/т); 5 – сосновое масло (15 г/т); 6 – сочетание 4 модификаторов.  $G$  – адсорбция, г/т KCl;  $C_p$  – равновесная концентрация, г/дм<sup>3</sup>

Fig. 2. Equilibrium adsorption isotherms of amin hydrochlorid Flotigam S on the surface of KCl crystals in the presence of additives at their optimal costs: 1 – without additives; 2 – PEG (10 g/t); 3 – liquid paraffins (5 g/t); 4 – industrial oil I-20A (5 g/t); 5 – pine oil (15 g/t); 6 – a combination of 4 modifiers.  $G$  – adsorption, g/t KCl;  $C_p$  – equilibrium concentration, g/dm<sup>3</sup>

**Т а б л и ц а 2. Влияние расхода вспенивателя в собирательной смеси на основе солянокислого додециламина на технологические показатели флотации каинит-галитовой руды при различной цикличности маточника**

**Table 2. Influence of the frothers consumption in the collecting mixture based on dodecylamine hydrochloride on the technological indicators of the flotation of kainite-halite ore at different cycles of the mother liquor**

| Расход вспенивателя, г/т руды | Концентрат, % |                |                    |                    | Содержание КСl в хвостах, % |
|-------------------------------|---------------|----------------|--------------------|--------------------|-----------------------------|
|                               | выход         | содержание КСl | содержание каинита | извлечение каинита |                             |
| 0 – перв. маточник            | 23,7          | 25,2           | 84,1               | 72,0               | 3,04                        |
| 0 – 1 цикл                    | 24,0          | 25,3           | 84,6               | 73,3               | 2,91                        |
| 0 – 4 цикл                    | 25,4          | 24,6           | 87,2               | 75,2               | 2,76                        |
| 0 – 6 цикл                    | 26,0          | 24,6           | 82,1               | 77,1               | 2,56                        |
| 0 – 10 цикл                   | 26,8          | 24,2           | 80,8               | 78,2               | 2,47                        |
| Сосновое масло                |               |                |                    |                    |                             |
| Первичный маточник            |               |                |                    |                    |                             |
| 5                             | 25,0          | 25,8           | 86,2               | 77,8               | 2,45                        |
| 10                            | 26,2          | 26,0           | 86,8               | 82,0               | 2,02                        |
| 15                            | 26,8          | 25,5           | 85,1               | 82,3               | 2,00                        |
| 20                            | 27,1          | 25,7           | 86,0               | 82,5               | 1,99                        |
| Оборотный маточник (6 циклов) |               |                |                    |                    |                             |
| 5                             | 27,4          | 25,7           | 85,8               | 84,9               | 1,72                        |
| 10                            | 27,6          | 26,4           | 88,3               | 88,0               | 1,37                        |
| 15                            | 28,0          | 26,2           | 87,6               | 88,6               | 1,31                        |
| 20                            | 28,6          | 25,7           | 86,0               | 88,9               | 1,29                        |
| Амиловый спирт                |               |                |                    |                    |                             |
| Первичный маточник            |               |                |                    |                    |                             |
| 15                            | 25,0          | 26,5           | 88,6               | 80,0               | 2,21                        |
| 30                            | 26,7          | 25,9           | 86,5               | 83,4               | 1,88                        |
| 60                            | 28,0          | 26,0           | 87,0               | 87,9               | 1,39                        |
| 80                            | 29,1          | 25,5           | 85,2               | 89,5               | 1,23                        |
| 120                           | 30,8          | 24,5           | 81,9               | 91,1               | 1,07                        |
| Оборотный маточник (4 цикла)  |               |                |                    |                    |                             |
| 15                            | 28,3          | 24,9           | 83,2               | 85,0               | 1,73                        |
| 30                            | 29,1          | 25,3           | 84,6               | 88,9               | 1,30                        |
| 60                            | 29,4          | 26,3           | 87,9               | 93,3               | 0,79                        |
| 80                            | 30,0          | 26,0           | 86,8               | 94,0               | 0,71                        |
| 120                           | 32,1          | 24,7           | 82,4               | 95,5               | 0,55                        |
| Каприловая кислота            |               |                |                    |                    |                             |
| 60 / перв. мат.               | 28,6          | 25,1           | 83,8               | 86,5               | 1,57                        |
| 60 / 1 цикл                   | 30,8          | 24,3           | 81,0               | 90,1               | 1,19                        |
| 60 / 2 цикл                   | 32,7          | 23,2           | 77,3               | 91,3               | 1,07                        |
| 60 / 3 цикл                   | 35,3          | 21,8           | 72,7               | 92,7               | 0,94                        |
| 60 / 4 цикл                   | 37,0          | 21,0           | 70,1               | 93,7               | 0,83                        |

Примечание. Собиратель – солянокислый додециламин 0,5%-ной концентрации. Расход собирателя – 120 г/т руды. Плотность маточного раствора – 1284 кг/м<sup>3</sup>.

маточнике при расходе солянокислой соли додециламина 120 г/т руды обеспечивает 72%-ное извлечение каинита в концентрат при содержании в нем КСl 25,2 %. В хвостах флотации остается 3,04 % КСl. При использовании первичного маточника показатели флотации занижены. Из-за неполной адсорбции собирателя на частицах каинита он накапливается в оборотных маточных рассолах, поэтому при прохождении маточника 10 флотационных циклов извлечение каинита в концентрат достигает 78,2 %. Этот момент следует учитывать при запуске флотофабрик и после их ППР. Однако высокого извлечения полезного продукта в концентрат при использовании одного амина достичь не удается. Из опыта наших предыдущих работ [10] и практики следует, что для улучшения работы собирателя необходимо введение вспенивающего агента. Исследовано влияние добавок некоторых вспенивателей (сосновое масло, амиловый спирт, каприловая кислота) в составе собирателя на основе солянокислого додециламина на технологические показатели флотации каинит-галитовой руды (табл. 2). Из исследованных вспенивателей наиболее эффективен амиловый спирт. Так, при оптимальном массовом соотношении амина к амиловому спирту, равном 1,5 (расход амина 120 г/т, амилового спирта 80 г/т), извлечение каинита в концентрат в первичном маточнике составляет 89,5 % против 72 % без амилового спирта, в оборотном (4-й цикл) – 94,0 % против 75,2 %. При этом качество концентрата по содержанию каинита остается на высоком уровне. При использовании собирательной смеси на основе солянокислого амина и каприловой кислоты на 4-м цикле оборота маточника можно достичь извлечения каинита в концентрат ~94 %, однако селективность флотационного процесса несколько ниже. В присутствии вспенивателей значительно повышается скорость флотации. Так, при использовании только алифатического амина флотация длится 25 мин в первичном маточнике и 15 мин в оборотном. При использовании аминокислотной смеси время флотации в первичном маточнике составляет 6,5 мин, в оборотном снижается с каждым новым циклом и составляет 4 мин на 4–5-м цикле.

На стадии основной флотации каинит-галитовой руды с использованием собирательной смеси на основе солянокислого додециламина с амиловым спиртом или каприловой кислотой при оптимальном соотношении компонентов

можно достичь 94–95%-ного извлечения каинита в концентрат (табл. 3). Однако содержание хлорида калия в таком концентрате составляет 25–26 %, или в пересчете на каинит ~83–87 %. Повышение качества концентрата можно добиться путем проведения перечисток полученного черного концентрата основной флотации, проводимых в оборотных маточниках без использования каких-либо реагентов. После проведения двух флотационных перечисток в аппаратах механического типа содержание каинита в концентрате достигает 97–98 %. Полученные результаты подтверждены рентгенографическими исследованиями, представленными на рис. 3 и указывающими на высокую степень чистоты получаемого каинитового концентрата.

Таким образом, на основе лабораторных исследований разработан эффективный реагентный режим флотационного обогащения каинит-галитовой руды, позволяющий извлечь до 95 % каинита в концентрат при содержании хлорида калия в концентрате 25–26 %, что соответствует 83–87 % каинита. Путем проведения перечисток полученного черного концентрата в оборотных

Т а б л и ц а 3. Влияние перечисток на содержание каинита в концентрате

Table 3. Influence of reclinng on the kainit content in concentrate

| Номер перечистки                     | Концентрат, % |                |                    |                    | Содержание KCl в промпродукте, % |
|--------------------------------------|---------------|----------------|--------------------|--------------------|----------------------------------|
|                                      | выход         | содержание KCl | содержание каинита | извлечение каинита |                                  |
| Основная флотация                    | 29,8          | 26,0           | 86,9               | 93,5               | 2,56                             |
| 1-я перечистка в механической машине | 23,9          | 28,3           | 94,5               | 81,6               | 2,00                             |
| 2-я перечистка в механической машине | 22,4          | 29,2           | 97,5               | 78,9               | 2,25                             |

Примечание. Расход амина на основной флотации – 80 г/т, амилового спирта – 53 г/т, маточник 6-го цикла.

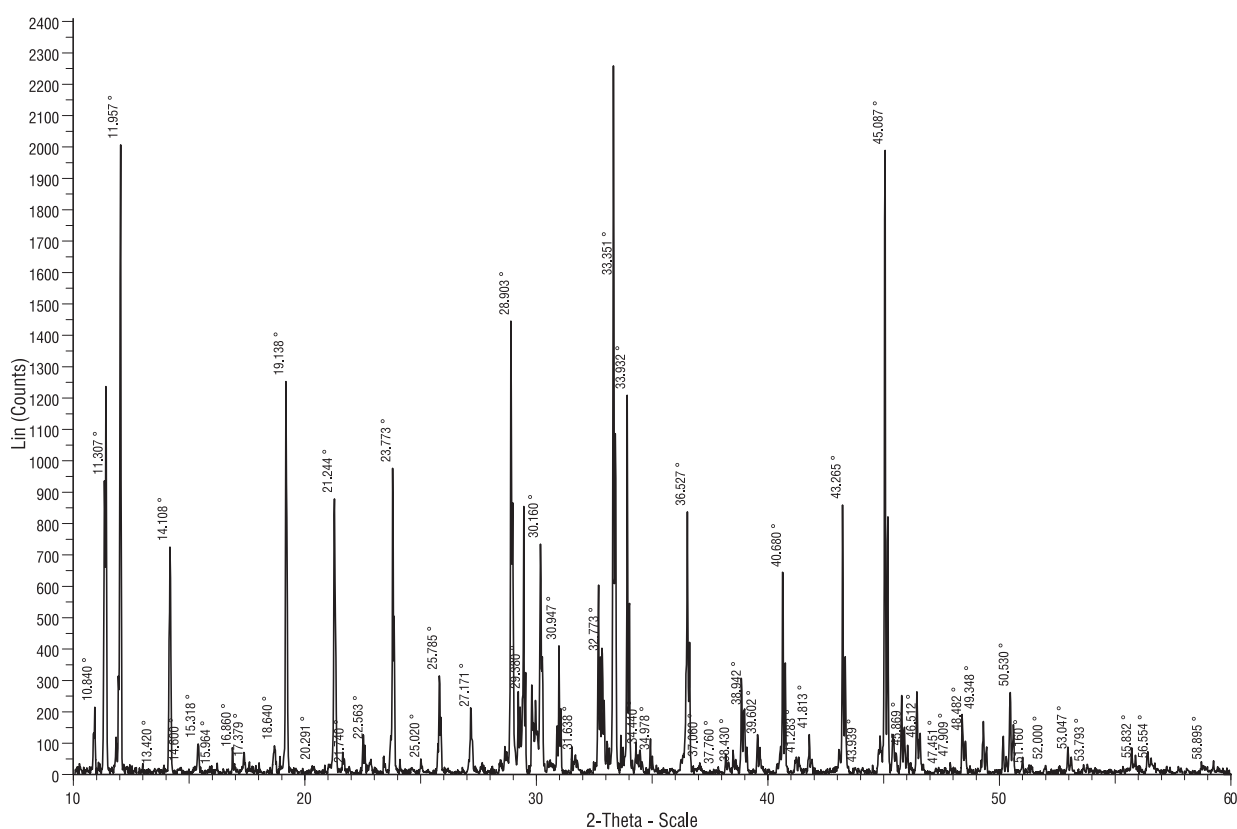


Рис. 3. Рентгенограмма каинитового концентрата после перечисток концентрата основной флотации (Kainite  $KMg(SO_4)Cl \cdot 2,75H_2O$  – 97,7 %; Halite  $NaCl$  – 2,3 %)

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of kainit concentrate after reclinng of the main flotation concentrate (Kainite  $KMg(SO_4)Cl \cdot 2,75H_2O$  – 97,7 %; Halite  $NaCl$  – 2,3 %)

маточниках без привлечения каких-либо реагентов содержание каинита в концентрате можно повысить до 97–98 %.

Оптимальный удельный расход собирателя полезного продукта в значительной степени зависит от характера аэрации пульпы в процессе флотации, накопления реагентов в оборотном маточнике и др. Как правило, механический перенос данных, полученных в лабораторных условиях, на процесс флотации в промышленном масштабе не является корректным. Имеющийся опыт внедрения флотационных реагентов на солеобогатительных фабриках показывает, что в оптимальный удельный расход реагентов в промышленных условиях ниже лабораторного, установленного на флотомашинах механического типа.

**Флотационное обогащение карналлит-каинит-галитовой руды.** На основе анализа литературных данных разделение полезных калийсодержащих минералов (карналлита, каинита) и галита возможно методом обратной флотации, заключающейся в выделении галита в пенный продукт с использованием солянокислой соли алкилморфолина марки Armoflote 619 в качестве собирателя хлорида натрия [1, 11–13]. В камерном продукте остаются каинит и карналлит. Механизм флотационного действия алкилморфолинов основывается на различной гидратации ионов  $\text{Na}^+$  (положительной,  $\Delta E = +0,586$  кДж/г-ион) и ионов  $\text{K}^+$  (отрицательной,  $\Delta E = -1,507$  кДж/г-ион) [11]. Вследствие положительной гидратации ионов натрия сорбция алкилморфолина на галите происходит, вероятно, за счет водородной связи между атомом кислорода морфолина и гидратированным ионом натрия на поверхности галита. При этом нельзя исключать значения кристаллической структуры минералов. Следует отметить, что соли магния, присутствующие в полиминеральных калийных рудах, не флотируются алкилморфолином, хотя ионы магния также имеют положительную гидратацию. Гидратация ионов магния ( $\Delta E = +3,350$  кДж/г-ион) значительно выше гидратации ионов натрия, в результате чего вокруг ионов магния образуется более объемная гидратная оболочка, поверхность которой слабо поляризована и менее склонна к образованию водородной связи с кислородом алкилморфолина.

Таким образом, соли алкилморфолина в системах, содержащих натрий, калий и магний, избирательно флотируют галит.

Для флотационного обогащения карналлит-каинит-галитовой руды подобран оптимальный состав и плотность маточника. Он представляет собой водный раствор хлорида магния с плотностью  $1285 \text{ кг/м}^3$ , насыщенную данной рудой до плотности  $1295 \text{ кг/м}^3$ . При более низких плотностях наблюдается растворение руды, при более высоких происходит кристаллизация и высаливание солей из маточника.

Исследование распределения солянокислого алкилморфолина Armoflote 619 в компонентах флотационной системы показало, что  $\sim 20\%$  вводимого собирателя концентрируется на флотационном пенном галитовом продукте. Камерный продукт флотации содержит незначительную долю вводимого собирателя – от 1 до 5 %. Оставшаяся часть Armoflote 619 находится в маточниках пенного и камерного продуктов с преимущественным содержанием его в маточнике пенного продукта до 50 %. Способность Armoflote 619 накапливаться во флотационных маточниках свидетельствует о высокой устойчивости его в солевых растворах. Так, исследования поверхностного натяжения на границе раздела водный или солевой раствор солянокислого Armoflote 619–воздух (рис. 4) показали, что соль Armoflote 619 не склонна к высаливанию даже в насыщенных по хлориду магния растворах. Образование плотных адсорбционных слоев ПАВ на границе раздела раствор–воздух создает усло-

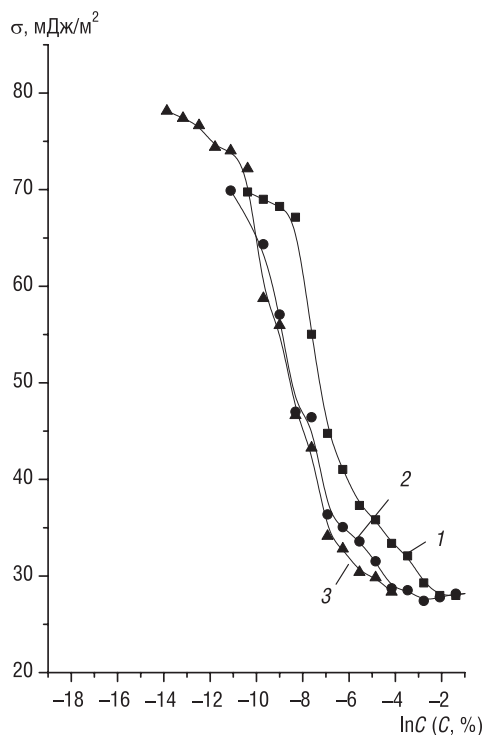


Рис. 4. Изотермы поверхностного натяжения солянокислого Armoflote 619: 1 – в воде; 2 – в 0,1 N растворе хлорида магния; 3 – в растворе, насыщенном по хлориду магния  
Fig. 4. Isotherms of surface tension of hydrochlorid Armoflote 619: 1 – in water; 2 – in 0,1 N solution of magnesium chloride; 3 – in solution saturated of magnesium chloride

вия и возможность для прочного закрепления галитовых частиц на пузырьке воздуха и выноса их в пенный продукт. В системах, содержащих солянокислую соль Armoфlote 619, равновесие на поверхности раздела фаз наступает достаточно быстро в сравнении с растворами алифатических аминов. Исследования пенообразующей способности солянокислой соли Armoфlote 619 как в водных, так и в солевых растворах, вплоть до насыщенных, подтвердили высокую устойчивость соли Armoфlote 619 к высаливающему действию неорганических электролитов. Исследования прочности закрепления собирателя на галитовом пенном продукте путем проведения отмывок Armoфlote 619 различными промывочными жидкостями (вода, растворы хлорида натрия различной концентрации, растворы серной, соляной кислот) показали, что вне зависимости от состава промывочного раствора в интервале температур от 10 до 80 °С с пенного галитового продукта смывается незначительное и практически одинаковое количество алкилморфолина (1,5–2,0 %). Полученные данные свидетельствуют о довольно прочном закреплении Armoфlote 619 на галите.

Накопление алкилморфолина в маточниках способствует снижению расхода собирателя при флотации в оборотных маточниках. Так, если в первичном маточнике из руды фракции – 0,5+0 мм при расходе алкилморфолина 220 г/т можно извлечь в пенный продукт 84,87 % хлорида натрия, то при проведении флотации в маточнике 7-го оборотного цикла при расходе 100 г/т руды его извлекается 90,89 % и выше (табл. 4). Содержание хлорида натрия в камерном продукте в первом случае составляет 3,34 %, во втором – 2,11 %. Таким образом, при использовании оборотных маточников после 7–8 циклов расход собирателя снижается до 100 г/т руды, против 200–220 г/т руды на первичном маточнике.

Т а б л и ц а 4. Влияние числа оборотных циклов маточника и перечистки на технологические показатели флотации карналлит-каинит-галитовой руды фр. –0,5+0 мм (NaCl – 17,42, KCl – 22,55, MgSO<sub>4</sub> – 7,84, MgCl<sub>2</sub> – 22,60)

Table 4. Influence of the number of reversible cycles of the mother liquor and the reclining on the technological indicators of flotation of carnallite-kainit-halite ore fr. –0.5+0 mm (NaCl – 17.42, KCl – 22.55, MgSO<sub>4</sub> – 7.84, MgCl<sub>2</sub> – 22.60)

| Число оборотных циклов маточника                                 | Расход Armoфlote г/т руды | Продукт               | Выход, % | Содержание, мас. % |       |                   |                   | Извлечение, % |       |                   |                   |
|--|---------------------------|-----------------------|----------|--------------------|-------|-------------------|-------------------|---------------|-------|-------------------|-------------------|
|  |                           |                       |          | NaCl               | KCl   | MgSO <sub>4</sub> | MgCl <sub>2</sub> | NaCl          | KCl   | MgSO <sub>4</sub> | MgCl <sub>2</sub> |
| pH маточника 6,5   |                           |                       |          |                    |       |                   |                   |               |       |                   |                   |
| Первичный маточник   | 220                       | Пенный                | 21,10    | 70,07              | 8,26  | 5,74              | 6,00              | 84,87         | 7,73  | 15,45             | 5,60              |
|  |                           | Камерный              | 78,90    | 3,34               | 26,37 | 8,40              | 27,04             | 15,13         | 92,27 | 84,55             | 94,40             |
| 4-й цикл   | 160                       | Пенный                | 24,03    | 64,34              | 9,81  | 6,10              | 7,70              | 88,75         | 10,45 | 18,70             | 8,19              |
|  |                           | Камерный              | 75,97    | 2,58               | 26,58 | 8,39              | 27,31             | 11,25         | 89,55 | 81,30             | 91,81             |
| 7-й цикл   | 100                       | Пенный                | 24,81    | 63,82              | 9,97  | 6,39              | 7,69              | 90,89         | 10,97 | 20,21             | 8,44              |
|  |                           | Камерный              | 75,19    | 2,11               | 26,70 | 8,32              | 27,52             | 9,11          | 89,03 | 79,79             | 91,56             |
| pH маточника 3,5   |                           |                       |          |                    |       |                   |                   |               |       |                   |                   |
| Первичный маточник   | 220                       | Пенный                | 20,03    | 76,32              | 6,34  | 5,20              | 4,23              | 87,70         | 5,81  | 13,30             | 3,75              |
|  |                           | Камерный              | 79,97    | 2,68               | 26,56 | 8,50              | 27,20             | 12,30         | 94,19 | 86,70             | 96,25             |
| 4-й цикл   | 160                       | Пенный                | 20,55    | 74,56              | 7,01  | 5,29              | 4,77              | 87,96         | 6,39  | 13,86             | 4,34              |
|  |                           | Камерный              | 79,45    | 2,64               | 26,57 | 8,50              | 27,21             | 12,04         | 93,61 | 86,14             | 95,66             |
| 7-й цикл   | 100                       | Пенный                | 21,71    | 73,39              | 7,33  | 5,39              | 5,11              | 91,46         | 7,06  | 14,92             | 4,91              |
|  |                           | Камерный              | 78,29    | 1,90               | 26,77 | 8,52              | 27,45             | 8,54          | 92,94 | 85,08             | 95,09             |
| Перечистка пенного продукта основной флотации (pH маточника 3,5) |                           |                       |          |                    |       |                   |                   |               |       |                   |                   |
| Основная флотация  |                           |                       |          |                    |       |                   |                   |               |       |                   |                   |
| 10-й цикл  | 100                       | Пенный                | 24,23    | 68,21              | 8,71  | 5,45              | 6,81              | 94,87         | 9,38  | 16,88             | 7,30              |
|  |                           | Камерный              | 75,77    | 1,18               | 26,97 | 8,60              | 27,65             | 5,13          | 90,62 | 83,12             | 92,70             |
| Перечистка пенного продукта основной флотации                    |                           |                       |          |                    |       |                   |                   |               |       |                   |                   |
|  |                           | Пенный перечистой     | 17,14    | 85,88              | 3,73  | 1,80              | 3,34              | 84,50         | 2,84  | 3,94              | 2,53              |
|  |                           | Промпродукт           | 7,09     | 25,49              | 20,79 | 14,31             | 13,21             | 10,37         | 6,54  | 12,94             | 4,77              |
|  |                           | Камерный объединенный | 82,86    | 3,26               | 26,44 | 9,09              | 26,59             | 15,50         | 97,16 | 96,06             | 97,47             |

Установлено, что увеличение расхода собирателя, времени агитации руды с собирателем, времени флотации руды, повышение степени дробления руды, а также использование оборотных маточников обеспечивают возрастание извлечения галита в пенный продукт и снижение содержания его в камерном продукте. Однако все указанные факторы приводят к возрастанию потерь полезных минералов. Показано, что соляная кислота, используемая для подкисления маточника до pH 3–4, оказывает депрессирующее действие на карналлит и каинит, что в свою очередь приводит как к повышению извлечения галита в пенный продукт, так и к снижению потерь хлорида калия и сульфата магния с ним при снижении расхода собирателя. Так, потери сульфата магния с пенным продуктом в кислых средах составляют 13,3–14,9 %, против 15,45–20,21 % в нейтральных, соответственно потери хлорида калия – 5,81–7,06 % против 7,73–10,97 % (табл. 4).

Показана высокая эффективность перечисток пенного продукта без использования дополнительных реагентов. Перечистка пенного продукта при использовании подкисленных оборотных маточников (pH 3,5) снижает потери KCl до 2–3 %, MgSO<sub>4</sub> – до 3–4 % (табл. 4). При флотационной переработке полиминеральной калийной руды с низким содержанием галита промпродукт перечистой операции целесообразно объединять с камерным продуктом основной флотации. Полученный объединенный продукт с содержанием галита ~ 3–4 % отправляется на дальнейшую переработку.

Таким образом, при флотации карналлит-каинит-галитовой руды эффективным методом отделения галита от полезных калийсодержащих минералов является метод обратной флотации, проводимый в подкисленных насыщенных хлормagneйевых растворах, с использованием катионных собирателей алкилморфолинового ряда, с дальнейшей перечисткой пенного продукта флотации и объединением полученного промпродукта перечистки с камерным продуктом основной флотации.

**Заключение.** На основе проведенных исследований разработаны эффективные реагентные режимы флотационного обогащения калийных руд: сильвинитовой, каинит-галитовой, карналлит-каинит-галитовой с получением высокообогащенного калийного концентрата. Разработанная собирательная смесь на основе солянокислого амина в сочетании с различными модификаторами внедрена и используется в процессе флотационного обогащения сильвинитовой руды на обогатительной фабрике 1-го рудоуправления ОАО «Беларуськалий».

#### Список использованных источников

1. Желнин, А. А. Теоретические основы и практика флотации калийных солей / А. А. Желнин. – Л.: Химия, 1973. – 184 с.
2. Глембоцкий, В. А. Основы физико-химии флотационных процессов / В. А. Глембоцкий. – М.: Недра, 1980. – 471 с.
3. Физико-химические основы теории флотации / О. С. Богданов [и др.]. – М.: Наука, 1983. – 264 с.
4. Физико-химия селективной флотации калийных солей / Х. М. Александрович [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1983. – 272 с.
5. Абрамов, А. А. Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых: в 3 т. / А. А. Абрамов. – М.: Изд-во Москов. горного ун-та, 2004. – Т. 2. Технология обогащения полезных ископаемых. – 510 с.
6. Способ подготовки собирателя для флотации хлористого калия: пат. ВУ 739 / А. Д. Маркин, И. Б. Жданович, Ф. Ф. Можейко, М. М. Варава, А. С. Горбачев. – Дата публ. 30.06.1995.
7. Способ подготовки собирателя для флотации хлорида калия: пат. ВУ 16319 / В. В. Шевчук, Л. Ф. Шломина, А. Д. Маркин, Л. В. Дихтневская, Е. О. Осипова, Н. П. Крутько, В. М. Кириенко, А. С. Горбачев, Н. В. Ганчар, Е. А. Башкардина. – Дата публ. 30.08.2012.
8. Zhang, W. Frothers and frother blends: a structure – function study. A thesis submitted to the Faculty of Graduate Studies and Research in partial fulfillment of the requirements of the degree of PhD. / W. Zhang. – McGill University, Montreal, Canada., 2012. – 150 p.
9. Характеристика мицеллярного состояния растворов солей высших алифатических аминов с использованием метода ПМР-спектроскопии / Х. М. Александрович [и др.] // Коллоид журн. 1990. – Т. 52, № 5. – С. 835–840.
10. Использование полярных солюбилизаторов для интенсификации собирательного действия солей высших алифатических аминов при флотации солей калия / Т. Д. Митина [и др.] // ЖПХ. 2000. – Т. 73, № 10. – С. 1631–1635.
11. Shubert, H. Das Flotation von KCl und NaCl mit N-Alkylmorpholin und seine theoretische Deutung / H. Shubert, W. Hälbig // Bergakademie. 1965. – В. 17, № 8, S. 24–27.
12. Abu-Hamattah, Z. S. H., Carnallite Froth Flotation Optimization and Flotation Cells Efficiency in the Arab Potash Company, DEAD SEA, JORDAN / Z. S. H. Abu-Hamattah, A. M. Al-Amr // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2008. – Vol. 29, No. 3. – P. 232-257. <https://doi.org/10.1080/08827500801997894>.
13. Utilization of Ammonium Chloride as a Novel Selective Depressant in Reverse Flotation of Potassium Chloride / Runqing Liu [et al.] // Minerals. – 2019. – Vol. 9, N. 1. – P. 41. <https://doi.org/10.3390/min9010041>.

## References

1. Zhelnin A. A. *Theoretical Foundations and Practice of Flotation of Potassium Salts*. Leningrad, Khimiya Publ., 1973. 184 p. (in Russian).
2. Glembotskii V.A. *Fundamentals of Physics and Chemistry of flotation processes*. Moscow, Nedra Publ., 1980. 471 p. (in Russian).
3. Bogdanov O. S., Golman A. M., Kakovsky I. A. *Physical and chemical principles of flotation theory*. Moscow, Nauka Publ., 1983. 264 p. (in Russian).
4. Aleksandrovich H. M., Mozheiko F. F., Korshuk E. F., Markin A. D. *Physical chemistry of selective potassium salt flotation*. Minsk, Nauka I tehnika Publ., 1983. 272 p (in Russian).
5. Abramov A. A. *Processing, enrichment and complex use of solid minerals. Vol. 2 Mineral processing technology*. Moscow, Publishing House of Moscow Mining University, 2004. 510 p. (in Russian).
6. Markin A. D., Zhdanovich I. B., Mozheiko F. F., Varava M. M., Gorbachev A. S. *The method of preparation of the collector for the flotation of potassium chloride*. Patent Republic of Belarus no. 739, 1995 (in Russian).
7. Shevchuk V. V., Shlomina L. F., Markin A. D., Dikhtievskaya L. V., Osipova E. O., Krutko N. P., Kiriienko V. M., Gorbachev A. S., Ganchar N. V., Bashkardina E. A. *The way of preparation of the collector for the flotation of potassium chloride*. Patent Republic of Belarus no 16319, 2012 (in Russian).
8. Zhang W. *Frothers and frother blends: a structure – function study*. A thesis submitted to the Faculty of Graduate Studies and Research in partial fulfillment of the requirements of the degree of *PhD*. McGill University. Montreal, Canada., 2012. 150 p.
9. Aleksandrovich H. M., Dikhtievskaya L. V., Mitina T. D., Prodan S. A., Korshuk E. Ph. Characterization of the micellar state of solutions of salts of higher aliphatic amines using the method of PMR-spectroscopy. *Kolloidnyi zhurnal = Colloid journal*, 1990, vol. 52, no. 5, pp. 835–840 (in Russian).
10. Mitina T. D., Dikhtievskaya L. V., Mozheiko F. F. The use of polar solubilizates for the intensification of the collective action of salts of higher aliphatic amines during the flotation of potassium salts. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2000, vol. 73. no. 10, pp. 1631–1635 (in Russian).
11. Shubert H., Hälbich W. Das Flotation von KCl und NaCl mit N-Alkylmorpholin und seine theoretische Deutung. *Bergakademie*, 1965, B. 17, no. 8, pp. 24–27 (in German).
12. Abu-Hamattah Z. S. H., Al-Amr A. M. Carnallite Froth Flotation Optimization and Flotation Cells Efficiency in the Arab Potash Company, DEAD SEA, JORDAN. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2008, vol. 29, no. 3, pp. 232-257. <https://doi.org/10.1080/08827500801997894>
13. Runqing Liu, Hongyu Lu, Li Wang, Mengjie Tian, Wei Sun. Utilization of Ammonium Chloride as a Novel Selective Depressant in Reverse Flotation of Potassium Chloride. *Minerals*, 2019, vol. 9, no. 1, pp. 41. <https://doi.org/10.3390/min9010041>.

## Информация об авторах

Дихтневская Людмила Валентиновна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dixti@yandex.ru

Шломина Людмила Федоровна – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: liudmila.shlomina@rambler.ru

Осипова Елена Олеговна – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: osipovaelena81@gmail.com

Шевчук Вячеслав Владимирович – член-корреспондент, д-р хим. наук, зав. отделом минеральных удобрений, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Можейко Фома Фомич – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, д-р хим. наук.

## Information about the authors

Liudmila V. Dikhtievskaya – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dixti@yandex.ru

Liudmila F. Shlomina – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: liudmila.shlomina@rambler.ru

Elena O. Osipova – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: osipovaelena81@gmail.com

Viacheslau V. Shevchuk – Corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department of Mineral Fertilizers, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Foma F. Mozheyko – Corresponding Member of the National Academy of Science of Belarus, D. Sc. (Chemistry).

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 661.832 : 631.8(075.8)

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-288-298>

Поступила в редакцию 11.06.2019

Received 11.06.2019

**В. В. Шевчук, Л. В. Дихтиевская, Л. Ф. Шломина, Н. П. Крутько, А. Д. Маркин**

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

## **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО И ГРАНУЛИРОВАННОГО ХЛОРИДА КАЛИЯ**

**Аннотация.** Рассмотрены причины, оказывающие отрицательное влияние на свойства минеральных удобрений на основе хлорида калия, и исследованы пути их устранения. Установлены закономерности влияния модификаторов неорганической и органической природы на физико-химические и механические свойства мелкодисперсного и гранулированного хлорида калия. На основании полученных данных разработаны технологии получения калийных удобрений с улучшенными свойствами.

**Ключевые слова:** хлорид калия, технология кондиционирования, мелкодисперсный, гранулы, неорганические и органические модификаторы

**Для цитирования.** 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. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-288-298>

*In memory of Corresponding member of the NAS of Belarus F. F. Mozheiko*

**V. V. Shevchuk, L. V. Dikhtievskaya, L. F. Shlomina N. P. Krutko, A. D. Markin**

*Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

## **DEVELOPMENT OF CONDITIONING TECHNOLOGIES OF FINE-DISPERSED AND GRANULAR POTASSIUM CHLORIDE**

**Abstract.** The factors of negative influence on properties of mineral fertilizers based on potassium chloride have been discussed and ways of their elimination have been investigated. The regularities of the influence of inorganic and organic modifiers on physico-chemical and mechanical properties of fine-dispersed and granular potassium chloride have been established. Technologies of producing potassium fertilizers with improved properties have been developed on the basis of the obtained data.

**Keywords:** potassium chloride, conditioning technology, fine-dispersed, granules, inorganic and organic modifiers

**For citation.** Shevchuk V. V., Dikhtievskaya L. V., Shlomina L. F., Krutko N. P., Markin A. D. Development of conditioning technologies of fine-dispersed and granular potassium chloride. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 288–298 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-288-298>

**Введение.** Калийные удобрения на основе хлорида калия, являясь по своей химической природе гидрофильными веществами, при хранении в условиях повышенной влажности и температуры поглощают значительные количества влаги, что приводит к существенным изменениям их физико-химических и потребительских свойств, вплоть до полной непригодности к практическому использованию в агрохимии. В связи с повышением конкуренции на рынках сбыта проблема улучшения качества удобрений имеет исключительное значение. Разработка технических решений по улучшению качества мелкодисперсных и гранулированных форм калийных удобрений Старобинского месторождения осложнена рядом химических особенностей исходного сырья и существующей технологией его переработки.

Цель работы – разработка и оптимизация реагентных режимов кондиционирования мелкодисперсного и гранулированного хлорида калия производства ОАО «Беларуськалий» с использованием модификаторов неорганической и органической природы для получения калийных удобрений с улучшенными физико-химическими и механическими свойствами.



**Экспериментальная часть.** В качестве объектов исследования использовали образцы мелкокристаллического (галургического), мелкозернистого (флотационного), гранулированного КСІ производства ОАО «Беларуськалий».

Оценку качества калийных удобрений проводили путем комплексного исследования их основных физико-химических и механических свойств [1, 2]. Поглощение влаги и гигроскопические параметры определяли «эксикаторным» методом при различных влажностях воздуха [1]. Степень гидрофобизации поверхности удобрения рассчитывали по увеличению массы поглощенной влаги исходным и модифицированным образцом. Определения индукционного периода растворения КСІ проводили кондуктометрическим методом. Пористость гранул определяли по разработанной в Институте общей и неорганической химии НАН Беларуси методике, включающей измерение истинной и кажущейся плотности гранул пикнометрическим методом [3]. Слеживаемость оценивали по стандартной методике (ГОСТ 21560.4–76) по величине раздавливающего усилия на брикет удобрения, предварительно увлажненного водой до определенной влажности и выдержанного в пресс-формах при давлении 1,6 кгс/см<sup>2</sup> и температуре 60 °С в течение определенного времени. Уплотняемость определяли путем просеивания образца, разрушенного при изучении слеживаемости на сите с величиной отверстий 1,6 мм. За величину уплотняемости принимали массовый процент продукта, оставшегося на сите. Текучесть (сыпучесть) определяли по методу Меринга путем измерения времени истечения определенной навески (100 г) из стеклянной воронки диаметром 10 см с выпускным отверстием 1,5 см. Определение пылимости удобрения проводили в стеклянной колонке высотой 35 см путем создания воздухом псевдооживленного кипящего слоя высотой 10 см с одновременным улавливанием пыли матерчатый фильтром. Использовали также упрощенный метод оценки пылимости: по содержанию фракции –0,1 мм в продукте. Разрушаемость определяли по содержанию разрушенных гранул (мас.% фракции –0,5 мм) после вибрационного и ударного воздействия на гранулы фракции –4+2 мм при влажности их 0,2 % в вибромельнице в течение 30 мин. Определение статической прочности гранул проводили с помощью прибора ИПГ-1М, предназначенного для определения силы, необходимой для раздавливания гранулы.

**Неорганические модификаторы.** Калийные руды Старобинского месторождения содержат высокогигроскопичные примеси хлоридов кальция и магния. Показано [4–6], что гигроскопическая точка хлорида кальция (марки ч.) составляет 12 %, а хлорида магния (марки ч.) – 32 %. Такие низкие значения указывают на их способность существенно снижать гигроскопическую точку хлорида калия и ускорять процесс поглощения атмосферной влаги при более низких значениях относительной влажности воздуха. Это значительно ниже гигроскопической точки химически чистого КСІ (без примесей хлоридов кальция и магния), которая при нулевой и 2%-ной влажности составляет соответственно 86 и 74 %. Кроме того, хлориды кальция и магния, характеризующиеся высокой растворимостью, накапливаются в оборотных растворах в процессе обогащения руды и при сушке хлорида калия перед его прессованием концентрируются на поверхности прессуемых зерен.

В связи с вышеизложенным целесообразно максимально уменьшить содержание хлоридов кальция и магния в питании грануляции либо их выщелачиванием, что сопровождается потерями хлорида калия, или трансформацией в малорастворимые и менее гигроскопичные соединения. Основными критериями выбора неорганического модификатора являются: его высокая растворимость в воде, способность образовывать нерастворимые или слаборастворимые негигроскопичные соли кальция и магния; избыток неорганического модификатора не должен оказывать отрицательного влияния на физико-химические и механические свойства удобрения. В качестве модификаторов хлорида калия по технологическим критериям, экономическим и экологическим факторам были выбраны следующие неорганические соединения: карбонат натрия (кальцинированная сода), сульфат натрия, смесь карбоната и сульфата натрия. Неорганические модификаторы могут вводиться как в питание грануляции, так и на стадии облагораживания гранул. Модификация поверхности хлорида калия проводилась путем обработки его водными растворами указанных неорганических реагентов с последующей сушкой при 100 °С. С использованием рентгенофазового и термогравиметрического методов анализа идентифицированы продукты взаимодействия хлоридов кальция и магния с карбонатом и сульфатом натрия в присутствии хлорида

калия: хлорид кальция превращается в карбонат и сульфат кальция, а хлорид магния – в основные карбонаты и сульфаты магния различного состава –  $Mg_n(OH)_m(CO_3)_k \cdot Mg(OH)_m(SO_4)_n \cdot nH_2O$ . Полученные продукты в большинстве своем характеризуются низкой гигроскопичностью (к примеру, гигроскопическая точка карбоната кальция составляет 93 %) и слабой растворимостью в воде.

В табл. 1 представлены результаты влияния удельного расхода исследованных неорганических модификаторов на поглощение влаги и степень гидрофобизации поверхности мелкокристаллического KCl. Как видно, обработка неорганическими модификаторами обеспечивает снижение влагопоглощения и повышение степени гидрофобизации поверхности хлорида калия. Наибольший гидрофобизирующий эффект наблюдается при удельных расходах модификаторов, соответствующих стехиометрии по отношению к хлоридам кальция и магния. Избыток карбоната натрия приводит к некоторому повышению влагопоглощения, а избыток сульфата и смеси карбоната и сульфата натрия практически не оказывает отрицательного влияния на влагостойкость KCl во влажной атмосфере. Такое действие связано с устойчивостью кристаллогидратов, образуемых карбонатом натрия при температуре ниже 30 °С. Кристаллогидрат сульфата натрия

в растворах хлорида калия устойчив при температуре ниже 17 °С, при которой заторможены процессы диффузии и абсорбции влаги.

В табл. 2 представлены гигроскопические параметры (гигроскопическая точка,  $h$ , %; поглощение влаги при 100%-ной влажности,  $Q$ , г/ч; коэффициент поглощения,  $K$ ) мелкокристаллического хлорида калия, содержащего примеси хлоридов кальция и магния, после обработки его исследованными неорганическими модификаторами при удельных расходах, соответствующих стехиометрии по отношению к хлоридам кальция и магния. Как видно, исследованные неорганические модификаторы привели в большей или меньшей степени к повышению гигроскопической точки хлорида калия. Наибольшее снижение значений  $Q$  и  $K$  достигается при использовании смеси сульфата и карбоната натрия.

Таким образом, из всех исследованных модификаторов наиболее эффективна смесь сульфата и карбоната натрия, так как она, с одной стороны, обеспечивает наибольшее снижение гигроскопичности хлорида калия, а с другой – не оказывает отрицательного влияния при ее избытке. Высокое гидрофобизирующее действие обеспечивает главным образом карбонат натрия, благодаря переводу хлоридов кальция и магния в практически нерастворимую карбонатную форму, а сульфат натрия обеспечивает значительное упрочнение гранул, благодаря переводу хлоридов кальция и магния в сульфатную форму.

При обработке гранул хлорида калия неорганическими модификаторами на стадии их облагораживания оптимальный расход неорганических модификаторов снижается ~ в 5 раз. Поскольку на физико-химические

Т а б л и ц а 1. Влияние неорганических модификаторов на поглощение влаги ( $W$ ) и степень гидрофобизации ( $H$ ) мелкокристаллического хлорида калия (содержание  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  составляет 0,016 и 0,09 мас.%, относительная влажность воздуха – 80 %,  $T = 20$  °С,  $\tau = 24$  ч)

Table 1. The influence of inorganic modifiers on moisture absorption ( $W$ ) and degree of hydrophobization ( $H$ ) of fine-crystalline potassium chloride (contents of  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  – 0.016 and 0.09 mas.%, relative air humidity – 80 %,  $T = 20$  °С,  $\tau = 24$  hours)

| Удельный расход модификатора, г/т KCl | Влагопоглощение ( $W$ , г $H_2O$ /100 г KCl) и степень гидрофобизации ( $H$ , %) хлорида калия, обработанного модификатором |     |                |     |   |     |
|---------------------------------------|---|-----|----------------|-----|---|-----|
|                                       | карбонат натрия   |     | сульфат натрия |     | смесь карбоната и сульфата натрия (1:2) |     |
|                                       | $W$   | $H$ | $W$            | $H$ | $H$                                     | $W$ |
| 0                                     | 0,098   | 0   | 0,098          | 0   | 0,098                                   | 0   |
| 200                                   | 0,076   | 22  | 0,083          | 16  | 0,074                                   | 24  |
| 500                                   | 0,056   | 43  | 0,070          | 29  | 0,063                                   | 36  |
| 700                                   | 0,040   | 60  | 0,067          | 32  | 0,042                                   | 57  |
| 900                                   | 0,037   | 62  | 0,066          | 33  | 0,038                                   | 61  |
| 1200                                  | 0,049   | 50  | 0,067          | 32  | 0,039                                   | 60  |
| 1500                                  | 0,058   | 41  | 0,067          | 32  | 0,039                                   | 60  |

Т а б л и ц а 2. Влияние неорганических модификаторов на гигроскопические параметры мелкокристаллического хлорида калия

Table 2. The influence of inorganic modifiers on hygroscopic parameters of fine-crystalline potassium chloride

| Модификатор                       | Гигроскопические параметры |                  |        |
|-----------------------------------|----------------------------|------------------|--------|
|                                   | $h$ , %                    | $Q(100\%)$ , г/ч | $K$    |
| –                                 | 74,9                       | 0,024            | 0,0010 |
| $Na_2SO_4$                        | 76,6                       | 0,024            | 0,0010 |
| $Na_2CO_3$                        | 80,3                       | 0,021            | 0,0011 |
| смесь $Na_2SO_4 : Na_2CO_3$ (2:1) | 79,4                       | 0,017            | 0,0008 |

свойства гранул наиболее существенное влияние оказывает поверхностный слой гранул толщиной 0,2 мм, то для расчета оптимального удельного расхода неорганических модификаторов при облагораживании принималось содержание хлоридов магния и кальция в этом поверхностном слое, т.е. в 5 раз меньше по сравнению с содержанием во всем объеме гранул. В табл. 3 представлены результаты влияния сульфата и карбоната натрия, а также их смеси при соотношении 2:1, вводимых на стадии облагораживания, на физико-химические и механические свойства гранул флотационного и галургического хлорида калия. Как видно, модифицирование гранул KCl исследованными неорганическими солями обеспечивает повышение влагостойкости и прочности гранул и снижение их слеживаемости и разрушаемости. Защитный слой, образованный полученными малорастворимыми карбонатами и основными сульфатами магния и кальция, заметно уменьшает скорость растворения гранул KCl в воде, что проявляется в увеличении индукционного периода их растворения. Так, если индукционный период растворения исходных флотационных гранул составляет 6 с, то после кондиционирования их исследованными неорганическими модификаторами он увеличился до 20–26 с. Аналогичная картина наблюдается и для гранул галургического хлорида калия. Следует отметить, что модифицирование исследованными неорганическими солями позволяет более эффективно защищать гранулы хлорида калия при хранении их при повышенных температурах и высокой относительной влажности воздуха. Это обусловлено частичной закупоркой поверхностных пор гранул образовавшимися малорастворимыми карбонатами и основными сульфатами кальция и магния, в результате чего тормозится диффузия молекул воды в объем гранул. Общая пористость модифицированных гранул флотационного хлорида калия снижается до 4,8–5,0 %, против 5,5 % для исходных; галургического – до 2,6–3,0 %, против 3,4 % для исходных. Сравнение действия исследованных модификаторов показывает, что кальцинированная сода приводит к самой высокой степени гидрофобизации поверхности гранул, однако существует опасность ее передозировки и неравномерного распределения, что влечет за собой снижение влагостойкости гранул. Кроме того, следует иметь в виду, что карбонат натрия, как соль сильного основания и слабой кислоты, в водной среде подвержен гидролизу, приводящему к образованию углекислого газа, что отрицательно сказывается на прочности гранул, способствуя их разрушаемости. Сульфат натрия по сравнению с карбонатом натрия оказывает более слабое гидрофобизирующее действие, обеспечивает большее упрочнение гранул и более низкую их разрушаемость, что в итоге при дальнейшем кондиционировании гранул антислеживателем приводит к снижению расхода последнего. Однако избыток или неравномерное распределение сульфата натрия на поверхности частиц KCl не оказывает отрицательного влияния на указанные свойства. Кроме того, он имеет более низкую стоимость по сравнению с кальцинированной содой. При использовании совместных растворов

Т а б л и ц а 3. Влияние неорганических модификаторов при их оптимальных расходах на свойства гранул хлорида калия, содержащего примеси хлоридов кальция и магния

Table 3. The influence of inorganic modifiers at their optimal consumption on the properties of potassium chloride granules containing impurities of calcium and magnesium chlorides

| Модификатор   | Влагопоглощение, % | Статическая прочность, кгс/гранулу | Разрушаемость гранул, % | Слеживаемость, кгс/см <sup>2</sup> | Индукционный период растворения, с | Общая пористость, % |
|---|--------------------|------------------------------------|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------|
| Гранулы флотационного хлорида калия                                     |                    |                                    |                         |                                    |                                    |                     |
| –   | 0,055              | 6,0                                | 1,2                     | 2,2                                | 6                                  | 5,5                 |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 0,040              | 6,8                                | 0,8                     | 1,7                                | 20                                 | 4,9                 |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   | 0,036              | 6,6                                | 0,9                     | 1,9                                | 22                                 | 5,0                 |
| смесь Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 0,038              | 7,0                                | 0,7                     | 1,5                                | 26                                 | 4,8                 |
| Гранулы галургического хлорида калия                                    |                    |                                    |                         |                                    |                                    |                     |
| –   | 0,103              | 4,0                                | 0,9                     | 3,5                                | 3                                  | 3,4                 |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 0,072              | 4,6                                | 0,6                     | 3,2                                | 18                                 | 3,0                 |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   | 0,060              | 4,4                                | 0,7                     | 3,1                                | 16                                 | 2,8                 |
| смесь Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 0,062              | 4,7                                | 0,5                     | 2,9                                | 20                                 | 2,6                 |

сульфата и карбоната натрия недостатки, присущие каждому из модификаторов, нивелируются и создаются наиболее благоприятные условия для сохранности гранул хлорида калия.

Таким образом, установлено, что использование неорганических солей, таких как карбонат натрия, сульфат натрия и их смеси в качестве модификаторов гранул хлорида калия, содержащего примеси хлоридов кальция и магния, позволяет изменить природу его поверхности, уменьшив ее гидрофильность и обеспечивая тем самым повышение влагостойкости, прочности гранул и снижение их пористости, разрушаемости и слеживаемости [7–9].

В качестве неорганических модификаторов могут служить сульфаты биогенных металлов, которые, с одной стороны, обогащают хлорид калия микроэлементами, а с другой – способствуют упрочнению гранул и снижению их слеживаемости (табл. 4, 5). Как видно, обработка гранул KCl водными растворами сульфатов металлов приводит к повышению влагопоглощения. Наиболее интенсивная скорость влагопоглощения характерна для гранул, модифицированных сульфатом цинка. Сульфат меди приводит к относительно небольшому повышению влагопоглощения на фоне исходных гранул. Однако при этом прочность модифицированных гранул в увлажненном состоянии выше прочности исходных гранул. Кроме того, наблюдается значительное снижение слеживаемости модифицированного KCl. Так, в случае сульфата марганца наблюдается снижение слеживаемости гранул на 74 %. Обогащенные микродобавками гранулы через 8 сут выдержки их во влажной атмосфере, поглотив значительное количество влаги, не потеряли способности к сыпучести.

В табл. 5 представлены свойства гранул KCl, облагороженных модифицирующими составами с различным набором микродобавок. Нанесение исследуемых составов на поверхность гранул способствует увеличению поглощения ими влаги из воздуха, но при этом наблюдает-

Т а б л и ц а 4. Влияние сульфатов цинка, марганца и меди (расход по металлу – 3,3 кг/т KCl) на свойства гранулированного флотационного хлорида калия

Table 4. The influence of zinc, manganese and copper sulfates (consumption by the metal – 3.3 kg/t KCl) on the properties of granulated flotation potassium chloride

| Сульфат металла   | Влагопоглощение, г H <sub>2</sub> O/100 г KCl<br>( $W_{\text{воздуха}}=80\%$ и $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) |       |       | Слеживаемость       |     | Прочность единичных гранул, кгс/гранулу |                       |
|-------------------|---|-------|-------|---------------------|-----|---|-----------------------|
|                   | 1 сут   | 4 сут | 8 сут | кгс/см <sup>2</sup> | %   | сухих                                   | 8 сут влагопоглощения |
| –                 | 0,12  | 0,32  | 0,49  | 2,3                 | 100 | 6,7                                     | 2,6                   |
| ZnSO <sub>4</sub> | 0,39  | 0,91  | 1,24  | 1,3                 | 56  | 6,9                                     | 3,3                   |
| MnSO <sub>4</sub> | 0,26  | 0,71  | 1,05  | 0,6                 | 26  | 7,0                                     | 3,5                   |
| CuSO <sub>4</sub> | 0,14  | 0,46  | 0,69  | 0,8                 | 35  | 6,8                                     | 3,1                   |

Т а б л и ц а 5. Влияние различных составов биогенных металлов на свойства гранул флотационного хлорида калия

Table 5. The influence of various compositions of biogenic metals on the properties of granulated flotation potassium chloride

| Компоненты и их содержание в составе, кг/т KCl | Влагопоглощение, г H <sub>2</sub> O/100 г KCl<br>( $W_{\text{воздуха}}=80\%$ и $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) |       | Слеживаемость      |     | Прочность гранул, кгс/гранулу |                       | Разрушаемость по фракциям (мм), мас.% |      |      |
|--|---|-------|--------------------|-----|-------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|------|------|
|  | 1 сут   | 7 сут | кг/см <sup>2</sup> | %   | сухих                         | 7 сут влагопоглощения | +2                                    | –2+1 | –1+0 |
| –  | 0,12  | 0,44  | 2,3                | 100 | 6,7                           | 2,7                   | 94,1                                  | 4,2  | 1,7  |
| Mn – 1,48, Cu – 1,48                           | 0,25  | 0,86  | 0,9                | 39  | 6,7                           | 3,6                   | 99,5                                  | 0,4  | 0,1  |
| Zn – 2,96, Mn – 0,7, Cu – 0,5                  | 0,44  | 1,58  | 1,0                | 43  | 6,9                           | 3,7                   | 98,8                                  | 1,0  | 0,2  |
| Mn – 2,9, Cu – 2,9                             | 0,28  | 0,94  | 0,8                | 35  | 6,8                           | 3,7                   | 99,6                                  | 0,3  | 0,1  |
| Mn – 1,8, Zn – 1,8                             | 0,38  | 1,22  | 0,9                | 39  | 6,8                           | 3,6                   | 99,1                                  | 0,8  | 0,1  |
| Mn – 2,00, Cu – 1,00                           | 0,31  | 1,13  | 0,7                | 30  | 6,8                           | 3,7                   | 99,5                                  | 0,4  | 0,1  |
| Mn – 2,4, Zn – 1,66, Cu – 0,06                 | 0,41  | 1,10  | 0,6                | 26  | 6,8                           | 3,7                   | 99,9                                  | 0    | 0,1  |

ся меньшее снижение прочности, слеживаемости и разрушаемости модифицированных гранул в увлажненном состоянии в сравнении с исходными. Так, после разрушения слежавшихся брикетов содержание некондиционной фракции –2 мм составляет для исходных гранул 5,9 % (4,2 % фр. –2+1 мм и 1,7 % фр. –1 мм), в то же время для гранул, обогащенных микродобавками, содержание фр. –2 мм снижается в среднем до ~ 0,5 %, в которой пылевидная фракция (–1 мм) составляет всего 0,1–0,2 %. По всей видимости, сульфаты металлов, склонные к образованию кристаллогидратов, адсорбируясь на поверхности гранул КСl, поглощают и удерживают влагу, препятствуя диффузии ее вглубь гранулы. Этим определяется повышенная гигроскопичность, а также более высокая прочность и более низкая разрушаемость гранул, обогащенных микродобавками. Снижение слеживаемости гранул, модифицированных сульфатами, обусловлено тем, что сульфаты металлов блокируют активные центры поверхности гранул. Кроме того, сульфаты металлов образуют на поверхности водно-солевые комплексы, достаточно крупные и в связи с этим малоподвижные. Указанные причины в соответствии с диффузионной теорией слеживаемости [2] приводят к снижению слеживаемости гранул КСl, обогащенных микродобавками. Следует отметить, что гранулы с нанесенными на их поверхность солями биогенных металлов, несмотря на то что поглощают из воздуха больше влаги, чем исходные, не теряют способности к сыпучести.

Таким образом, проведенные исследования влияния облагораживания гранул КСl водными растворами сульфатов биогенных металлов показали, что нанесение их на поверхность гранул обеспечивает значительное снижение их слеживаемости и разрушаемости при одновременном увеличении влагопоглощения.

**Органические модификаторы.** При хранении во влажной атмосфере и при повышенных температурах модифицирования гранул неорганическими солями недостаточно. Необходима дополнительная их защита с использованием гидрофобных покрытий на основе аполярных соединений и поверхностно-активных веществ (ПАВ), снижающих интенсивность поглощения атмосферной влаги, слеживаемость, разрушаемость и пылимость гранул хлорида калия.

Наиболее эффективными антислеживателями хлорида калия являются высшие алифатические амины и их соли. Однако следует иметь в виду, что в присутствии влаги амины, обладающие ярко выраженными поверхностно-активными свойствами на различных границах раздела фаз (рис. 1), способствуют понижению прочности гранул и повышению их разрушаемости (рис. 2)

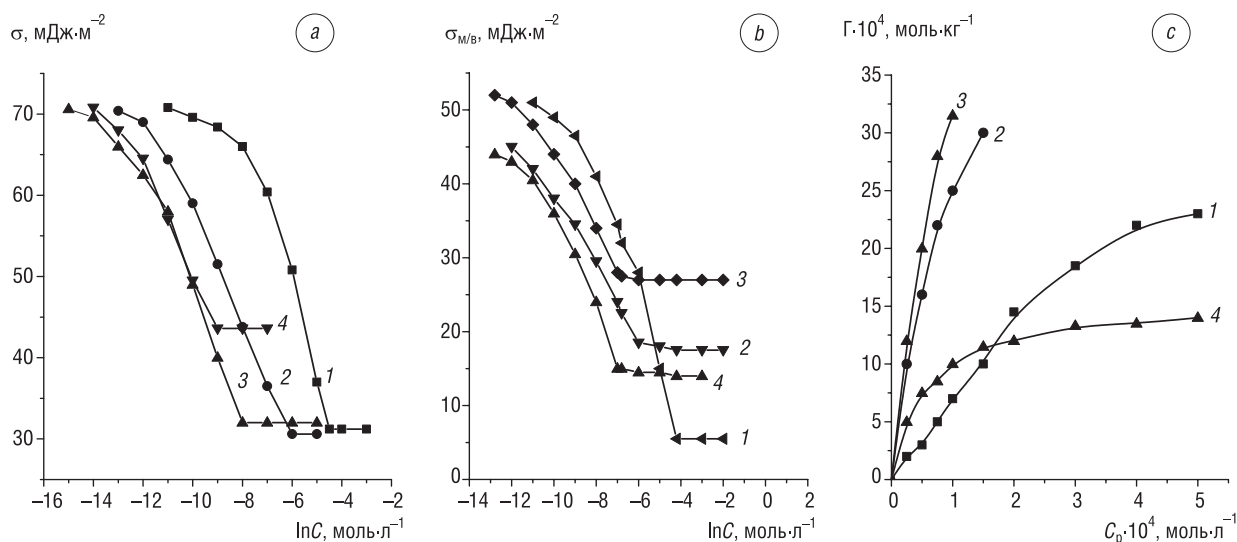


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения (a, b) и адсорбции (c) уксуснокислых аминов на границе раздела их водных растворов с воздухом (a), додеканом (b) и кристаллами КСl: 1 – C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NH<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>COOH, 2 – C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>NH<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>COOH, 3 – C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>NH<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>COOH, 4 – C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>NH<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>COOH

Fig. 1. Isotherms of surface tension (a, b) and adsorption (c) of acetic amines at the interface of their water solutions with air (a), dodecane (b) and KCl crystals: 1 – C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NH<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>COOH, 2 – C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>NH<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>COOH, 3 – C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>NH<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>COOH, 4 – C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>NH<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>COOH

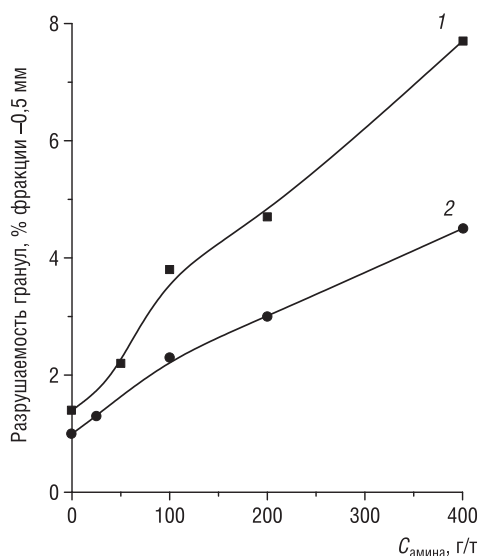


Рис. 2. Влияние расхода амина на разрушаемость гранул флотационного KCl: 1 – исходного, 2 – модифицированного кальцинированной содой (влажность гранул – 0,2 %)

Fig. 2. The influence of amine consumption on the crushability of granules of flotation KCl: 1 – initial, 2 – modified by calcinated soda (granule moisture – 0.2 %)

[10, 11]. В связи с этим в промышленных условиях следует оптимизировать расход поверхностно-активного модификатора-антислеживателя таким образом, чтобы обеспечить достаточное снижение слеживаемости и минимальное разрушение гранул хлорида калия. Проведенными исследованиями установлено, что в качестве гидрофобных покрытий эффективны составы на основе нефтепродуктов отечественного производства и высших алифатических аминов [12–14]. В качестве аполярных соединений используются нефтепродукты отечественного производства ОАО «Нафтан», Мозырский НПЗ: вакуумный газойль (ТУ 38.1011304–90), экстракт нефтяной (ТУ РБ 05778477–25–93). При использовании для обработки гранул KCl аминоруглеродных смесей разрушающее действие аминов снижается (табл. 6). Роль нефтепродукта достаточно многогранна. Во-первых, он является пылеподавителем и тем самым частично обеспечивает снижение слеживаемости продукта. Пылеподавляющее действие, как правило, тесно связано с вязкостью пылеподавателя: чем выше вязкость, тем эффективнее пылеподавление. Во-вторых, нефтепродукт, в котором растворен амин, способствует равномерному распределению и повышению адсорбции антислеживателя по поверхности гранул. Сами нефтепродукты характеризуются слабыми когезионными взаимодействиями, чем и обусловлено их

непрочное закрепление на поверхности гранулята. Жирные амины, закрепляясь на кристаллах хлорида калия за счет сильных химических связей, являются своеобразной подложкой, обеспечивающей более прочное закрепление адсорбционного слоя нефтепродукта и создание прочного и эластичного гидрофобного покрытия. Указанные факторы обеспечивают высокое антислежи-

Т а б л и ц а 6. Влияние модификаторов различной химической природы при их оптимальных расходах на свойства флотационного гранулированного хлорида калия

Table 6. The influence of modifiers of different chemical nature at their optimal consumptions on the properties of granulated flotation potassium chloride

| Модифицирующий состав   | Влагопоглощение ( $W$ , г $\text{H}_2\text{O}/100$ г KCl) и степень гидрофобизации ( $H$ , %) ( $W_{\text{воздуха}}=80\%$ и $T=20^\circ\text{C}$ ) |     |       |     | Прочность гранул, кгс/гранулу |                       | Разрушаемость гранул, мас.% фракции –0,5+0 мм |                     | Слеживаемость ( $W_{\text{гранул}}=3\%$ ) |     |
|---|--|-----|-------|-----|-------------------------------|-----------------------|---|---------------------|---|-----|
|   | 1 сут  |     | 7 сут |     | сухих                         | 7 сут влагопоглощения | $W_{\text{гр}}=0$ усл.                        | $W_{\text{гр}}=0,2$ | кгс/см <sup>2</sup>                       | %   |
|   | $W$  | $H$ | $W$   | $H$ |                               |                       |   |                     |   |     |
| KCl необработанный  | 0,1448   | 0   | 0,600 | 0   | 6,0                           | 3,8                   | 1,6   | 2,2                 | 3,0                                       | 100 |
| Карбонат натрия   | 0,0898   | 38  | 0,402 | 33  | 6,4                           | 4,9                   | 1,1   | 1,8                 | 2,2                                       | 73  |
| Амин  | 0,1303   | 10  | 0,558 | 7   | 6,4                           | 4,0                   | 1,0   | 2,3                 | 2,0                                       | 68  |
| Вакуумный газойль   | 0,1202   | 17  | 0,540 | 10  | 6,5                           | 4,3                   | 0,9   | 1,8                 | 2,3                                       | 76  |
| Амин в смеси с вакуумным газойлем   | 0,0883   | 39  | 0,414 | 31  | 6,7                           | 5,2                   | 0,6   | 2,0                 | 1,3                                       | 43  |
| Амин в смеси с экстрактом нефтяным  | 0,0941   | 35  | 0,438 | 27  | 6,7                           | 5,2                   | 0,6   | 2,0                 | 1,4                                       | 47  |
| Карбонат натрия + смесь амина с вакуумным газойлем  | 0,0492   | 66  | 0,264 | 56  | 6,9                           | 5,6                   | 0,4   | 1,7                 | 0,9                                       | 30  |
| Карбонат натрия + смесь амина с вакуумным газойлем + дополнительная обработка индустриальным маслом | 0,0405   | 72  | 0,270 | 60  | 7,1                           | 5,8                   | 0,2   | 1,3                 | 0,7                                       | 23  |

вающее действие аминоклеводородных смесей. Кроме того, аминоклеводородные смеси защищают поверхность гранул от влагопоглощения. Так, краевой угол смачивания необработанного КСІ равен  $0^\circ\text{C}$ , тогда как при обработке аполярными соединениями он составляет для алифатических –  $66^\circ$ , нафтеновых –  $45^\circ$ , ароматических углеводородов –  $35^\circ$ . Смачиваемость поверхности КСІ в присутствии указанных классов аполярных соединений составляет 0,41, 0,73, 0,82, против 1,0 без обработки. Отсюда степень гидрофобизации хлорида калия для алифатического ряда углеводородов может достигать 59 %, терпенового – 27 % и ароматического – 18 %. В присутствии аминов гидрофобизирующие эффекты вследствие более прочного закрепления углеводородов на поверхности КСІ значительно выше (табл. 6). Дополнительная обработка гранул, модифицированных аминоклеводородной композицией, индустриальными маслами приводит к повышению гидрофобизирующего эффекта, стабилизации его во времени и снижению разрушающего действия аминов (табл. 6).

Для обработки мелкодисперсных форм хлорида калия, обладающих высокой удельной поверхностью, в частности мелкозернистого хлорида калия (1–3-й СОФ), эффективны композиции модификаторов на основе аполярных соединений и ПАВ в виде водных эмульсий [15]. В работе изучен процесс эмульгирования и определены оптимальные условия приготовления эмульсий аполярных соединений, подобран наиболее эффективный режим с позиций приготовления устойчивой эмульсии и исследованы ее действия на модифицируемый объект. Показано, что при соотношении экстракта нефтяного или вакуумного газойля и амина в пределах от 20 : 1 до 5 : 1 эмульсии сохраняют свою однородность (без перемешивания) в интервале температур 50–80 °С. Полученные эмульсии при различных соотношениях компонентов, температурах и удельных расходах использовали для обработки флотационного мелкозернистого КСІ первой СОФ с последующей сушкой его до влажности 0,5 %, и исследовали его на соответствие требованиям по таким технологическим свойствам, как пылимость, текучесть, слеживаемость и гигроскопичность (табл. 7). Как видно, с увеличением удельного расхода и температуры эмульсий, а также содержания дисперсной фазы в эмульсиях наблюдается снижение пылимости хлорида калия. Следует отметить, что эффективность пылеподавляющего действия эмульсий на основе экстракта нефтяного выше эффективности аналогичных эмульсий на основе вакуумного газойля. С увеличением содержания амина в эмульсиях слеживаемость хлорида калия снижается, что указывает на то, что определяющим компонентом, оказывающим влияние на слеживаемость, является содержание амина в эмульсии. Наиболее приемлемым массовым соотношением вакуумного газойля или экстракта нефтяного к эмульгатору является 10 : 1. При этом соотношении достигается достаточно хороший антислеживающий эффект при относительно низких удельных расходах амина. Применение эмульсий вакуумного газойля или экстракта нефтяного с амином при исследованных соотношениях компонентов, температурах и удельных расходах обеспечивает достаточную текучесть хлорида калия и не вызовет затруднений при погрузочно-разгрузочных работах. Обработка мелкозернистого хлорида калия водными эмульсиями в широком диапазоне массовых соотношений компонентов практически не оказывает влияния на гигроскопичность калийного удобрения. Это связано, вероятно, с тем, что аминоклеводородные коллоидные частицы эмульсий концентрируются в основном на относительно гидрофобных участках поверхности частиц мелкозернистого флотационного КСІ, а гигроскопичность КСІ определяется преимущественно незащищенными гидрофильными участками поверхности частиц.

Таким образом, проведенными исследованиями установлено, что эмульсии экстракта нефтяного с катионным эмульгатором и сам экстракт нефтяной являются эффективными пылеподавителями-антислеживателями мелкозернистого хлорида калия [16]. Эмульсии готовятся путем введения расчетного количества углеводорода в 5%-ный водный раствор солянокислого амина при температуре  $70 \pm 5^\circ\text{C}$  и перемешивания в реактном чане. Массовое соотношение углеводород : эмульгатор равно 10 : 1. Обработка хлорида калия проводится при удельном расходе эмульсии по активным компонентам 800–1000 г/т КСІ и температуре 70–90 °С. Их практическое использование позволило полностью заменить импортный пылеподаватель – полиэтиленгликоль и получить несслеживающиеся и непылящие калийные удобрения на уровне мирового стандарта.

Т а б л и ц а 7. Влияние массового соотношения углеводород:эмульгатор, удельного расхода и температуры эмульсий на свойства мелкозернистого флотационного хлорида калия

Table 7. The influence of mass ratio hydrocarbon: emulsifier, specific consumption and temperature of emulsions on the properties of fine-dispersed flotation potassium chloride

| Соотношение компонентов нефтепродукт / амин | Удельный расход эмульсии, г/т КСl | Температура эмульсии, °С | Слеживаемость КСl, кг/см <sup>2</sup> | Текучесть КСl, с | Пылимость КСl, г/т | Влагопоглощение, г Н <sub>2</sub> O/100 г КСl |       |       |
|---|-----------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|------------------|--------------------|---|-------|-------|
|   |                                   |                          |                                       |                  |                    | 1 сут   | 3 сут | 7 сут |
| Вакуумный газойль + амин Флотигам           |                                   |                          |                                       |                  |                    |   |       |       |
| –   | –                                 | –                        | 2,7                                   | 4,8              | 1320               | 0,269   | 0,439 | 0,815 |
| 5:1   | 800                               | 60                       | 0                                     | 5,1              | 680                | 0,262   | 0,430 | 0,812 |
| 10:1  | 800                               | 60                       | 0,7                                   | 5,2              | 650                | 0,263   | 0,430 | 0,813 |
| 20:1  | 800                               | 60                       | 1,3                                   | 5,1              | 590                | 0,265   | 0,434 | 0,815 |
| 5:1   | 1000                              | 60                       | 0                                     | 5,1              | 370                | –   | –     | –     |
| 10:1  | 1000                              | 60                       | 0,5                                   | 5,3              | 340                | –   | –     | –     |
| 20:1  | 1000                              | 60                       | 1,0                                   | 5,3              | 300                | –   | –     | –     |
| 5:1   | 1000                              | 80                       | 0                                     | 5,3              | 330                | –   | –     | –     |
| 10:1  | 1000                              | 80                       | 0,4                                   | 5,2              | 310                | –   | –     | –     |
| 20:1  | 1000                              | 80                       | 0,9                                   | 5,3              | 290                | –   | –     | –     |
| Экстракт нефтяной + амин Флотигам           |                                   |                          |                                       |                  |                    |   |       |       |
| 5:1   | 800                               | 60                       | 0                                     | 5,3              | 420                | 0,258   | 0,420 | 0,809 |
| 10:1  | 800                               | 60                       | 0,8                                   | 5,3              | 280                | 0,259   | 0,421 | 0,810 |
| 20:1  | 800                               | 60                       | 1,3                                   | 5,4              | 210                | 0,263   | 0,432 | 0,814 |
| 5:1   | 1000                              | 60                       | 0                                     | 5,3              | 160                | –   | –     | –     |
| 10:1  | 1000                              | 60                       | 0,6                                   | 5,4              | 110                | –   | –     | –     |
| 20:1  | 1000                              | 60                       | 1,2                                   | 5,4              | 70                 | –   | –     | –     |
| 5:1   | 1000                              | 80                       | 0                                     | 5,2              | 120                | –   | –     | –     |
| 10:1  | 1000                              | 80                       | 0,4                                   | 5,3              | 100                | –   | –     | –     |
| 20:1  | 1000                              | 80                       | 0,9                                   | 5,3              | 60                 | –   | –     | –     |

**Заключение.** Кондиционирование удобрений на основе хлорида калия с использованием а) неорганических модификаторов, трансформирующих хорошо растворимые гигроскопичные хлориды кальция и магния в нерастворимые и негигроскопичные соединения; б) поверхностно-активных веществ, в частности аминов, благодаря высокому сродству аминной группы к поверхности КСl и взаимодействию углеводородных цепей в адсорбционных слоях, препятствующих сближению поверхностей минералов на расстоянии действия валентных сил и образованию фазовых контактов; в) аполярных соединений, служащих структурно-механическим барьером против когезионного сцепления кристаллов, обеспечивает получение калийных удобрений с улучшенными физико-химическими и механическими свойствами.

На основании проведенных исследований разработаны, внедрены и используются на 1–3-й СОФ ОАО «Беларуськалий» оптимальные реагентные режимы кондиционирования мелкодисперсного и гранулированного хлорида калия модификаторами на основе неорганических солей, жирных аминов и нефтепродуктов, что обеспечило высокую степень защиты удобрения в условиях повышенных температур и влажностей воздуха и привело к импортозамещению реагентов, снижению себестоимости, повышению экспорта и конкурентоспособности калийных удобрений, производимых на ОАО «Беларуськалий».

#### Список использованных источников

1. Пестов, Н.Е. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов / Н.Е. Пестов. – Л.: Изд-во АН СССР, 1947. – 238 с.
2. Кувшинников, И.М. Минеральные удобрения и соли: Свойства и способы улучшения / И.М. Кувшинников. – М.: Химия, 1987. – 256 с.



3. Жданович, И. Б. Метод оценки пористой структуры гранул хлористого калия / И. Б. Жданович, Т. Г. Рудаковская, В. В. Шевчук // ЖПХ. – 2008. – Т. 81, № 10. – С. 1594–1596.
4. Дихтievская, Л. В. Неорганические модификаторы регулирования физико-химических и механических свойств дисперсий калийных удобрений / Л. В. Дихтievская, В. В. Шевчук // ЖПХ. – 2014. – Т. 87, № 9. – С. 1227–1232.
5. Кондиционирование гранул хлорида калия кальцинированной и каустической содой / Л. В. Дихтievская [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 1. – С. 110–114.
6. Влияние модификаторов на гигроскопичность мелкокристаллического хлорида калия / А. Д. Маркин [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2004. – № 4. – С. 114–116.
7. Способ уменьшения слеживаемости хлористого калия, содержащего примеси хлоридов кальция и магния: пат. ВУ 10300 / Н. П. Крутько, В. В. Шевчук, А. Д. Маркин, Л. Ф. Шломина, Л. В. Дихтievская. – Опубл. 28.02.2008.
8. Способ получения гранулированных калийных удобрений: пат. ВУ 5966 / Ф. Ф. Можейко, А. Д. Маркин, И. Б. Жданович, Т. Г. Рудаковская, Л. В. Дихтievская, Л. Ф. Шломина. – Опубл. 30.03.2004.
9. Способ получения гранулированного хлористого калия: патент ВУ 8537 / Н. П. Крутько, В. В. Шевчук, А. Д. Маркин, Л. В. Дихтievская, А. Н. Башура, В. М. Кириенко, М. М. Варава, Н. В. Ганчар. – Опубл. 30.10.2006.
10. Адсорбционное понижение прочности гранул хлорида калия под действием жирных аминов и воды / Н. П. Крутько [и др.] // ЖПХ. – 2005. – Т. 78, № 8. – С. 1237–1241.
11. Поверхностная активность высших алифатических аминов и их влияние на физико-химические свойства гранулированного хлористого калия / Л. В. Дихтievская [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларусі. – 2004. – Т. 48, № 6. – С. 53–56.
12. Способ кондиционирования гранул хлористого калия: пат. ВУ 7861 / Н. П. Крутько, Л. В. Дихтievская, Ф. Ф. Можейко, В. В. Шевчук, А. Д. Маркин, А. Н. Башура, В. М. Кириенко, М. М. Варава, А. С. Горбачев. – Опубл. 28.02.2006.
13. Способ кондиционирования гранул хлористого калия: пат. ВУ 11551 / Н. П. Крутько, А. Д. Маркин, Л. В. Дихтievская, Т. Н. Поткина, В. В. Шевчук, А. Н. Башура, В. М. Кириенко, А. В. Пастухов. – Опубл. 28.02.2009.
14. Дихтievская, Л. В. Разработка технологии получения гранулированных калийных удобрений с улучшенными физико-химическими и механическими свойствами / Л. В. Дихтievская, В. В. Шевчук, Н. П. Крутько // Докл. Нац. акад. наук Беларусі. – 2010. – Т. 54, № 6 – С. 57–61.
15. Шломина, Л. Ф. Кондиционирование мелкозернистого хлорида калия водными эмульсиями на основе нефтепродуктов / Л. Ф. Шломина, Л. В. Дихтievская, В. В. Шевчук // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2011. – № 4. – С. 95–99.
16. Способ пылеподавления хлористого калия: пат. ВУ 8139 / Н. П. Крутько, А. Д. Маркин, В. В. Шевчук, Л. В. Дихтievская, Л. Ф. Шломина, А. Н. Башура, В. М. Кириенко, М. М. Варава, А. С. Горбачев. – Опубл. 30.06.2006.

## References

1. Pestov N. E. *Physico-chemical properties of grain and powdery chemical products*. Leningrad, Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1947. 238 p. (in Russian).
2. Kuvshinnikov I. M. *Mineral fertilizer and salts: Properties and ways of improving*. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 256 p. (in Russian).
3. Zhdanovich I. B., Rudakovskaya T. G., Shevchuk V. V. Method for analysis of the porous structure of potassium chloride grains. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, vol. 81, no. 10, pp. 1722–1724. <https://doi.org/10.1134/s1070427208100030>
4. Dikhtievskaya L. V., Shevchuk V. V. Inorganic modifiers for regulation of physico-chemical and mechanical properties of potassium fertilizer dispersions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, no. 9, pp. 1223–1228. <https://doi.org/10.1134/s1070427214090055>
5. Dikhtievskaya L. V., Markin A. D., Shlomina L. F., Ivanyutin A. G., Mironenko I. N., Shevchuk V. V. The conditioning of potassium chloride granules by calcinated and caustic soda. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2008, no. 1, pp. 110–114 (in Russian).
6. Markin A. D., Dikhtievskaya L. V., Shlomina L. F., Zhdanovich I. B., Mozheiko F. F. Influence of modifiers on hygroscopicity of the fine-crystalline potassium chloride. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2004, no. 4, pp. 114–116 (in Russian).
7. Krutko N. P., Shevchuk V. V., Markin A. D., Shlomina L. F., Dikhtievskaya L. V. *The way of reducing potassium chloride caking*. Patent Republic of Belarus no. 10300, 2008 (in Russian).
8. Mozheiko F. F., Markin A. D., Zhdanovich I. B., Rudakovskaya T. G., Dikhtievskaya L. V., Shlomina L. F. *The way of obtaining granulated potassium fertilizer*. Patent Republic of Belarus no. 5966, 2004 (in Russian).
9. Krutko N. P., Shevchuk V. V., Markin A. D., Dikhtievskaya L. V., Bashura A. N., Kirienko V. M., Varava M. M., Ganchar N. V. *The way of obtaining granulated potassium fertilizer*. Patent Republic of Belarus no. 8537, 2006 (in Russian).
10. Krutko N. P., Dikhtievskaya L. V., Markin A. D., Shevchuk V. V., Gorbachev A. S., Varava M. M., Kirienko V. M. Adsorption reducing in strength of potassium chloride granules under action of fatty amines and water. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2005, vol. 78, no. 8, pp. 1213–1217. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0485-7>
11. Dikhtievskaya L. V., Markin A. D., Shevchuk V. V., Krutko N. P. Surface activity of higher aliphatic amines and their influence on the physico-chemical properties of potassium chloride grains. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2004, vol. 48, no. 6, pp. 53–56 (in Russian).

12. Krutko N. P., Dikhtievskaya L. V., Mozheiko F. F., Shevchuk V. V., Markin A. D., Bashura A. N., Kirienko V. M., Varava M. M., Gorbachev A. S. *The way of conditioning of potassium chloride granules*. Patent Republic of Belarus no. 7861, 2006 (in Russian).

13. Krutko N. P., Markin A. D., Dikhtievskaya L. V., Potkina T. N., Shevchuk V. V., Bashura A. N., Kirienko V. M., Pastuhov A. V. *The way of conditioning of potassium chloride granules*. Patent Republic of Belarus no. 11551, 2009 (in Russian).

14. Dikhtievskaya L. V., Shevchuk V. V., Krutko N. P. Development of technology for obtaining granulated potassium fertilizers with improved physico-chemical and mechanical properties. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2010, vol. 54, no. 6, pp. 57–61 (in Russian).

15. Shlomina L. F., Dikhtievskaya L. V., Shevchuk V. V. Conditioning of fine-grained potassium chloride by water emulsions based on petroleum products. *Vesti Natsyonal'noi akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2011, no. 4, pp. 95–99 (in Russian).

16. Krutko N. P., Markin A. D., Shevchuk V. V., Dikhtievskaya L. V., Shlomina L. F., Bashura A. N., Kirienko V. M., Varava M. M., Gorbachev A. S. *The way of dust suppression of potassium chloride*. Patent Republic of Belarus no. 8139, 2006 (in Russian).

### Информация об авторах

*Шевчук Вячеслав Владимирович* – член-корреспондент, д-р хим. наук, зав. отделом минеральных удобрений, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

*Диктиевская Людмила Валентиновна* – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dixti@yandex.ru

*Шломина Людмила Федоровна* – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: liudmila.shlomina@rambler.ru

*Крутько Николай Павлович* – академик, д-р хим. наук, зав. отделом композиционных материалов, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

*Маркин Арий Дмитриевич* – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник.

### Information about the authors

*Viacheslau V. Shevchuk* – Corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department of Mineral Fertilizers, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

*Liudmila V. Dikhtievskaya* – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dixti@yandex.ru

*Liudmila F. Shlomina* – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: liudmila.shlomina@rambler.ru

*Nikolay P. Krutko* – Academician, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department of composite materials, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

*Arii D. Markin* – Ph. D. (Engineering), Leading Researcher.

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 661.842.455 : 612.398.[12+133]

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-299-308>

Поступила в редакцию 11.06.2019

Received 11.06.2019

**В. К. Крутько<sup>1</sup>, Р. А. Власов<sup>2</sup>, О. Н. Мусская<sup>1</sup>, И. Е. Глазов<sup>1</sup>, А. И. Кулак<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

<sup>2</sup>*Республиканский госпиталь Департамента финансов и тыла Министерства внутренних дел Республики Беларусь, Минск, Беларусь*

## **ГИБРИДНЫЕ БИОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И КОМПОНЕНТОВ КРОВИ**

**Аннотация.** Разработаны гибридные биоматериалы на основе аморфизированного гидроксиапатита и компонентов крови (фибрин, цитратная плазма) химическим осаждением гидроксиапатита в биополимерной матрице (pH 11; соотношение Ca/P 1,67) и путем смешивания 6–14 мас.% геля гидроксиапатита (pH 7,0–7,2) с биполимерами. Химически осажденный в биополимерных матрицах гидроксиапатит является однофазным либо с примесью трикальцийфосфата до 30 %, преимущественно  $\alpha$ -модификации в фибриновой матрице и  $\beta$ -модификации в цитратной плазме. Взаимодействие геля гидроксиапатита с фибрином приводит к значительной аморфизации гидроксиапатита и повышению его биорезорбируемости. Выдерживание композитов с гидроксиапатитом, полученным химическим осаждением, в модельном растворе Simulated Body Fluid в течение 75 сут приводит к их частичной резорбции и одновременному нарастанию биомиметического апатита, с большим его приростом по массе на композитах с фибрином. Гибридные биоматериалы на основе фибрина, полученного из крови пациента, и геля гидроксиапатита показали положительный результат при имплантации, позволяя сформировать адекватную конфигурацию дефекта, расширяя возможности ЛОР-хирургии.

**Ключевые слова:** аморфизированный гидроксиапатит, биополимер, фибрин, цитратная плазма, гибридные биоматериалы

**Для цитирования.** Гибридные биоматериалы на основе гидроксиапатита и компонентов крови / В. К. Крутько [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 299–308. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-299-308>

**V. K. Krut'ko<sup>1</sup>, R. A. Vlasov<sup>2</sup>, O. N. Musskaya<sup>1</sup>, I. E. Glazov<sup>1</sup>, A. I. Kulak<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

<sup>2</sup>*Republican Hospital of Department of Finance and Logistics of the Ministry of Internal Affairs of Republic of Belarus, Minsk, Belarus*

## **HYBRID BIOMATERIALS BASED ON HYDROXYAPATITE AND BLOOD COMPONENTS**

**Abstract.** Hybrid biomaterials based on amorphous hydroxyapatite and blood components (fibrin, citrate plasma) were developed by chemical precipitation of hydroxyapatite in a biopolymer matrix (pH 11; Ca/P ratio 1.67) and by mixing 6–14 wt.% of hydroxyapatite gel (pH 7.0–7.2) with bipoymers. Chemically precipitated hydroxyapatite in biopolymer matrices is single phase or contains ticalcium phosphate impurity up to 30 %, mainly  $\alpha$ -modification in fibrin matrix and  $\beta$ -modification in citrate plasma. The interaction of hydroxyapatite gel into the fibrin leads to significant amorphization of hydroxyapatite and an increase in its bioresorbability. Holding the composites with hydroxyapatite obtained by chemical precipitation in the Simulated Body Fluid model solution for 75 days leads to their partial resorption and simultaneous increase of biomimetic apatite, with its greater weight gain on composites with a fibrin. Hybrid biomaterials based on a fibrin obtained from the patient's blood and hydroxyapatite gel showed positive result during implantation, allowing to form an adequate configuration of the defect, expanding the possibilities of ENT surgery.

**Keywords:** amorphized hydroxyapatite, biopolymer, fibrin, citrated plasma, hybrid biomaterials

**For citation.** Krut'ko V. K., Vlasov R. A., Musskaya O. N., Glazov I. E., Kulak A. I. Hybrid biomaterials based on hydroxyapatite and blood components. *Vesti Natsyynal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 299–308 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-299-308>

**Введение.** Остеопластические материалы, применяемые для лечения костных дефектов и повреждений, в зависимости от их влияния на процесс регенерации костной ткани разделяют на остеокондуктивные – матриксы для остеосинтеза и остеоиндуктивные – инициаторы остеогенеза. В качестве остеокондуктивных материалов используют имплантаты естественного происхождения и синтетические, биоактивные либо биоинертные и биотолерантные. Применение

костных аутотрансплантатов позволяет достичь хороших результатов, но является затруднительным при необходимости закрытия обширных костных дефектов. Для восстановления больших дефектов кости используют искусственные биоматериалы на основе костной стружки пациента в смеси с гидроксипатитом (ГА), деминерализованный костный матрикс, коллагеновые губки, кальцийфосфатную керамику в виде трехмерных конструкций, гранул [1–6], пористых матриксов из резорбируемых остеокондуктивных фосфатов кальция [7–9].

Однофазные биоматериалы в ряде случаев не позволяют обеспечить в полной мере функции поврежденных костей, поэтому существует потребность в создании многофазных биоматериалов со структурой и составом, имитирующим костную ткань. Перспективным направлением в создании таких материалов является комбинирование фосфатов кальция (в первую очередь ГА – основного неорганического компонента кости) с биополимерами [1–3, 10]. Примером такого гибридного биоматериала является фибриновый клей с инкорпорированными частицами пористых гранул ГА [11, 12], имплантация которого приводит к формированию губчатой и компактной кости с твердостью, сопоставимой с аналогичными показателями нативной кости [13–15]. Наряду с фибриновым клеем в качестве биополимерной матрицы гибридных материалов могут применяться и другие компоненты крови, в частности плазма крови, обогащенная факторами роста [16, 17].

Разработка новых способов формирования гибридных биоматериалов на основе фибрина и его аналогов с инкорпорированными наночастицами ГА является актуальной задачей при создании композиционных материалов для регенерации костной ткани. Фибриновая матрица, полученная строго из собственной крови пациента, содержит большое количество факторов роста и является иммунобезопасной. В гибридных биоматериалах фибрин, являясь природным биоактивным полимером, будет стимулировать ангиогенез и пролиферацию клеток, а ГА обеспечит остеокондуктивность, необходимую для ускоренной регенерации костной ткани. До настоящего времени широкое внедрение в медицинскую практику биоматериалов на основе фибрина (его аналогов) и фосфатов кальция сдерживается рядом нерешенных проблем, касающихся способов формирования таких композиций, оптимизации их состава и структуры.

Цель работы – разработка и исследование гибридных материалов, состоящих из биополимерной матрицы (фибрин, цитратная плазма) и бионеорганической составляющей в виде аморфизированного ГА и других фосфатов кальция. Бионеорганическую составляющую непосредственно формировали внутри биополимерной матрицы путем химического взаимодействия ионов кальция с фосфат-ионами при контролируемом значении pH либо вводили в форме геля ГА. Полученные гибридные биоматериалы апробированы в виде пластичной массы и пленок для устранения дефектов различной сложности и деформаций наружного носа при ЛОР-операциях.

**Экспериментальная часть.** Фибрин получали многократным встряхиванием 20 мл крови в течение 15 мин с последующим отделением и отмыванием фибринового сгустка холодной проточной водой. Цитратную плазму выделяли в виде верхней фракции после центрифугирования при 3000 об/мин в течение 15 мин 20 мл крови с добавлением 3,5%-ного раствора цитрата натрия. Синтез фосфатов кальция в биополимерной матрице фибрина либо цитратной плазмы проводили взаимодействием растворов 1,23–1,30 М  $\text{CaCl}_2$  и 0,30 М  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  при pH 11, стехиометрическом соотношении Ca/P 1,67 (соответствует ГА) и комнатной температуре. Композиты промывали дистиллированной водой до достижения pH 7 и высушивали на воздухе при 60 °C до постоянной массы. Контроль качества отмывания композитов проводили с помощью pH-метра HI 221 (HANNA, Венгрия). Точную концентрацию раствора  $\text{CaCl}_2$  определяли титриметрически с использованием трилона Б и индикатора эрихром черный Т. Биоактивность композитов оценивали при их выдерживании в модельном растворе Simulated Body Fluid (SBF) при pH 7,3 [18]. Образцы композитов массой 150 мг выдерживали в 50 мл SBF в течение 75 сут, определяли изменение величины pH и их массы.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ADVANCE D8 (Bruker, Германия) при  $\text{CuK}\alpha = 1,5405 \text{ \AA}$ . Инфракрасные спектры получали на ИК-Фурье спектрометре Tensor-27 (Bruker, Германия) в диапазоне 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  с использованием таблеток KBr. Термический анализ проводили на совмещенном термическом анализаторе STA 409 PC LUXX (NETZSCH, Германия) на воздухе при скорости нагревания 10 °C/мин; масса навески 40–50 мг. Для сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) применяли электронный микроскоп LEO 1420 (Carl Zeiss, Германия), поверхность образцов напыляли золотом на установке K550X (Emitech, Англия).

Образцы композитов для медико-биологических испытаний получали на основе геля ГА, содержащего 9–14 мас.% биоактивного ГА, синтезированного по разработанной нами методике [4, 5], и крови пациента. Стерильный гель ГА в виде изделия медицинского назначения «Гель гидроксиапатита» производится на заводе РУП «Белмедпрепараты» (ТУ ВУ 100 049 731.090-2006). Исследование гибридного материала фибрин/гель ГА проведено в оториноларингологическом отделении ГУ «Республиканский госпиталь МВД РБ» с участием 43 пациентов, из них 22 пациента при септопластике и 21 пациент при ринопластике. Пациенты были с заведомо большим риском послеоперационных перфораций носовой перегородки. Композит готовился непосредственно при операции в стерильных условиях путем смешивания фибринового сгустка пациента (около 1 мл) с гелем ГА при объемном соотношении 1 : 1. Композит интраоперационно укладывался в область гребня носовой перегородки или на спинку носа при ринопластике [19, 20].

**Результаты и их обсуждение.** Композиты с ГА, химически осажденным в матрице фибрина либо цитратной плазмы. При взаимодействии ионов кальция с фосфат-ионами и поддержании щелочной среды (рН 11) в биополимерных матрицах осаждается аморфизированный ГА, характеризующийся широкими линиями на дифрактограммах в области основных углов  $2\theta$  при 30,8–34,5°, с размером кристаллитов 12–15 нм (рис. 1, а). После высушивания композитов входящий в их состав ГА  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  и сопутствующая примесь трикальцийфосфата (ТКФ)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  имеют идентичные дифрактограммы [4, 5]. Поэтому для идентификации фосфатов кальция образцы композитов термообработывали на воздухе при 800 °С в течение 5 ч. После термообработки полностью выгорала биополимерная матрица, а ГА и примесь ТКФ переходили в кристаллическое состояние (рис. 1, а). Причем в фибриновой матрице формировалась преимущественно модификация  $\alpha$ -ТКФ, а в цитратной плазме –  $\beta$ -ТКФ (рис. 1, а). Следовательно, кальцийфосфатный состав композитов определяется не только условиями осаждения, но и природой биополимера.

ИК-спектры композитов после высушивания (рис. 1, б) содержат полосы, характерные для ГА – колебания связи О–Н при 3570  $\text{cm}^{-1}$ , интенсивная полоса связи Р–О при 1040  $\text{cm}^{-1}$ , колебаний тетраэдров  $\text{PO}_4$  при 600 и 560  $\text{cm}^{-1}$ . Широкая полоса при 3500–3000  $\text{cm}^{-1}$  свидетельствует о наличии кристаллизационной воды и системы водородных связей, которая накладывается на полосы колебаний О–Н, С–Н и N–H групп фибрина и цитратной плазмы. Исчезновение этой полосы происходит после термообработки композитов при 800 °С вследствие удаления воды и выгорания биополимера (рис. 1, б). При этом снижается интенсивность полосы колебания связи Р–О и выравниваются по интенсивности полосы колебаний тетраэдров  $\text{PO}_4$ , что свидетельствует об образовании ТКФ (рис. 1, б, кривые 2, 3). Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают установленный методом рентгенофазового анализа факт преимущественного образования  $\alpha$ -ТКФ в матрице фибрина и  $\beta$ -ТКФ в цитратной плазме.

По данным термического анализа прогрев в интервале температур 50–170 °С индивидуального ГА и композита фибрин/ГА сопровождается дегидратацией с уменьшением их массы до 4,2 и 5,8 % соответственно (рис. 1, с, кривые 1, 2). Термические эффекты, обусловленные выгоранием фибрина, на термограммах практически не видны, однако, масса композита фибрин/ГА уменьшается постепенно еще на 4,4 % при отжиге до 1000 °С. Такая тенденция может быть связана с гидролизом фибрина в сильно щелочной среде (рН 11 необходим для осаждения ГА) и частичным его удалением при длительной многократной декантации композита. В ходе термической обработки композита цитратная плазма/ГА вначале происходит дегидратация (рис. 1, с, кривые 3), а в диапазоне температур 300–400 °С разложение и выгорание цитратной плазмы при уменьшении массы композита еще на 9 %. Дальнейший отжиг композита цитратная плазма/ГА до 1000 °С приводит к постепенному изменению массы до 4,7 %.

На электронно-микроскопических изображениях матрица фибрина представлена волокнистой структурой (рис. 2, а), а цитратная плазма – однородной пленкой (рис. 2, д), причем у высушенных композитов (ксерогелей) биополимерные матрицы практически не просматриваются. В ксерогеле композита на основе фибрина частицы ГА представлены как крупными конгломератами неправильной формы до 100 мкм, так и более мелкими частицами размером около 1–10 мкм (рис. 2, б). В композите на основе цитратной плазмы преобладают более мелкие частицы ГА размерами от 40 нм до 30 мкм (рис. 2, е). Установлено, что присутствие примеси ТКФ

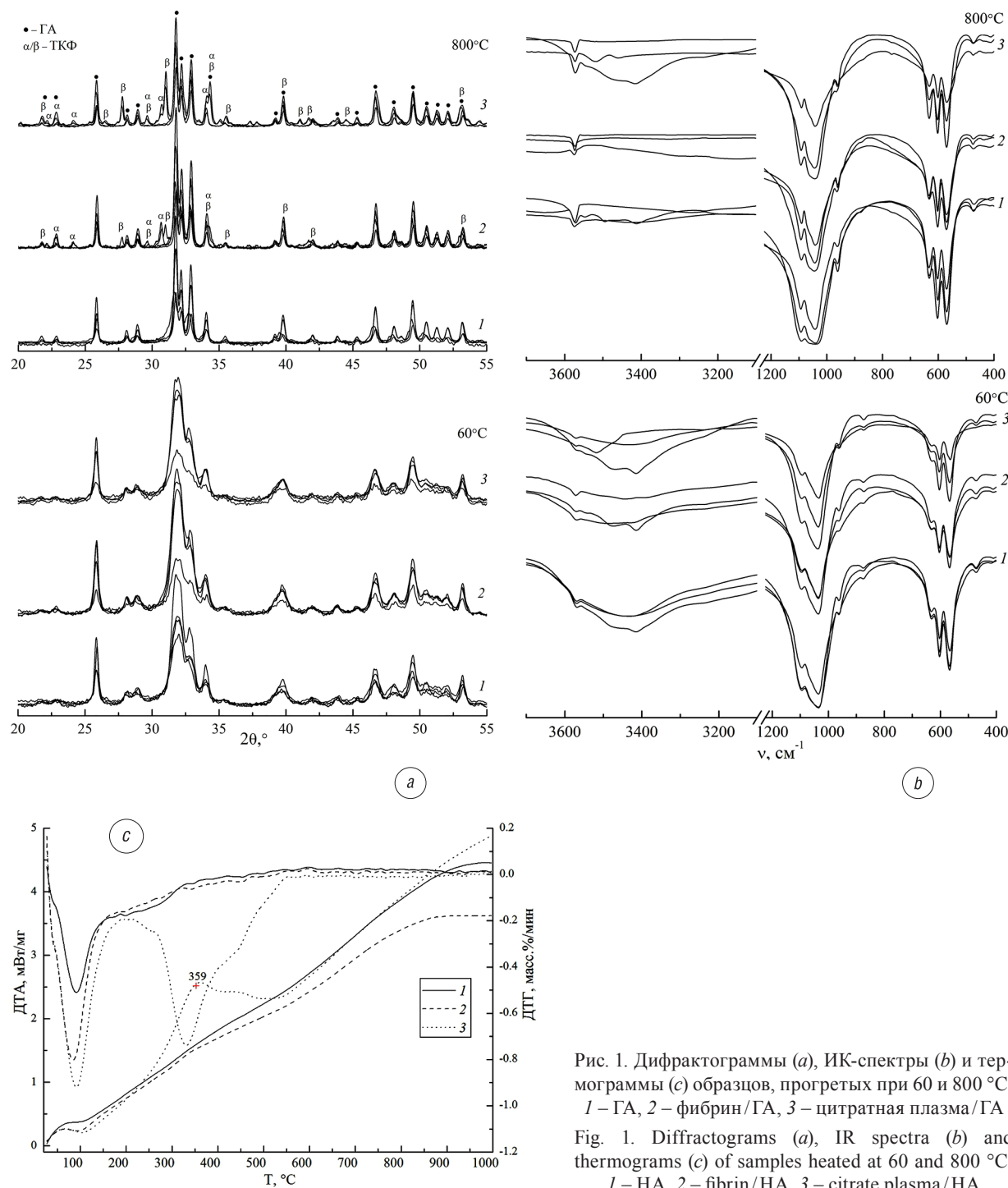


Рис. 1. Дифрактограммы (а), ИК-спектры (b) и термограммы (с) образцов, прогретых при 60 и 800 °С: 1 – ГА, 2 – фибрин/ГА, 3 – цитратная плазма/ГА  
 Fig. 1. Diffractograms (a), IR spectra (b) and thermograms (c) of samples heated at 60 and 800 °С: 1 – HA, 2 – fibrin/HA, 3 – citrate plasma/HA

в таких композитах приводит к разрушению структуры ксерогеля и уменьшению размера крупной фракции частиц от 100 до 20 мкм и мелкой фракции частиц до 0,1 мкм (рис. 2, с, f).

Выдерживание образцов композитов в растворе SBF приводит к изменению их массы вследствие частичного гидролиза как биополимера, так и аморфизированного ГА. С другой стороны, происходит адсорбция ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$  из раствора SBF с образованием слоя биомиметического апатита. В течение первых 30 сут происходит некоторое повышение величины pH раствора с последующей ее стабилизацией на уровне 7,6 в связи с завершением процесса образования биомиметического апатита. Характерно, что композиты на основе фибрина с аморфизированным ГА обладают большей биоактивностью (приростом биомиметического апатита) по сравнению с композитами на основе цитратной плазмы.

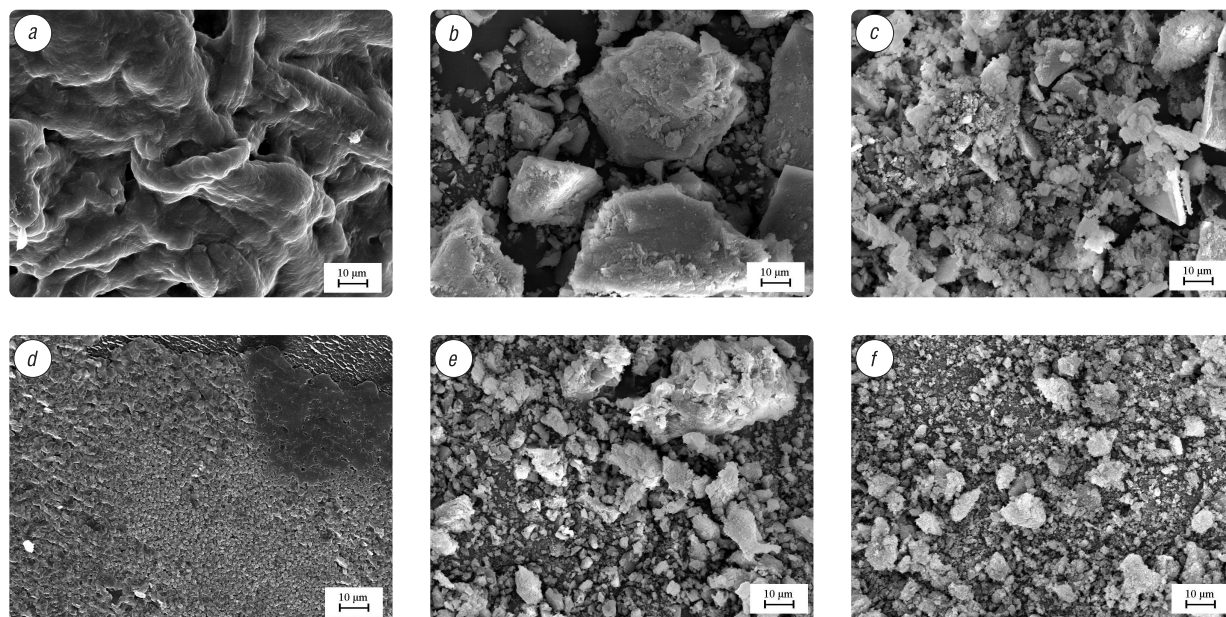


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности фибрина (а), композитов фибрин/ГА (b), фибрин/ГА +  $\alpha$ -ТКФ (c), цитратной плазмы (d), цитратная плазма/ГА (e), цитратная плазма/ГА +  $\beta$ -ТКФ (f)

Fig. 2. SEM images of the surface of fibrin (a), composites of fibrin/HA (b), fibrin/HA +  $\alpha$ -TCP (c), citrate plasma (d), citrate plasma/HA (e), citrate plasma/HA +  $\beta$ -TCP (f)

*Композиты на основе фибрина либо цитратной плазмы и геля ГА.* В отличие от рассмотренных выше гибридных материалов, содержащих кальцийфосфаты, синтезированные непосредственно в среде биополимеров композиты аналогичного состава могут быть получены смешиванием геля ГА с фибрином либо цитратной плазмой. После высушивания смеси геля ГА с фибрином формируется однородный композит, в то время как высушивание смеси геля ГА с цитратной плазмой вызывает расслаивание композита с концентрированием слоя цитратной плазмы на его поверхности.

На дифрактограммах исходных компонентов проявляются основные рефлексы ГА и два аморфных гало фибрина в области углов  $2\theta$  при  $14\text{--}27^\circ$  и  $32\text{--}45^\circ$  (рис. 3, а, дифрактограммы 1 и 5). Композит фибрин/ГА характеризуется меньшей интенсивностью рефлексов, по сравнению с исходным ГА, при этом наблюдается аморфизация ГА, характеризующаяся уширением его рефлексов. Кроме того, сдвигается рефлекс при  $2\theta$   $39,98^\circ$  (рис. 3, а, дифрактограмма 2), что обуславливает взаимодействие наночастиц ГА с фибрином. В композите цитратная плазма / ГА преобладающей фазой является ГА, а рентгеноаморфное гало биополимера выражено слабо (рис. 3, а, дифрактограмма 3). Введение в состав композита фибрин / ГА 1 мл тромбина (8 ед.) приводит к максимальной аморфизации ГА (рис. 3, а, дифрактограмма 4). Значительная степень аморфизации ГА наблюдается на дифрактограммах композитов фибрин / ГА и фибрин+ тромбин / ГА, что может быть связано со взаимодействием компонентов фибрина с наночастицами ГА, приводящим, возможно, к химическому связыванию, а в композитах с цитратной плазмой взаимодействия между частицами ГА и матрицей не происходит.

ИК-спектр исходного ГА после высушивания (рис. 3, b, кривая 1) содержит ряд полос – валентные и деформационные колебания воды при  $3656\text{--}3040$  и  $1640$   $\text{см}^{-1}$ , валентные колебания ОН-группы при  $3650$   $\text{см}^{-1}$  и связи Р–О при  $1130\text{--}1010$   $\text{см}^{-1}$ , деформационные колебания тетраэдров  $\text{PO}_4^{3-}$  при  $670\text{--}540$   $\text{см}^{-1}$ . На ИК-спектре фибрина присутствуют полосы поглощения (рис. 3, b, кривая 5): комплекса железа при  $482$   $\text{см}^{-1}$ , деформационные колебания  $\text{—NH}_2$ -групп при  $624$   $\text{см}^{-1}$  и  $\text{—CH}_2$ -групп, симметричные колебания связи С–О при  $1480\text{--}1430$   $\text{см}^{-1}$ , валентные колебания связи С=О при  $1618$   $\text{см}^{-1}$  и  $\text{NH}_2$ -, N–H-групп при  $3553$ ,  $3478$ ,  $3414$ ,  $3236$   $\text{см}^{-1}$ . Валентные колебания связей С–Н и  $\text{—CH}_2$  в области  $3000\text{--}2800$   $\text{см}^{-1}$  перекрываются с валентными колебаниями связи О–Н. На ИК-спектрах композитов (рис. 3, b, кривые 2–4) исчезает узкая полоса валентных колебаний свободных ОН-групп ГА, искажаются полосы поглощения тетраэдров  $\text{PO}_4^{3-}$  и колебаний О–Н, N–H в области  $2700\text{--}3700$   $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует об их

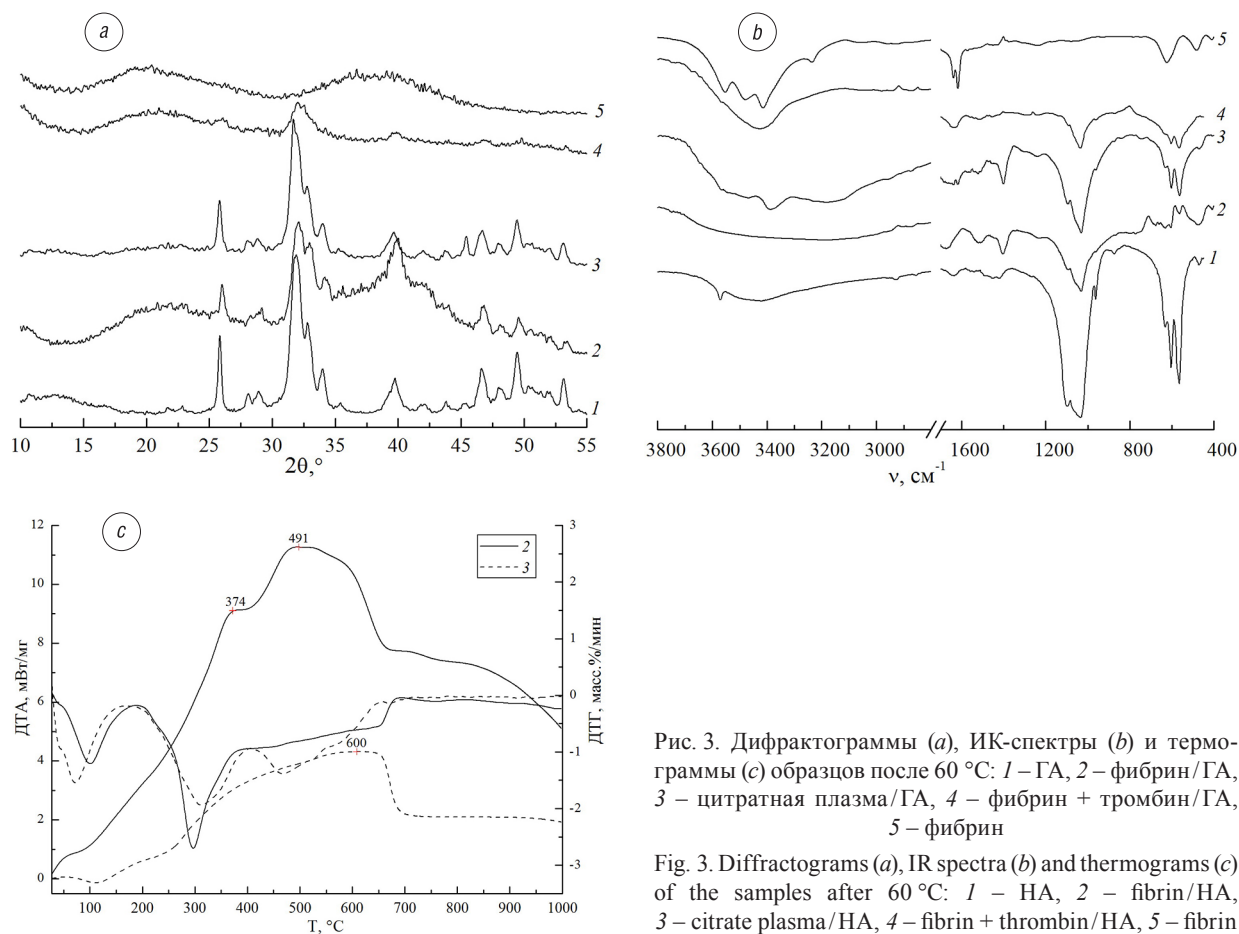


Рис. 3. Дифрактограммы (а), ИК-спектры (b) и термограммы (с) образцов после 60 °С: 1 – ГА, 2 – фибрин/ГА, 3 – цитратная плазма/ГА, 4 – фибрин + тромбин/ГА, 5 – фибрин

Fig. 3. Diffractograms (a), IR spectra (b) and thermograms (c) of the samples after 60 °C: 1 – HA, 2 – fibrin/HA, 3 – citrate plasma/HA, 4 – fibrin + thrombin/HA, 5 – fibrin

аморфизации. У максимально аморфизированного композита на основе фибрина и геля ГА с добавлением тромбина полосы поглощения валентных колебаний связи Р—О и деформационных колебаний тетраэдров  $\text{PO}_4^{3-}$  очень слабо выражены.

Термические превращения композитов на основе фибрина либо цитратной плазмы и геля ГА протекают более интенсивно и в две стадии (рис. 3, с) по сравнению с композитами, содержащими аморфизированный ГА, синтезированный в среде биополимеров. На первой стадии эндотермический эффект при 100 °С сопровождается уменьшением массы на 7–9 % и соответствует удалению связанной воды из ГА. Вторая стадия свидетельствует о выгорании биополимера и сопровождается значительным уменьшением массы вплоть до 50 %. Выгорание фибрина в композите фибрин/ГА сопровождается двумя экзоэффектами при 374 и 491 °С. Стадийность процесса выгорания фибриновой матрицы можно объяснить, более сложным по сравнению с цитратной плазмой, составом фибринового сгустка и возможным влиянием связанных наночастиц ГА. В случае композита цитратная плазма/ГА выгорание матрицы проходит в одну стадию с максимумом при 600 °С.

Наряду с гибридными материалами в виде пластичной массы и пленок значительный интерес представляет фибриновый клей для фиксации имплантатов, получаемый с использованием фибрина, стрептокиназы (коммерческий препарат) и геля ГА. При добавлении 3 мл стрептокиназы в 1 см<sup>3</sup> отмытого фибринового сгустка (рис. 4, а) после перемешивания в течение 15 мин фибрин становится прозрачным и распадается на фрагменты (рис. 4, б). Дальнейшее добавление стрептокиназы приводит к полному растворению фибриновых фрагментов. Пластичный клей фибрин/стрептокиназа/ГА получали из свежесывленного фибрина, который обрабатывали стрептокиназой, промывали проточной холодной водой и добавили 6 мас.% гель ГА до образования гелеобразной консистенции (рис. 4, с). Сэндвич-копозит фибрин/ГА/фибрин получали на основе двух отмытых фибриновых слегка подсушенных пленок, между которых помещали 30 мас.% пасту ГА (рис. 4, д).





Рис. 4. Фибриновый сгусток до (a) и после (b) разрушения стрептокиназой, композит фибрин/стрептокиназа/ГА (c), сэндвич-композит фибрин/ГА/фибрин (d)

Fig. 4. Fibrin clot before (a) and after (b) destruction by streptokinase, fibrin/streptokinase/HA composite (c), fibrin/HA/fibrin sandwich composite (d)

Клей на основе цитратной плазмы получали при добавлении к ней катализатора тромбопластина (коммерческий, выделенный из крови) и геля ГА при соотношении цитратная плазма/катализатор 1 : 2 (рис. 5, a). Для повышения коагулирующей способности клеевого композита использовали катализатор в виде тромбоцитарной смеси с адреналином либо цитратную плазму с гелем ГА нагревали при 40–60 °С до формирования устойчивого студня. Установлен эффект существенного повышения коагулирующей способности клеевого композита в присутствии тромбоцитарной смеси на воздухе при комнатной температуре, так как за 5–10 мин образуется устойчивый студень (рис. 5, b). Выявлено, что необходимо соблюдать порядок соединения компонентов клея: к цитратной плазме добавлять гель ГА, а затем катализатор. Надежная и безопасная технология получения фибринового сгустка оказалась при применении цитратной плазмы с повышенным содержанием тромбоцитов и добавлением адреналина.

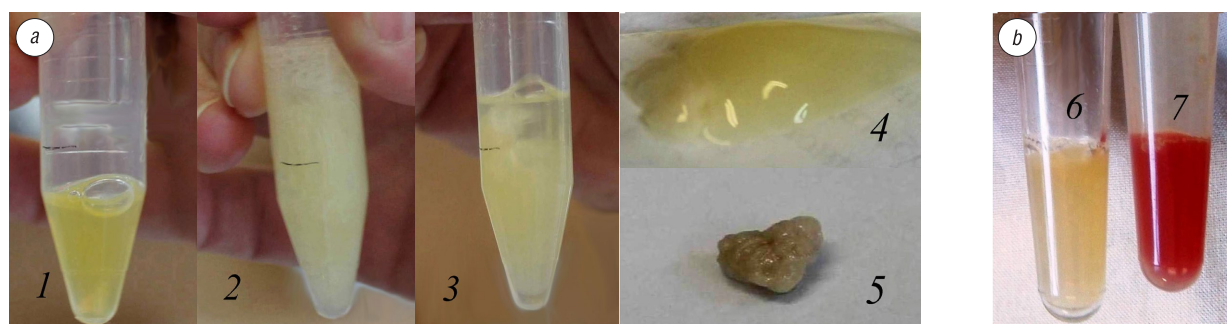


Рис. 5. Схема получения фибринового клея из цитратной плазмы (a) и устойчивый фибриновый клей (b): 1 – цитратная плазма, 2 – цитратная плазма/катализатор 1 : 2, 3 – начало ретракции, 4 – ретракция сгустка, 5 – сгусток, 6 – без тромбоцитов, 7 – с тромбоцитами

Fig. 5. Scheme for obtaining fibrin glue from citrate plasma (a) and stable fibrin glue (b): 1 – citrate plasma, 2 – citrate plasma/catalyst 1 : 2, 3 – start of retraction, 4 – clot retraction, 5 – clot, 6 – without platelets, 7 – with platelets

Введение тромбоцитов в состав гибридного материала способствует повышению скорости коагуляции в 6–15 раз с формированием эластичного материала, клиническое исследование которого показало высокую эффективность без признаков аллергических реакций и послеоперационных осложнений при устранении дефектов перегородки и наружного носа. Такой способ получения гибридного биоматериала позволяет формировать плотный сгусток с инкорпорированными частицами ГА в течение 15–20 мин непосредственно в ходе проведения операции. Фибриновый клей на основе цитратной плазмы с повышенным содержанием тромбоцитов с добавлением адреналина и раствора хлорида кальция использован для фиксации трансплантата. В качестве источника тромбопластина использовалась фибриновая пленка. Композит на основе фибринового сгустка (пленки) и геля ГА использовался при мирингопластике на небольших перфорациях и после травматических перфораций с хорошим результатом (рис. 6). Успешно применен аналогичный композит у пациента при пластике гаймороорального свища; при контрольном осмотре через год рецидива свища не было. Использован двухслойный композит на основе двух фибриновых пленок, между которыми находился гель ГА, при закрытии дефекта передней стенки верхнечелюстной пазухи после эндоскопической микрогайморотомии.

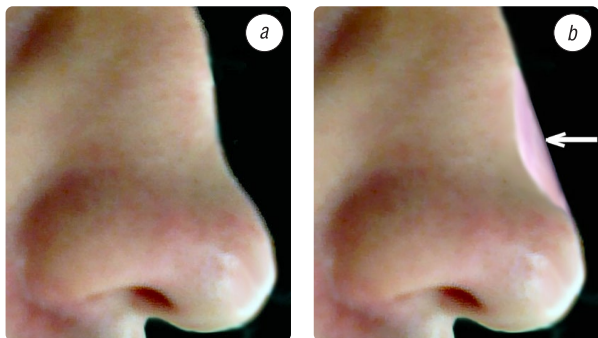


Рис. 6. Контур носа до (а) и после (b) ринопластики композита на основе фибрина и геля ГА

Fig. 6. Nose view before (a) and after (b) rhinoplasty of a composite based on fibrin and HA gel

С использованием композитов на основе фибрина, обогащенного тромбоцитами плазмы крови и геля ГА, было прооперировано 43 пациента, в том числе 22 при септопластике и 11 при ринопластике. В послеоперационном периоде у всех пациентов наблюдалась нормальная температура тела или незначительный субфебрилитет. После риносептопластики носовое дыхание пациентов восстанавливалось на третьи сутки после операции. Признаков воспаления, аллергических реакций после операции не выявлено; осложнений не наблюдалось. Гибридные биоматериалы на основе фибринового сгустка и геля ГА позволяют сформировать адекватную конфигурацию дефекта.

Таким образом, гибридные биоматериалы на основе фибринового сгустка, обогащенного тромбоцитами плазмы крови и ГА, расширяют возможности ЛОР-хирургии. В биоматериале на основе плазмы крови, обогащенной фибрином и тромбоцитами, смешанной с гелем ГА, ионы кальция ускоряют организацию сгустка, что позволяет сформировать адекватную конфигурацию дефекта. За счет сочетания остеоиндуктивных и остеокондуктивных свойств таких гибридных биоматериалов можно достичь увеличения объема и придания определенной формы дефекта за счет образования кости и окружающих тканей *de novo*.

**Выводы.** Получены гибридные материалы, состоящие из биополимерной матрицы (фибрин, цитратная плазма) и аморфизированного ГА, который непосредственно формировали в биополимерной матрице путем химического осаждения либо вводили в форме геля. Кальцийфосфатный состав композитов определяется условиями осаждения и природой биополимера, кроме аморфизированного ГА в фибриновой матрице преимущественно формировалась примесь  $\alpha$ -ТКФ, а в цитратной плазме –  $\beta$ -ТКФ. Присутствие примеси ТКФ в композитах приводило к разрыхлению структуры ксерогеля и уменьшению размера крупной фракции частиц от 100 до 20 мкм и мелкой фракции частиц до 0,1 мкм. Выдерживание композитов в растворе SBF показало, что композиты на основе фибрина обладают большей биоактивностью по сравнению с композитами на основе цитратной плазмы. При введении геля ГА в матрицу фибрина происходит значительная его аморфизация, в отличие от ГА с цитратной плазмой.

Разработан клеевой композит на основе цитратной плазмы, тромбопластина и геля ГА, у которого в присутствии тромбоцитарной смеси при комнатной температуре существенно повышается коагулирующая способность. Успешно проведены клинические исследования гибридного биоматериала на основе фибринового сгустка пациента и геля ГА для устранения дефектов и деформаций перегородки либо наружного носа.

#### Список использованных источников

1. Review. Biodegradable and biocompatible systems based on hydroxyapatite nanoparticles / P. Turon [et al.] // Appl. Sci. – 2017. – Vol. 7, N 60. – P. 2–27. <https://doi.org/10.3390/app7010060>
2. Использование препарата «Гель гидроксиапатита» в медицине / О. Н. Мусская [и др.] // Медицина. – 2015. – № 3. – С. 70–74.
3. Композиционные биоматериалы и покрытия на основе нанокристаллического гидроксиапатита / В. К. Крутько [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 4. – С. 100–105.
4. Influence of the dehydration procedure on the physicochemical properties of nanocrystalline hydroxylapatite xerogel / V. K. Krut'ko [et al.] // Russian J. General Chemistry – 2007. – Vol. 77, N 3. – P. 336–342. <https://doi.org/10.1134/S1070363207030036>
5. Synthesis, identification and determination of impurities in bioactive hydroxyapatite / V. K. Tsuber [et al.] // Pharmaceutical Chemistry J. – 2006. – Vol. 40, N 80. – P. 455–458. <https://doi.org/10.1007/s11094-006-0151-2>
6. Preparation of bioactive mesoporous calcium phosphate granules / O. N. Musskaya [et al.] // Inorganic Materials. – 2018. – Vol. 54, N 2. – P. 117–124. <https://doi.org/10.1134/S0020168518020115>
7. Синтетический гидроксиапатит – основа костнозамещающих биоматериалов / В. К. Крутько [и др.] // София. – 2017. – № 1. – С. 50–57.

8. Krut'ko, V.K. Thermal transformations of composites based on hydroxyapatite and zirconia / V.K. Krut'ko, A.I. Kulak, O.N. Musskaya // *Inorganic Materials*. – 2017. – Vol. 53, N 4. – P. 429–436. <https://doi.org/10.1134/S0020168517040094>
9. Кальцийфосфатная пенокерамика на основе порошковой смеси гидроксиапатит–брушит / В.К. Крутько [и др.] // *Стекло и керамика*. – 2019. – №3. – С. 38–44.
10. Injectable shear-thinning hydrogels for delivering osteogenic and angiogenic cells and growth factors / E. Alarcin [et al.] // *Biomater. Sci.* – 2018. – Vol. 6, N 6. – P. 1604–1615. <https://doi.org/10.1039/c8bm00293b>
11. A review of fibrin and fibrin composites for bone tissue engineering / A. Noori [et al.] // *Intern. J. Nanomed.* – 2017. – Vol. 12. – P. 4937. <https://doi.org/10.2147/IJN.S124671>
12. Bagot d'Arc, M. Micro macroporous biphasic ceramics and fibrin sealant as a mouldable material for bone reconstruction in chronic otitis media surgery. A 15 years experience / M. d'Arc Bagot, G. Daculsi // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* – 2003. – Vol. 14. – P. 229–233. <https://doi.org/10.1023/A:1022828606312>
13. Fibrin glue sealant as an osteoinductive protein in a mouse model / S. Abiraman [et al.] // *Biomaterials*. – 2002. – Vol. 23. – P. 3023–3031. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00064-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00064-9)
14. Nihouannen, D. Micro-architecture of calcium phosphate granules and fibrin glue composites for bone tissue engineering / D. Le. Nihouannen [et al.] // *Biomaterials*. – 2006. – Vol. 27. – P. 2716–2722. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.11.038>
15. Le Guehennec, L. MBCP biphasic calcium phosphate granules and tissucol fibrin sealant in rabbit femoral defects: the effect of fibrin on bone ingrowth / L. Le Guehennec [et al.] // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* – 2005. – Vol. 16, N 1 – P. 29–35. <https://doi.org/10.1007/s10856-005-6443-3>
16. Intini, G. The use of platelet-rich plasma in bone reconstruction therapy / G. Intini // *Biomaterials*. – 2009. – Vol. 30, N. 28. – P. 4956–4966. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.05.055>
17. The impact of plasma rich in growth factors on clinical and biological factors involved in healing processes after third molar extraction / M. Mozzati [et al.] // *Biomed. Mater. Res. A*. – 2010. – Vol. 95, N 3. – P. 741–746.
18. Jalota, S. Effect of carbonate content and buffer type on calcium phosphate formation in SBF solutions / S. Jalota, S.B. Bhaduri, A.C. Tas // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* – 2006. – Vol. 17, N 8. – P. 697–707. <https://doi.org/10.1007/s10856-006-9680-1>
19. Использование композиционных материалов на основе фибрина и гидрогеля гидроксиапатита в риносепто-пластике / Р.А. Власов [и др.] // *Оториноларингология. Восточная Европа*. – 2013. – №3. – С. 29–32.
20. Неспецифическая резистентность эпителиальных клеток к гидроксиапатиту / Р.А. Власов [и др.] // *Оториноларингология. Восточная Европа*. – 2016. – №4. – С. 579–586.

## References

1. Turon P., Del Valle L. J., Alemán C., Puiggali J. Review. Biodegradable and biocompatible systems based on hydroxyapatite nanoparticles. *Applied Sciences*, 2017, vol. 7, no. 60. pp. 2–27. <https://doi.org/10.3390/app7010060>
2. Musskaya O. N., Krut'ko V. K., Shchemelyov A. V., Vlasov R. A. Application of “Hydroxyapatite gel” medication in medicine. *Medicina = Medicine*, 2015, no. 3, pp 70–74 (in Russian).
3. Krut'ko V. K., Kulak A. I., Lesnikovich L. A., Musskaya O. N., Trofimova I. V. Composite biomaterials and coatings based on nanocrystalline hydroxyapatite. *Vesci Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Serya chim. navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical Series*, 2008, no. 4, pp. 100–105 (in Russian).
4. Krut'ko V. K., Kulak A. I., Lesnikovich L. A., Trofimova I. V., Musskaya O. N., Zhavnerko G. K., Paribok I. V. Influence of the dehydration procedure on the physicochemical properties of nanocrystalline hydroxyapatite xerogel. *Russian Journal of General Chemistry*, 2007, vol. 77, no. 3, pp. 336–342. <https://doi.org/10.1134/S1070363207030036>
5. Tsuber V. K., Lesnikovich L. A., Kulak A. I., Trofimova I. V., Petrov P. T., Trukhacheva T. V., Kovalenko Yu. D., Krasil'nikova V. L. Synthesis, identification and determination of impurities in bioactive hydroxyapatite. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2006, vol. 40, no. 80, pp. 455–458. <https://doi.org/10.1007/s11094-006-0151-2>
6. Musskaya O. N., Kulak A. I., Krut'ko V. K., Lesnikovich Yu. A., Kazbanov V. V., Zhitkova N. S. Preparation of bioactive mesoporous calcium phosphate granules. *Inorganic Materials*, 2018, vol. 54, no. 2, pp. 117–124. <https://doi.org/10.1134/S0020168518020115>
7. Krut'ko V. K., Kulak A. I., Musskaya O. N., Lesnikovich Yu. A. Synthetic hydroxyapatite – the basis of bone-substituting biomaterials. *Sofia = Sofia*, 2017, no. 1, pp. 50–57 (in Russian).
8. Krut'ko V. K., Kulak A. I., Musskaya O. N. Thermal transformations of composites based on hydroxyapatite and zirconia. *Inorganic Materials*, 2017, vol. 53, no. 4, pp. 429–436. <https://doi.org/10.1134/S0020168517040094>
9. Krut'ko V. K., Kulak A. I., Musskaya O. N., Safronova T. V., Putlaev V. I. Calcium phosphate foam ceramics based on hydroxyapatite-brushite powder mixture. *Steklo i keramika = Glass and ceramics*, 2019, no. 3, pp. 38–44 (in Russian).
10. Alarcin E., Lee T. Y., Karuthedom S., Mohammadi M., Brennan M. A., Lee D. H., Marrella A., Zhang J., Sylva D., Zhang Y. S., Khademhosseini A., Jang H. L. Injectable shear-thinning hydrogels for delivering osteogenic and angiogenic cells and growth factors. *Biomaterials Science*, 2018, vol. 6, no. 6. pp. 1604–1615. <https://doi.org/10.1039/c8bm00293b>
11. Noori A., Ashrafi S. J., Vaez-Ghaemi R., Hatamian-Zaremi A., Webster T. J. A review of fibrin and fibrin composites for bone tissue engineering. *International journal of nanomedicine*, 2017, vol. 12, pp. 4937–4961. <https://doi.org/10.2147/IJN.S124671>
12. Bagot d'Arc M., Daculsi G. Micro macroporous biphasic ceramics and fibrin sealant as a mouldable material for bone reconstruction in chronic otitis media surgery. A 15 years experience. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2003, vol. 14, pp. 229–233. <https://doi.org/10.1023/A:1022828606312>

13. Abiraman S., Varma H.K., Umashankar P.R., Annie John. Fibrin glue as an osteoinductive protein in a mouse model. *Biomaterials*, 2002, vol. 23, pp. 3023–3031. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00064-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00064-9)
14. Le Nihouannen D., Guehenec L.L., Rouillon T., Pilet P., Bilban M., Layrolle P., Daculsi G. Micro-architecture of calcium phosphate granules and fibrin glue composites for bone tissue engineering. *Biomaterials*, 2006, vol. 27, pp. 2716–2722. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.11.038>
15. Le Guehenec L., Goyenvalle E., Aguado E., Pilet P., Bagot D'Arc M., Bilban M., Spaethe R., Daculsi G. MBCP bi-phasic calcium phosphate granules and tissucol fibrin sealant in rabbit femoral defects: the effect of fibrin on bone ingrowth. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2005, vol. 16, no. 1, pp. 29–35. <https://doi.org/10.1007/s10856-005-6443-3>
16. Intini G. The use of platelet-rich plasma in bone reconstruction therapy. *Biomaterials*, 2009, vol. 30, no. 28, pp. 4956–4966. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.05.055>
17. Mozzati M., Martinasso G., Pol R., Polastri C., Cristiano A., Muzio G., Canuto R. The impact of plasma rich in growth factors on clinical and biological factors involved in healing processes after third molar extraction. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2010, vol. 95, no. 3, pp. 741–746. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.32882>
18. Jalota S., Bhaduri S.B., Tas A. C. Effect of carbonate content and buffer type on calcium phosphate formation in SBF solutions. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2006, vol. 17, no. 8, pp. 697–707. <https://doi.org/10.1007/s10856-006-9680-1>
19. Vlasov R. A., Mel'nik V. F., Merkulova E. P., Krut'ko V. K., Musskaya O. N., Kulak A. I., Lesnikovich L. A., Ulasevich S. A. Application of composite materials on the basis of fibrin and hydrogel of hydroxyapatite for rhinoseptoplasty. *Otorinolaringologija. Vostochnaja Evropa = Otorhinolaryngology. Eastern Europe*, 2013, vol. 12, no. 3, pp. 29–32 (in Russian).
20. Vlasov R. A., Krut'ko V. K., Mel'nik V. F., Kulak A. I., Musskaya O. N., Moskaleva N. V. Non-specific resistance of epithelial cells to hydroxyapatite. *Otorinolaringologija. Vostochnaja Evropa = Otorhinolaryngology. Eastern Europe*, 2016, vol. 6, no. 4, pp. 579–586 (in Russian).

### Информация об авторах

*Крутько Валентина Константиновна* – канд. хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [tsuber@igic.bas-net.by](mailto:tsuber@igic.bas-net.by)

*Власов Роман Алексеевич* – ЛОР-врач, Республиканский госпиталь Департамента финансов и тыла Министерства внутренних дел Республики Беларусь (ул. Золотая горка, 4, 220005, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [rvalekseevich@mail.ru](mailto:rvalekseevich@mail.ru)

*Мусская Ольга Николаевна* – канд. хим. наук, доцент, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [muskaja@igic.bas-net.by](mailto:muskaja@igic.bas-net.by)

*Глазов Илья Евгеньевич* – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [che.glazov@mail.ru](mailto:che.glazov@mail.ru)

*Кулак Анатолий Иосифович* – член-корреспондент, д-р хим. наук, профессор, директор Института общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [kulak@igic.bas-net.by](mailto:kulak@igic.bas-net.by)

### Information about the authors

*Valentina K. Krut'ko* – Ph. D. (Chemistry), Associate professor, Leading researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [tsuber@igic.bas-net.by](mailto:tsuber@igic.bas-net.by)

*Roman A. Vlasov* – ENT specialist, Republican Hospital of Department of Finance and Logistics of the Ministry of Internal Affairs of Republic of Belarus (4, Zolotaya gorka Str, 220005, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [rvalekseevich@mail.ru](mailto:rvalekseevich@mail.ru)

*Olga N. Musskaya* – Ph. D. (Chemistry), Associate professor, Senior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [muskaja@igic.bas-net.by](mailto:muskaja@igic.bas-net.by)

*Ilya E. Glazov* – Junior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [che.glazov@mail.ru](mailto:che.glazov@mail.ru)

*Anatoly I. Kulak* – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director of the Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [kulak@igic.bas-net.by](mailto:kulak@igic.bas-net.by)

ISSN 1561-8331 (Print)  
ISSN 2524-2342 (Online)  
УДК 544.13; 544.722

Поступила в редакцию 11.06.2019  
Received 11.06.2019

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-309-317>

**В. Д. Кошевар, И. П. Кажуро, В. Г. Шкадрцова, А. С. Письменская**

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

## **СМАЧИВАНИЕ ИЗОТРОПНЫХ МИКРОТЕКСТУР, СФОРМИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА И АЛЮМИНИЯ**

**Аннотация.** В работе изучено смачивание поверхностей алюминия и стекла, имеющих неупорядоченную шероховатость, созданную технологически простыми способами: химическим осаждением с одновременной самоорганизацией наночастиц на микровыступах и впадинах, а также нанесением тонких покрытий с применением полимер-дисперсных систем с полимодальным распределением частиц по размерам. Получены супергидрофобные покрытия с краевыми углами смачивания 160–170° и гистерезисом смачивания не более 10° на электрохимически наноструктурированном алюминии, обработанном дисперсией с полимодальным распределением микрочастиц аэросила, наночастиц оксида кремния SiDB и наношхты углерода SHDB («Наносинтал», Беларусь) во фторированном лаке. Установлены закономерности изменения краевого угла смачивания силикатного стекла с нанесенным покрытием этого же лака с малыми добавками, показывающие значительный его рост с увеличением содержания микрочастиц аэросила и снижением концентрации лака. Увеличение содержания SiDB и SHDB существенно не сказывается на краевом угле, зато заметно снижает гистерезис его смачивания, что придает стеклу эффект «лотоса».

**Ключевые слова:** лак, дисперсия, поверхность, текстура, шероховатость, изотропность, супергидрофобность, краевой угол смачивания, гистерезис, смачивание

**Для цитирования.** Смачивание изотропных микротекстур, сформированных на поверхности стекла и алюминия / В. Д. Кошевар [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 309–317. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-309-317>

**V. D. Koshevar, I. P. Kazhuro, V. G. Shkadretsova, A. S. Pismenskaya**

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

## **WETTING OF ISOTROPIC MICROTEXTURES FORMED ON THE SURFACE OF GLASS AND ALUMINIUM**

**Abstract.** The paper studies the wetting of aluminum and glass surfaces with disordered roughness created by technologically simple methods: chemical deposition with simultaneous self-organization of nanoparticles on microprotrusions and valleys, as well as the application of thin coatings using polymer-dispersed systems with polymodal particle size distribution. Super-hydrophobic coatings with an edge wetting angle of 160–170° and a wetting hysteresis of no more than 10° on electrochemically nanostructured aluminum, processed by the dispersion with the polymodal distribution of aerosil microparticles, silicon oxide nanoparticles SiDB and carbon nanocomposite SHDB (Nanosintal, Belarus) in fluorinated varnish. The regularities of changes in the wetting angle of silicate glass with the coating of the same varnish with small additives were established, showing its significant growth with an increase in the content of aerosil microparticles and a decrease in the lacquer concentration. The increase in the content of SiDB and SHDB does not significantly affect the contact angle, but it significantly reduces the hysteresis of its wetting, which gives the glass the effect of “lotus”.

**Keywords:** Varnish, dispersion, surface, texture, roughness, isotropy, superhydrophobic, wetting angle, hysteresis, wetting

**For citation.** Koshevar V. D., Kazhuro I. P., Shkadretsova V. G., Pismenskaya A. S. Wetting of isotropic microtextures formed on the surface of glass and aluminium. *Vesti Natsyonal'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 309–317 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-309-317>

**Введение.** Получению супергидрофобных поверхностей со значением краевого угла смачивания (КУС) более 140° и гистерезиса смачивания менее 10° за последнее десятилетие было посвящено значительное количество статей и обзоров [1–8]. Все предложенные методы можно разделить на две основные группы: а) позволяющие получать супергидрофобные поверхности с неупорядоченным рельефом (изотропные покрытия); б) покрытия, в которых топология поверхности жестко задана (анизотропные покрытия). К первой группе относятся методы осаждения, сублимации, контролируемой полимеризации, роста наностержней и нанотрубок, электрохимические методы и т. п. Во вторую группу входят темплатные и литографические методы, включая способы электронного и реактивного ионного травления [1–4].

Широко используются для получения шероховатых поверхностей различные электрохимические методы, в первую очередь электрохимическое осаждение. В основном эта методика используется для осаждения кластеров металлов или оксидов металлов. Шероховатость получаемой поверхности зависит от времени осаждения и прикладываемого напряжения.

В большинстве публикаций, однако, не все поверхности являются изначально гидрофобными даже после стадии придания им определенной шероховатости и требуют дополнительной химической обработки (химической гидрофобизации). Это усложняет процесс создания супергидрофобных покрытий, делает его многостадийным и часто технологически сложным.

В настоящей работе приведены результаты исследований смачивания поверхностей алюминия и стекла, имеющих неупорядоченную шероховатость, созданную технологически простыми способами, как правило, химическим осаждением с одновременной самоорганизацией наночастиц на микровыступах с созданием иерархической полимодальной структуры.

**Основная часть.** Управление смачиванием твердых тел является одной из важнейших задач в инженерии поверхностей. Если поверхность является гладкой, плоской и химически однородной, то краевой угол на ней определяется уравнением Юнга [9] или химической природой трех фаз: твердой, газообразной и жидкой. Для плоских гладких поверхностей КУС никогда не превышает  $120^\circ$  и они не могут в достаточной степени «отталкивать» от себя воду. Супергидрофобные поверхности не являются гладкими и однородными, поэтому уравнение Юнга для них не выполняется. Для супергидрофобных поверхностей характерны два основных состояния: Венцеля и Касси–Бакстера [10, 11]. При первом из них жидкость проникает в углубления шероховатой поверхности, что сопровождается увеличением площади межфазной границы «жидкость–твердое», энергии межфазной границы и эффективной гидрофобности материала. Ключевым параметром, определяющим супергидрофобность в этом состоянии, является шероховатость поверхности  $r$ , которую можно найти отношением полной площади межфазной границы к проекции ее на горизонтальную плоскость  $\cos \theta_b^* = r \cos \theta$ , где  $r = \frac{S}{S_0}$  – коэффициент шероховатости, равный отношению истинной площади поверхности ( $S$ ) к кажущейся ( $S_0$ ) [10].

Во втором состоянии жидкость [11] контактирует с твердой поверхностью только на вершинах шероховатости с долей контакта «жидкое–твердое»  $\phi_{тв}$ , а полости шероховатой поверхности заполнены газом. Эффективный краевой угол в состоянии Касси  $\theta_k$  определяется при этом следующим соотношением:

$$\cos \theta_k = \phi_{тв} - 1 + \phi_{тв} \cos \theta.$$

Из этого отношения следует, что большого значения эффективного КУС можно достичь только при малых значениях доли контакта на межфазной границе «жидкое–твердое», совмещающая на одной поверхности микротекстуру с неупорядоченной шероховатостью на нанометровом уровне, на что и были направлены исследования в данной работе.

**Смачивание поверхности сплава алюминия с неупорядоченной текстурой.** В качестве исследуемых образцов использовали деформируемый сплав алюминия марки АД-1Н (состав, мас. %: Mg – 0,05, Mn – 0,025, Si – 0,03, Ti – 0,15, Cu – 0,05, Zn – 0,1, Fe – 0,3, Cu – 99,3) в виде прямоугольных пластин размером  $120 \times 150 \times 1$  мм. Пластины для создания необходимого профиля подвергали следующим обработкам: а) предварительная механохимическая подготовка поверхности (обезжиривание, травление в растворе щелочи, грубая и тонкая шлифовка до зеркального блеска, химическая полировка [12]); б) электрохимическое анодирование. Оценка состояния поверхности после таких обработок проводилась с использованием методов оптической микроскопии. Механохимическая подготовка поверхности пластин, как оказалось, обеспечивает формирование равномерной изотропной пористой текстуры (рис. 1).

Морфология формируемой поверхности оценивалась с применением профилографа-профилометра Абрис МП-7 (Россия). На рис. 2, а, б представлены профилограммы пластин алюминия до предварительной подготовки поверхности и после полной ее механохимической обработки. Из данных профилограмм следует, что профиль поверхности стал более равномерным, упорядоченным, значительно уменьшились диаметр и глубина пор алюминия.

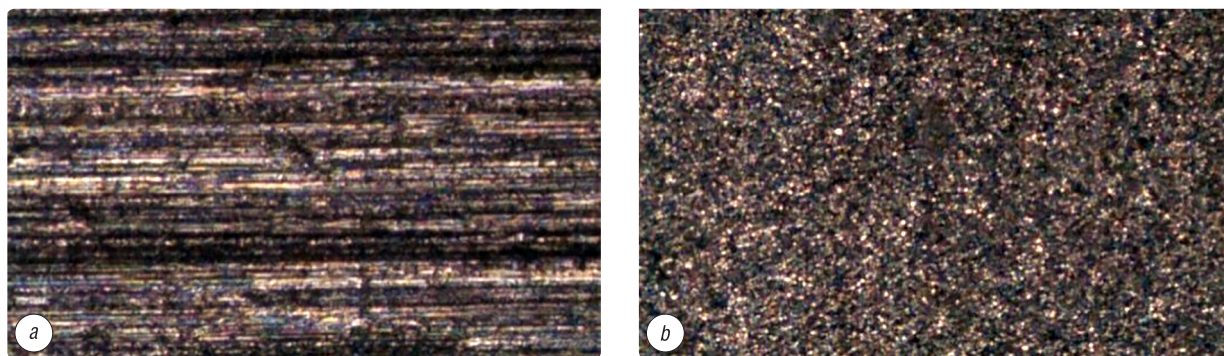


Рис. 1. Микрофотографии поверхности контрольного образца пластины (a) и после полной ее механохимической обработки (b) × 100

Fig. 1. Micrographs of the surface of the control sample of the plate (a) and after its complete mechanical and chemical treatment (b) × 100.

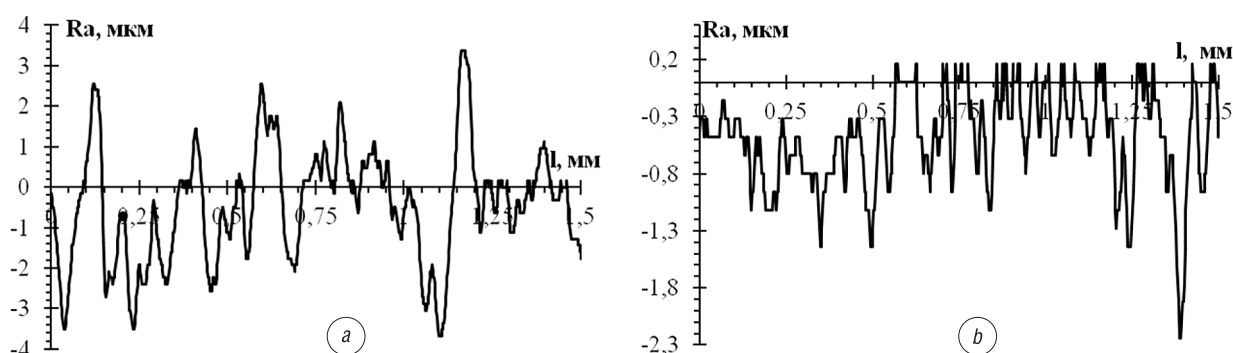


Рис. 2. Профилограммы пластин необработанного алюминия (a) и после последней механохимической обработки (b)

Fig. 2. Profilograms of plates of untreated aluminum (a) and after the last mechanical and chemical treatment (b)

Анализ профилограммы (рис. 2, b) выявил следующие параметры шероховатости поверхности алюминия после механохимической обработки, мкм:  $R_a$  (среднеарифметическое отклонение профиля) – 0,7698,  $R_z$  (высота неровностей профиля) – 4,7112,  $R_{max}$  (максимальное отклонение профиля) – 7,693,  $S_m$  (средний шаг неровностей) – 49,9308.

На рис. 3 приведены микрофотографии капли воды на алюминиевой поверхности (КУС  $36^\circ \pm 2$ ), демонстрирующие существенное изменение ее формы в связи с ростом КУС в результате механохимического воздействия на пластину (КУС =  $117,2^\circ$ ).

Процесс формирования пористого оксида алюминия электрохимическим анодированием осуществляли на электрохимической установке, включающей двухэлектродную электрохимическую ячейку с графитовым катодом, источник постоянного тока марки DC POWER SUPPLY НУЗ 005-3, систему поддержания температуры (термостат 50К-20/0, 05СИ-03); анодом служила предварительно подготовленная пластина на основе сплава алюминия. Анодирование образцов

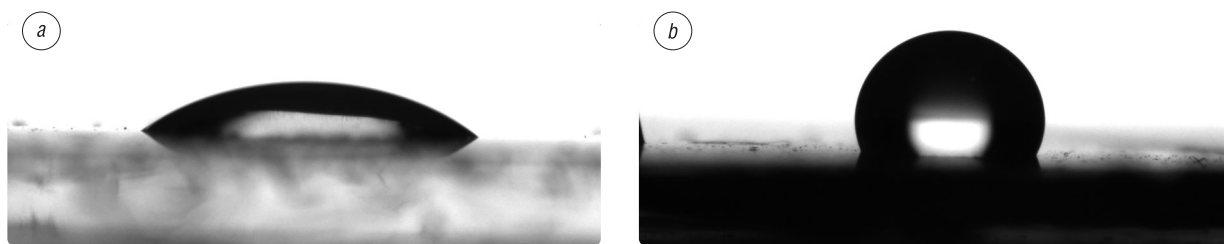


Рис. 3. Микрофотографии капели воды на поверхности необработанной пластины (a) и подвергнутой механохимической обработке (b)

Fig. 3. Micrographs of water droplets on the surface of the untreated plate (a) and a plate subjected to mechanical and chemical treatment (b)

производили в 0,3 молярном растворе щавелевой кислоты при температуре 10–40 °С, напряжении 40–80 В и времени выдержки 5–80 мин.

Изменение морфологии и структуры поверхности указанного выше сплава алюминия в процессе подготовки и анодирования контролировали методами оптической и электронной сканирующей микроскопии (микроскоп JEOL, Япония) и профилометрии (прибор Абрис-ПМ7). Для дополнительной гидрофобизации пластин алюминиевого сплава после их механохимической обработки и анодирования использовали 50%-ную кремнийорганическую водную дисперсию смолы SILICOPHEN P 40W со степенью разбавления от 1 : 1 до 1 : 10 и 55%-ную фторопластовую водную дисперсию. Композиции для химической гидрофобизации наносились на пластины методом полива и сушки их в вертикальном положении. Термообработка для окончательного формирования покрытий производилась при температуре 250 °С в течение 40 мин.

Для определения КУС использовали гониометр KRUSS DSA 25B (Германия) с диапазоном измерения от 1 до 180° ( $\pm 0,1^\circ$ ). Измерения проводили путем нанесения капель дистиллированной воды объемом 7–10 мкл на поверхность подложки. На каждом образце проводилось не менее 5 измерений на разных участках и рассчитывалось среднее арифметическое значение. В качестве смачивающей жидкости использовали дистиллированную воду. В табл. 1 приведены данные по влиянию режима анодирования на КУС пластин алюминия водой, а на рис. 3 микрофотографии капли воды на поверхности пластин.

Как следует из данных табл. 1, изменение параметров выбранного режима диспергирования, вопреки ожиданиям, оказывает слабое влияние на величины КУС. При нанесении на поверхность таких образцов тонкой пленки фторопласта, формируемой с использованием его водной дисперсии концентрацией 15 %, наблюдали существенный рост угла смачивания от 134° для образца алюминия, не подвергавшегося анодированию, до 139° на анодированной пластине при напряжении 50 В, температуре 20 °С и времени выдержки 10 мин. Выявленное различие обусловлено некоторым изменением параметров шероховатости поверхностей сравниваемых образцов и главным образом ростом среднего шага неровностей  $S_m$  (табл. 2).

Т а б л и ц а 1. Влияние условий электрохимического анодирования на краевой угол смачивания пластин водой

Table 1. The influence of electrochemical anodization conditions on the water wetting angle of plates

| Номер образца | Режимы анодирования |                 |             | КУС, град. |
|---------------|---------------------|-----------------|-------------|------------|
|               | напряжение, В       | температура, °С | время, мин. |            |
| 0*            |                     |                 |             | 96,8       |
| 1             | 40                  | 10              | 40          | 93,9       |
| 2             | 50                  | 10              | 5           | 96,0       |
| 3             | 50                  | 10              | 10          | 91,8       |
| 4             | 50                  | 10              | 20          | 92,4       |
| 5             | 50                  | 10              | 80          | 95,4       |
| 6             | 50                  | 20              | 10          | 99,6       |
| 7             | 50                  | 40              | 10          | 96,4       |
| 8             | 80                  | 20              | 3           | 98,7       |

\* Алюминий после механохимической обработки, образец не подвергался электрохимической обработке (анолированию).

Т а б л и ц а 2. Параметры шероховатости алюминиевых пластин

Table 2. Aluminum plate roughness parameters

| Номер образца | $R_a$ , мкм | $R_z$ , мкм | $R_{max}$ , мкм | $S_m$ , мкм | КУС, град. |
|---------------|-------------|-------------|-----------------|-------------|------------|
| 1             | 1,916       | 11,548      | 14,684          | 53,692      | 97         |
| 2             | 1,477       | 8,505       | 9,466           | 84,850      | 134        |
| 3             | 1,855       | 10,215      | 17,425          | 192,652     | 139        |

\* Режим анодирования: напряжение – 50 В, температура – 20 °С, время – 5 мин.

Параметры шероховатости определены на основании анализа профилограмм: пластины алюминия только после механохимической обработки (№ 1) и с нанесенным фторопластовым слоем (№ 2), а также анодированной пластины с нанесенным фторопластовым покрытием (№ 3).

Анализ данных табл. 1, 2 показывает, что однозначной зависимости КУС образцов с нанесенной фторопластовой пленкой от режимов предварительного его анодирования не обнаруживается. Возможно, это объясняется тем, что величина угла смачивания не отражает в полной мере энергетику системы капля–подложка, поскольку капля может находиться в двух основных состояниях: состоянии Касси, когда капля располагается на вершине выступов и имеет высокую латеральную подвижность, и в состоянии Венцеля, когда она внедряется в текстуру подложки и закрепляется в ней. Вместе с тем эти состояния являются мобильными и возможен переход между ними.



На рис. 4 демонстрируется микрофотография пластин алюминиевого сплава после электрохимического анодирования, свидетельствующая о формировании изотропной текстуры с наличием микро- и нановыступов и впадин с примерно одинаковыми размерами.

В следующей серии опытов для повышения значений КУС пластин на основе выбранного сплава алюминия, подвергнутых механохимической обработке и электрохимическому анодированию, были использованы органоразбавляемые дисперсии в растворе полимера с низкой поверхностной энергией, содержащие порошки с микро- и наноразмерными частицами, обеспечивающие формирование текстуры с полимодальным распределением пор. Для этого были использованы 4 состава: 1) раствор фторированного лака (ЛФ 32ЛН) в органических растворителях; 2) дисперсия аэросила марки Н 132 в растворе ЛФ 32ЛН; 3) смесь дисперсий аэросила с добавкой наноксида кремния SiDB, диспергированных в лаке ЛФ 32ЛН; 4) дисперсия аэросила в лаке ЛФ 32ЛН с добавкой SHDB. Добавки в полимерные материалы на основе ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза и диоксида кремния представляют собой дисперсии, стабилизированные амфотерным ПАВ на основе полиамидов в органическом растворителе. Размеры зерен составляют 3–5 нм. Экспериментальные данные по измерению КУС анодированных пластин исследуемого сплава на основе алюминия приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 следует, что при анодировании пластин наиболее заметное влияние на их смачивание оказывают напряжение постоянного тока и температура ванны электролита. После формирования покрытий с применением суспензий аэросила во фторированном лаке (состав №2) образуются покрытия с КУС в диапазоне 162–166° с достаточно высоким гистерезисом смачивания (45–60°). Введение в такой состав нанодобавок повышает КУС до 170° (рис. 5) и существенно снижает гистерезис смачивания до 10°. В последнем случае при малом угле наклона пластины происходит быстрое скатывание капель воды, что свидетельствует о появлении эффекта «лотоса».

Возможной причиной появления эффекта «лотоса» на исследуемых образцах является самоорганизация наночастиц в порах, образующихся микрочастицами аэросила с формированием иерархических структур (рис. 5, b). Еще один важный момент, который требует специальных исследований для его объясне-

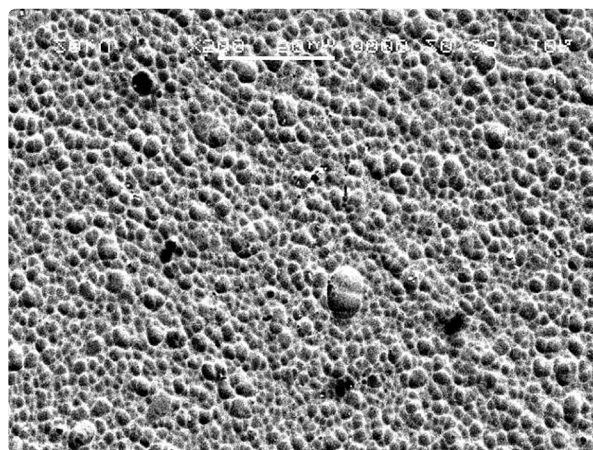


Рис. 4. Микрофотография полученного анодного оксида алюминия с КУС 98°. Режим электрохимического анодирования: напряжение – 80 В, температура – 20 °С, время – 3 мин

Fig. 4. Micrograph of the obtained anodic alumina with KUS 98°. Electrochemical anodizing mode: voltage – 80V, temperature – 20 °C, time – 3 min

**Таблица 3. Зависимость краевых углов смачивания и скатывания водой алюминиевых пластин от условий анодирования и состава химических гидрофобизирующих систем на основе фторированного лака ЛФ 32-ЛН**

**Table 3. Dependence of contact angles of wetting and rolling with water of aluminum plates on the anodizing conditions and composition of chemical water repellent systems based on fluorinated varnish LF 32-LN**

| Режим анодирования:<br>напряжение,<br>В/температура, °С)/вре-<br>мя, мин | Гидрофо-<br>бизирующий<br>состав | Среднее<br>значение<br>краевого угла<br>смачивания,<br>град. | Угол скаты-<br>вания капли,<br>град. |
|--|----------------------------------|--|--------------------------------------|
| 40/40/5  | № 1                              | 93   | 60                                   |
| 40/40/5  | № 2                              | 166  | 45                                   |
| 40/40/5  | № 3                              | 161  | 10                                   |
| 40/40/5  | № 4                              | 164  | 10                                   |
| 40/10/10   | № 1                              | 96   | 45                                   |
| 40/10/10   | № 2                              | 162  | 30                                   |
| 40/10/10   | № 3                              | 168  | 10                                   |
| 40/10/10   | № 4                              | 162  | 10                                   |
| 60/10/5  | № 1                              | 92   | 60                                   |
| 60/10/5  | № 2                              | 160  | 45                                   |
| 60/10/5  | № 3                              | 167  | 10                                   |
| 60/10/5  | № 4                              | 170  | 10                                   |
| 60/20/20   | № 1                              | 96   | 60                                   |
| 60/20/20   | № 2                              | 163  | 45                                   |
| 60/20/20   | № 3                              | 162  | 10                                   |
| 60/20/20   | № 4                              | 166  | 10                                   |
| без анодирования   | № 1                              | 87   | –                                    |
| без анодирования   | № 2                              | 159  | 70                                   |
| без анодирования   | № 3                              | 164  | 10                                   |
| без анодирования   | № 4                              | 168  | 10                                   |

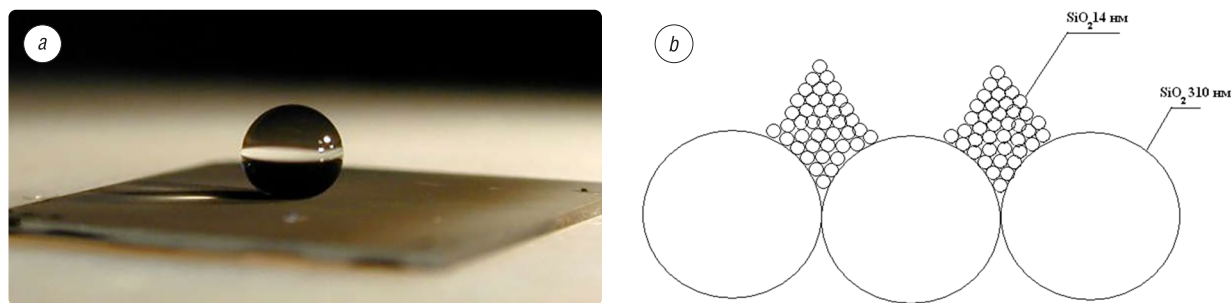


Рис. 5. Капля воды на поверхности алюминиевой пластины с краевым углом смачивания  $170^\circ$  (a) и возможная модель формирования супергидрофобного покрытия при нанесении на поверхность алюминия дисперсии с полимодальным распределением микро- и наночастиц оксида кремния (b)

Fig. 5. A drop of water on the surface of an aluminum plate with a wetting angle of  $170^\circ$  (a) and a possible model of forming a superhydrophobic coating when a dispersion is applied to the aluminum surface with the polymodal distribution of micro and nanosilica particles (b)

ния: слабое влияние на КУС режимов анодирования, несмотря на различающиеся профилограммы текстур поверхностей.

**Формирование и смачивание покрытий с изотропной морфологией на стеклянной поверхности.** В работе использовали пластины из покрывного стекла размером  $26 \times 76 \times 1$  мм, подвергавшиеся тщательному обезжириванию этиловым спиртом. Шероховатость поверхности стекла в одном случае создавалась путем обработки его гелем ортокремниевой кислоты и последующей сушкой при комнатной температуре и термообработкой при  $250^\circ\text{C}$ . Гель получали гидролизом 60 мл тетраэтоксисилана в водно-спиртовой смеси, содержащей 35 мл этилового спирта, 3 мл воды и 0,4 мл концентрированной азотной кислоты. Во втором случае для формирования покрытий с изотропной шероховатостью использовали 15%-ный фторированный лак ЛФ 32ЛН и малые добавки. В качестве последних применяли аэросил марки HDK H13L (WACKER, Германия) с удельной поверхностью 110–140 м<sup>2</sup>/г, модифицированный силаном, 5%-ные дисперсии наноразмерных оксида кремния SiDB и углеродной шихты SHDB («Наносинтал», Беларусь). Добавки вводили в лак при постоянном перемешивании на магнитной мешалке в течение 10–30 мин; покрытия наносили методом дип-коутинга; сушку производили на воздухе при комнатной температуре.

Исследования показали, что формирование покрытий на стеклянных пластинах с использованием различных концентраций водных дисперсий кремнийорганической смолы SILICOPHEN P 40W привело к изменению КУС от  $33^\circ$  для контрольного образца стекла до  $81^\circ$  (при температуре сушки –  $20^\circ\text{C}$ ) и  $94^\circ$  (при термообработке –  $250^\circ\text{C}$ ). Введение в состав растворов кремнийорганической смолы микрочастиц аэросила А-175 и наночастиц синтетического ультрадисперсного алмаза марки

УДА-ВК (ТУ РБ 28619110.001-95) практически не повлияли на КУС. Варьирование режимов диспергирования этих добавок в SILICOPHEN P 40W с целью снижения степени агрегирования наночастиц и более равномерного распределения их в дисперсионной среде также не привели к существенному росту КУС.

Другие результаты были получены при использовании для гидрофобизации стекла водной дисперсии фторопласта, полимера с одной из самых низких поверхностных энергий. Было исследовано влияние концентрации фторопластовой дисперсии и температуры сушки на КУС образующихся на стекле покрытий (табл. 4).

Как следует из данных табл. 4, покрытия, сформированные из водной дисперсии фторопласта при комнатной температуре, являются

Т а б л и ц а 4. Влияние концентрации фторопластовой дисперсии и температуры сушки на краевой угол смачивания сформированного на стекле с ее применением покрытия

Table 4. Effect of fluoroplastic dispersion concentration and drying temperature on the wetting angle of the coating formed on the glass with its application

| Соотношение смола/вода | КУС (градусы) покрытия, сформированного при $20^\circ\text{C}$ в течение 24 ч | КУС (градусы) покрытия, сформированного при $250^\circ\text{C}$ в течение 40 мин |
|------------------------|---|--|
| 1:0                    | 54  | 139  |
| 1:1                    | 48  | 140  |
| 1,2                    | 40  | 143  |
| 1:3                    | 37  | 140  |
| 1:4                    | 29  | 140  |
| 1:5                    | 29  | 140  |
| 1:10                   | 28  | 136  |

гидрофильными ( $\text{КУС} = 54^\circ$ ) и их гидрофильность возрастает со снижением концентрации полимера. Термообработка полученных покрытий при  $250^\circ\text{C}$  делает их ультрагидрофобными ( $\text{КУС} = 140^\circ$ ) при этом концентрация дисперсии, а значит, и толщина покрытия не оказывают какого-либо заметного влияния на КУС. Термообработка также повышает твердость пленочного слоя и его адгезию к стеклу. Значительное повышение КУС, наблюдаемое при покрытии гладкого стекла тонкими пленками из геля коллоидной ортокремниевой кислоты и дисперсии тетрафторэтилена, можно, по-видимому, объяснить эффектом перехода термодинамического состояния Венцеля (впадины шероховатой поверхности заполнены водой) в состояние Касси–Бакстера (вода из впадин вытеснена микропузырьками газа). И тогда в последнем случае резко сокращается поверхность контакта жидкость/твердое.

Из литературных данных [13] известно, что для гидрофобизации изделий целесообразнее применять не водные дисперсии фторированных полимеров, которые содержат эмульгаторы, способные переходить в покрытия, понижая эффективность гидрофобизации, а их растворы. В связи с этим в дальнейшем при исследовании был применен фторопластовый лак ЛФ 32ЛН с малыми микро- и нанодобавками, используемый (см. выше) при гидрофобизации алюминиевых пластин.

Анализ рис. 6 свидетельствует о том, что наибольшее влияние на КУС оказывает концентрация лака ЛФ 32ЛН и содержание в нем аэросила. Так, с увеличением концентрации аэросила от 1 до 2 % КУС возрастает от  $90^\circ$  до  $170^\circ$ , а при увеличении концентрации лака, наоборот, падает, что вызвано, по-видимому, сглаживанием шероховатости поверхности по мере роста толщины лаковой пленки. Увеличение содержания в композиции SHDB оказывает значительно менее заметное влияние на КУС. С другой стороны, если капля воды, помещенная на поверхность стекла, покрытую лаком с добавкой только аэросила и имеющей КУС  $165^\circ$ , не скатывается с нее даже при угле наклона  $90^\circ$ , то при введении даже небольшого содержания SHDB, и особенно SiDB, снижает угол скатывания до 7–10 град.

На рис. 7 приведена текстура супергидрофобных покрытий, имеющих угол смачивания  $170^\circ$  и гистерезис смачивания  $6^\circ$ .

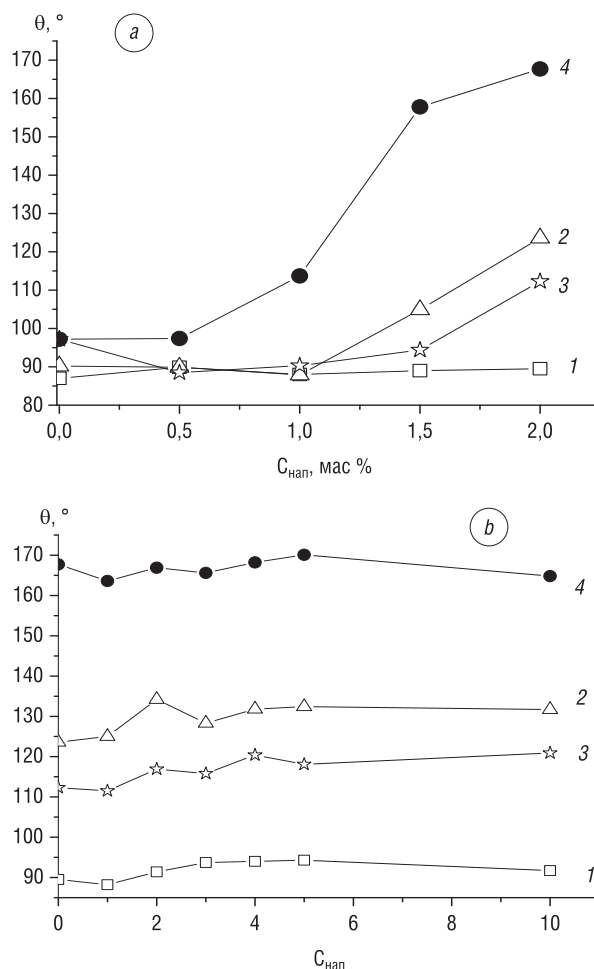


Рис. 6. Зависимость краевого угла смачивания от содержания SiDB (a) и SHDB (b) и концентрации лака, мас. %: 1 – 15; 2 – 7,5; 3 – 5; 4 – 3

Fig. 6. The dependence of the wetting angle on the content of SiDB (a) and SHDB (b) and the concentration of varnish, wt. %: 1 – 15; 2 – 7,5; 3 – 5; 4 – 3

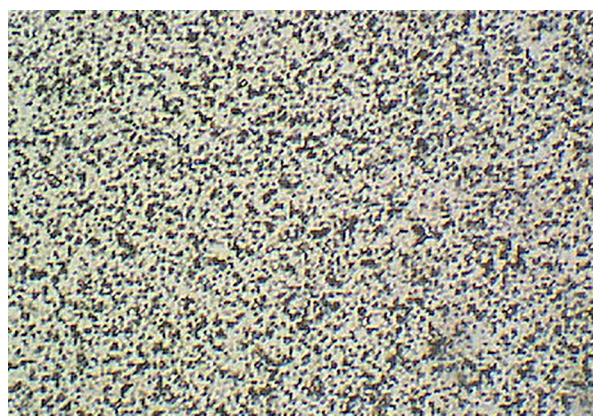


Рис. 7. Микрофотография текстуры стекла, созданной при нанесении на него дисперсии аэросила и с полимодальным распределением частиц по размерам во фторированном лаке

Fig. 7. Micrograph of the glass texture created by applying the dispersion of aerosil and with a polymodal particle size distribution in a fluorinated varnish

Таким образом, смачивание стекол, покрытых тонким слоем дисперсии с полимодальным распределением твердых частиц по размерам в матрице фторированного лака, продемонстрировало приобретение ими супергидрофобных свойств, присущих листу лотоса. При этом создание указанного эффекта было достигнуто в одностадийном процессе, совместившем стадии формирования текстуры поверхности стекла необходимой шероховатости и стадии последующей химической гидрофобизации в одну.

**Выводы.** Получены супергидрофобные покрытия с краевыми углами смачивания 160–170° и гистерезисом смачивания не более 10° на электрохимически наноструктурированном алюминии, обработанном дисперсией с полимодальным распределением микрочастиц аэросила, наночастиц оксида кремния SiDB и наношихты SHDB («Наносинтал», Беларусь) во фторированном лаке. Установлено, что при необходимости химическую гидрофобизацию алюминия можно осуществить и без процессов электрохимического анодирования, используя только механохимическую обработку, но такой процесс трудно контролируемый, а свойство супергидрофобности сохраняется непродолжительное время.

Установлены закономерности изменения краевого угла смачивания силикатного стекла с нанесенным покрытием лака на основе фторированного высокомолекулярного соединения, показывающие значительный его рост с увеличением содержания микрочастиц аэросила и снижением концентрации лака. В то же время увеличение содержания SiDB и SHDB существенно не сказывается на краевом угле, но заметно снижает гистерезис его смачивания, что придает стеклу эффект «лотоса».

Золь-гель методом (нанесением ортокремниевой кислоты, полученной гидролизом тетраэтоксисилана в водно-спиртовой среде), а также с использованием водной дисперсии тетрафторэтилена получены покрытия на гладких стеклянных пластинах с полимодальным распределением частиц по размерам, придающие им ультрагидрофобные свойства (угол смачивания 140–150°). При исследовании таких систем выявлен возможный эффект перехода термодинамического состояния Венцеля (полости шероховатой поверхности заполнены водой) в состояние Касси–Бакстера (вода из полостей вытеснена микропузырьками газа) в результате их кратковременной температурной обработки в диапазоне 200–250 °С.

#### Список использованных источников

1. Tadanaga, K. Formation process of super-water-repellent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating films with high transparency by the sol-gel method / K. Tadanaga, N. Katata, T. Minami // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1997. – Vol. 80, No. 12. – P. 3213–3216. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03253.x>
2. Shirtcliffe, N. G. Intrinsically superhydrophobic organosilica sol-gel foams / N. J. Shirtcliffe, G. McHale, M. I. Newton, C. C. Perry // *Langmuir*. – 2003. – Vol. 19, No. 14. – P. 5626–5631. <https://doi.org/10.1021/la034204f>
3. Baldacchini, T. Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser / T. Baldacchini, J. E. Carey, M. Zhou, E. Mazur // *Langmuir*. – 2006. – Vol. 22, No. 11. – P. 4917–4919. <https://doi.org/10.1021/la053374k>
4. Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane) / J. C. McDonald [et al.] // *Electrophoresis*. – 2000. – Vol. 21, no. 1. – P. 27–40. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1522-2683\(20000101\)21:1<27::aid-elps27>3.3.co;2-3](https://doi.org/10.1002/(sici)1522-2683(20000101)21:1<27::aid-elps27>3.3.co;2-3)
5. Polyelectrolyte multilayer as matrix for electrochemical deposition of gold clusters: Toward super-hydrophobic surface / X. Zhang [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126, No. 10. – P. 3064–3065. <https://doi.org/10.1021/ja0398722>
6. Environmentally stable super water-repellent poly(alkylpyrrole) films / H. Yan [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – Vol. 44, No. 22. – P. 3453–3456. <https://doi.org/10.1002/anie.200500266>
7. Facile method to fabricate a large scale super hydrophobic surface by galvanic cell reaction / F. Shi [et al.] // *Chem. Mater.* – 2006. – № 18(5). P. 1365–1368. <https://doi.org/10.1021/cm052502n>
8. Бойнович, Л. Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л. Б. Бойнович, А. М. Емельяненко // *Успехи химии*. – 2008. – № 77(7). – С. 583–600.
9. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
10. Wenzel R. N. Resistance of solid surface to wetting by water // *Ind. Eng. Chem.* – 1936. – Vol. 28, № 8. – P. 988–994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>
11. Cassie, A., Baxter. Wettability of porous surface // *Trans. Faraday Soc.* – 1944. – Vol. 1, № 40. – P. 546–551. <https://doi.org/10.1039/TF9444000546>
12. Письменная, А. С. Метод обработки поверхности алюминия для создания гидрофобных покрытий / А. С. Письменная, А. А. Черник, В. Д. Кошевар // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 369–375. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-369-375>

## References

1. Tadanaga K., Katata N., Minami T. Formation process of super-water-repellent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating films with high transparency by the sol-gel method. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, vol. 80, no. 12, pp. 3213–3216. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03253.x>
2. Shirtcliffe N. G., McHale G., Newton M. I., Perry C. C. Intrinsically superhydrophobic organosilica sol-gel foams. *Langmuir*, 2003, vol. 19, no. 14, pp. 5626–5631. <https://doi.org/10.1021/la034204f>
3. Baldacchini T., Carey J. E., Zhou M., Mazur E. Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser. *Langmuir*, 2006, vol. 22, no. 11, pp. 4917–4919. <https://doi.org/10.1021/la053374k>
4. McDonald J. C., Duffy D. C., Anderson J. R., Chiu D. T., Wu H., Schueller O. J. A., Whitesides G. M. Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Electrophoresis*, 2000, vol. 21, no. 1, pp. 27–40. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1522-2683\(20000101\)21:1<27::aid-elps27>3.3.co;2-3](https://doi.org/10.1002/(sici)1522-2683(20000101)21:1<27::aid-elps27>3.3.co;2-3)
5. Xi Zhang, Feng Shi, Xi Yu, Huan Liu, Yu Fu, Zhiqiang Wang, Lei Jiang, Xiaoyuan Li. Polyelectrolyte multilayer as matrix for electrochemical deposition of gold clusters: Toward super-hydrophobic surface. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, vol. 126, no. 10, pp. 3064–3065. <https://doi.org/10.1021/ja0398722>
6. Hu Yan, Kazutomo Kurogi, Hiroyuki Mayama, Kaoru Tsujii. Environmentally stable super water-repellent poly(alkylpyrrole) films. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, vol. 44, no. 22, pp. 3453–3456. <https://doi.org/10.1002/anie.200500266>
7. Feng Shi, Yanyan Song, Jia Niu, Xinghua Xia, Zhiqiang Wang, Xi Zhang. Facile method to fabricate a large scale super hydrophobic surface by galvanic cell reaction, *Chemistry of Materials*, 2006, vol. 18, no. 5, pp. 1365–1368. <https://doi.org/10.1021/cm052502n>
8. Boinovich L. B., Emelyanenko A. M. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and application. *Russian Chemical Reviews*, 2008, vol. 77, no. 7, pp. 583–600. <https://doi.org/10.1070/rc2008v077n07abeh003775>
9. Friedrichsberg D. A. *Course of Colloid Chemistry*, Leningrad, Khimiya Publ., 1984. 368 p. (in Russian).
10. Wenzel R. N. Resistance of solid surface to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, vol. 28, no. 8, pp. 988–994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>
11. Cassie A., Baxter S. Wettability of porous surface. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, vol. 40, pp. 546–551. <https://doi.org/10.1039/tf9444000546>
12. Pismenskaya A. S., Chernik A. A., Koshevar V. D. Method of preparation of aluminum surface for creation of superhydrophobic coatings. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 3, pp. 369–375 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-369-375>

## Информация об авторах

Косевар Василий Дмитриевич – д-р хим. наук, профессор, зав. отделом коллоидной химии лиофобных систем, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by

Кажуро Ирина Павловна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kair\_770@mail.ru

Шкадрецова Валентина Георгиевна – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shvg@igic.bas-net.by

Письменская Александра Сергеевна – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь).

## Information about the authors

Vasily D. Koshevar – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department of Colloidal Chemistry of Lyophobic Systems, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by

Iryna P. Kazhuro – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kair\_770@mail.ru

Valentine G. Shkadretsova – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shvg@igic.bas-net.by

Alexandra S. Pismenskaya – Junior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 678.643.42.5 : 667.6.620.18

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-318-328>

Поступила в редакцию 11.06.2019

Received 11.06.2019

**В. Д. Кошевар, В. Г. Шкадретова, Д. А. Бусел, И. П. Кажуро**

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

## **ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И НОВЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ИСКУССТВЕННЫХ ЛАТЕКСОВ**

**Аннотация.** Явление сильной стабилизации концентрированных водных дисперсий (эмульсий) полимеров коллоидными частицами органической природы (микрочастицами синтетических латексов), не сопровождающееся значительным повышением эффективной вязкости, открыло, во-первых, возможности осуществления процессов пигментирования их при невысоких энергетических затратах с достижением максимальной текучести (динамического состояния, отвечающего условиям интенсификации гетерогенных химико-технологических процессов) и, во-вторых, определило направления дальнейшего исследования в этой области. Так, в отличие от классического способа стабилизации эмульсий минеральными микрочастицами, адсорбирующимися непосредственно на поверхности их капель, микрочастицы органического происхождения взаимодействуют с ними через прослойку дисперсионной среды, локализуясь в непосредственной близости дисперсной фазы и сохраняя тем самым высокую подвижность межфазных границ. В этой связи в дальнейшем требует проверки на различных системах предложенный метод прогнозирования типа эмульсий полимеров с учетом контактного угла и площади смачивания поверхности твердых частиц стабилизатора водой и полимером. Полученные данные фундаментального значения позволили также предложить новые варианты применения стабилизированных концентрированных искусственных латексов для решения ряда прикладных задач.

**Ключевые слова:** дисперсии полимеров, эпоксидные смолы, стабилизация, латексы, микрочастицы, устойчивость, вязкость

**Для цитирования.** Перспективы развития исследований и новые области применения концентрированных искусственных латексов / В. Д. Кошевар [и др.] // Вестн. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 318–328. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-318-328>

**V. D. Koshevar, V. G. Shkadretsova, D. A. Busel, I. P. Kazhuro**

*Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

## **PROSPECTS OF RESEARCH DEVELOPMENT AND NEW APPLICATIONS OF CONCENTRATED ARTIFICIAL LATEXES**

**Abstract.** The phenomenon of strong stabilization of concentrated aqueous dispersions (emulsions) of polymers by colloidal particles of organic nature (microparticles of synthetic latexes), not accompanied by a significant increase in effective viscosity, opened, firstly, the possibility of carrying out the processes of pigmentation them at low energy costs with a maximum yield (dynamic state, meets the conditions of intensification of heterogeneous chemical-technological processes) and, secondly, determined the directions of further research in this area. So, in contrast to the classical method of emulsion stabilization by mineral microparticles adsorbed directly on the surface of their droplets, microparticles of organic origin interact with them through an interlayer of the dispersion medium, localizing in the immediate vicinity of the dispersed phase and thus maintaining a high mobility of the interphase boundaries. In this regard, the proposed method for predicting the type of emulsions of polymers, taking into account the contact wetting angle and the wetting area of the surface of solid particles of a stabilizer with water and a polymer, requires further verification on various systems. The obtained data of fundamental importance also allowed us to propose new applications of stabilized concentrated artificial latexes for solving applied problems.

**Keywords:** polymer dispersions, epoxy resins, stabilization, latexes, microparticles, stability, viscosity

**For citation.** Koshevar V. D., Shkadretsova V. G., Busel D. A., Kazhuro I. P. Prospects of research development and new applications of concentrated artificial latexes. *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 318–328 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-318-328>

**Введение.** Водные дисперсии (ВД) промышленных полимеров (искусственные латексы) нашли широкое применение в качестве пленкообразующих агентов при изготовлении лакокрасочных материалов, герметиков, клеев, композитов различного функционального назначения [1, 2]. В последнее время повышенный интерес вызывают дисперсии с высоким содержанием полимерной дисперсной фазы (ДФ) не менее 60 мас.%. Это связано с необходимостью снижения энерго-

затрат на сушку покрытий из таких пленкообразователей, увеличения производительности оборудования и снижения расходов на их транспортирование. Однако при получении высококонцентрированных латексов возникает ряд технологических проблем: увеличение концентрации ДФ приводит к росту вязкости системы, к снижению ее агрегативной и седиментационной устойчивости [3–6]. Высокая вязкость затрудняет процессы получения и переработки концентрированных водных дисперсий (например, возникают сложности при перемешивании и снятии выделяемого тепла, которое может накапливаться и вызвать инверсию фаз). Недостаточная устойчивость их может привести к образованию коагулята или фазовому расслоению дисперсии.

Проведенные нами систематические исследования, направленные на установление новых путей повышения устойчивости концентрированных водных дисперсий полимеров (в частности, эпоксиолигомеров) с применением дополнительной их стабилизации коллоидными частицами органической природы, позволили продвинуться вперед при решении этой сложной проблемы [7, 8]. Так, были получены высокостабильные концентрированные дисперсии эпоксидных смол (ЭС) с невысокой эффективной вязкостью, переходящей при незначительных сдвиговых нагрузках в ньютоновскую [9–11].

В ближайшей перспективе необходимо рассмотреть круг вопросов, связанных с условиями и механизмом образования таких дисперсных систем, а также с динамикой контактных взаимодействий макрокапель и коллоидных твердых частиц, выступающих в качестве стабилизатора. Необходимо выяснить механизм течения структурированных дисперсий в динамических условиях с обоснованием путей достижения максимальной текучести при полном их дезагрегировании. Кроме того, в числе новых перспективных направлений физико-химической механики концентрированных водных дисперсий (эмульсий) полимеров является установление механизма растекания данных структурированных систем на различных поверхностях и разработка новых методов реализации химико-технологических процессов в высококонцентрированных и высокодисперсных системах.

**Основная часть.** В результате проведенных нами систематических исследований удалось достигнуть высокой устойчивости высококонцентрированных дисперсий полимеров с применением дополнительной стабилизации их твердыми микрочастицами органической природы: дисперсий синтетических полимеров (латексов). Было установлено, что введение в концентрированные ВД ЭС, микрочастиц латексов, размером 100–500 нм в количестве 1–3 мас.% от массы эпоксиолигомера приводит к получению достаточно устойчивых систем первого рода. Стабилизированная акриловым латексом (АЛ) ВД ЭС является близкой к монодисперсной с преимущественным размером капель 0,1–7 мкм. Латексы другой химической природы оказывают несколько меньшее стабилизирующее действие, чем АЛ. В дисперсионной среде микрочастицы латекса локализуются вблизи более крупных капель ЭС, образуя своеобразные цепочечные структуры, препятствующие их взаимодействию и коалесценции (рис. 1, *a*) без непосредственного адгезионного контакта с ними, в отличие от того, как это происходит при стабилизации капель минеральными порошками (рис. 1, *b*). Установлено, что защитная эффективность синтетических

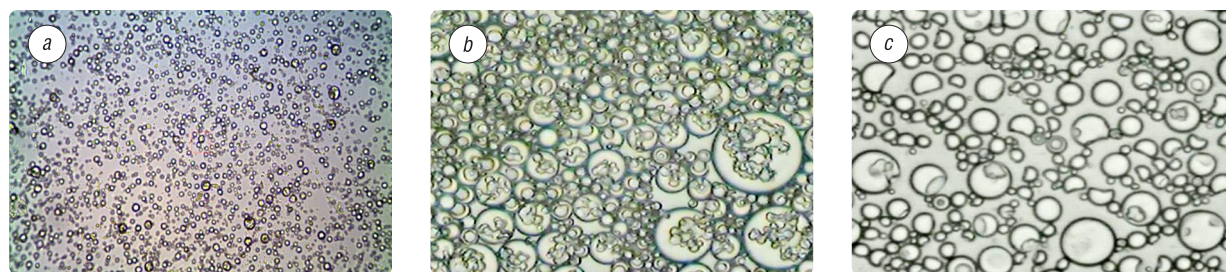


Рис. 1. Микрофотографии водной дисперсии эпоксидной смолы, полученной с использованием НПВ и стабилизаторов: акрилового латекса (*a*), микрочастиц аэросила (*b*), полимера неионогенного типа в бутилдиглицоле (*c*) или его смеси с раствором неионогенных низкомолекулярного ПАВ и полиуретана в воде. Концентрация эпоксидного олигомера составила 75 %

Fig. 1. Micrographs of an aqueous dispersion of an epoxy resin obtained using nonionic surfactants and stabilizers: acrylic latex (*a*), microparticles of aerosil (*b*), a nonionic type polymer in butyldiglycol (*c*) or its mixture with a solution of nonionic low molecular weight surfactant and polyurethane in water. The concentration of epoxy oligomer was 75 %

латексов зависит не только от их химической природы, но и от соотношения размеров капель смолы и частиц стабилизатора, их относительных концентраций, от величины адсорбции НПАВ ненасыщенной поверхностью микрочастиц латекса.

Дисперсия, полученная с применением в качестве соэмульгатора водного раствора алкилполиэтиленгликолевого эфира этиленоксида (ВД-1), достаточно устойчива, однако в структуре дисперсии присутствуют агломераты до 100 мкм, являющиеся центрами коагуляции, что приводит к постепенному разрушению дисперсии, делает невозможным дальнейшее его применение. Дисперсии первого рода, имеющие длительный период устойчивости, получаются с применением в качестве эмульгатора-стабилизатора полимера неионогенного типа в бутилдигликоле (ВД-2) или его смеси с раствором неионогенных низкомолекулярного ПАВ и полиуретана в воде (ВД-3). Это обусловлено значительным преобладанием фракций капель в диапазоне 0,1–5,0 мкм и достаточно прочной защитной оболочкой, их окружающей (рис. 2, 3). Дисперсионная среда в таких системах содержит комбинацию низко – и высокомолекулярных ПАВ. Низкомолекулярные ПАВ эффективнее снижают поверхностное натяжение дисперсионной среды, а высокомолекулярные включают стерический и гидродинамический факторы устойчивости [2].

Фотоснимки тонких слоев дисперсий, содержащих полимерную эмульгирующую и стабилизирующую добавку (рис. 1, с), характеризуются своеобразным усечением формы капель независимо от их размера. Наличие всех этих пустот и искажений формы есть не что иное, как оптический обман. На самом деле эти участки поверхностей капель заполнены ассоциатами из макромолекул уретанового полимера, имеющих коэффициент преломления близкий к таковому для дисперсионной среды и поэтому не создающий контраст на фотоснимке. Если они покрывают часть капель смолы, локализуясь на их поверхности, то это создает иллюзию усеченности формы капель. Таким образом, имеются явные различия в механизмах стабилизации высококонцентрированных дисперсий искусственных латексов для всех используемых типов стабилизаторов (рис. 1).

Прочность адсорбционного слоя на межфазной границе вода/масло, содержащего эмульгатор и стабилизирующие добавки, а также взаимодействие капель смолы, можно оценить, исследуя реологические свойства систем. На рис. 4 представлены реологические кривые трех видов ВД ЭС. Откуда видно, что данные системы представляют неньютоновские вязкопластичные жидкости небольшой прочности, течение которых начинается сразу же при скорости сдвига  $D_r > 0$ . Как видно из рис. 4, кривые 1, 1' и 2, 2' характерны для структурированных жидкостей без статического предела текучести. Кривые 3, 3' описывают поведение структурированных систем со статическим пределом текучести  $\tau \approx 25$  Па. Этот состав имеет заметно более высокую эффективную вязкость, которая снижается с 320 до 160 мПа·с в данном диапазоне изменения скорости деформации, что можно объяснить разрушением структурного каркаса на отдельные ассоциаты, ориентирующиеся в направлении сдвига. Установленный факт свидетельствует о невысокой прочности структур, образующихся в концентрированных эмульсиях данной эпоксидной смолы, которые при небольших скоростях деформации легко разрушаются и не должны препятствовать диспергированию вводимых пигментов или наполнителей, что является положительным фактором для пленкообразующих веществ.

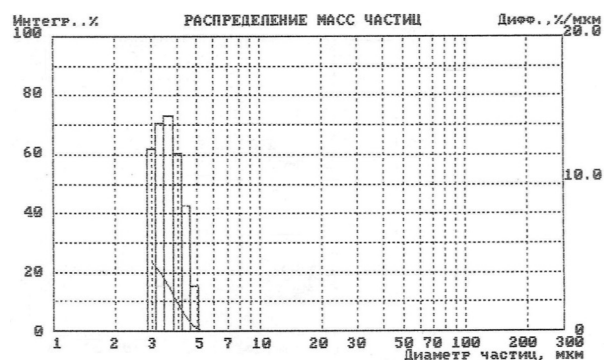


Рис. 2. Диаграмма распределения частиц по размеру в зависимости от их массы в дисперсии (ВД-3)

Fig. 2. Diagram of the particle size distribution depending on their mass in the dispersion (VD-3)

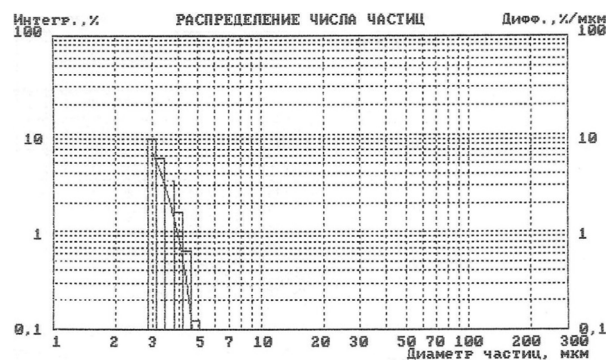


Рис. 3. Диаграмма распределения частиц по размеру в зависимости от их количества в дисперсии (ВД-3)

Fig. 3. Diagram of the distribution of particle size depending on their amount in the dispersion (VD-3)



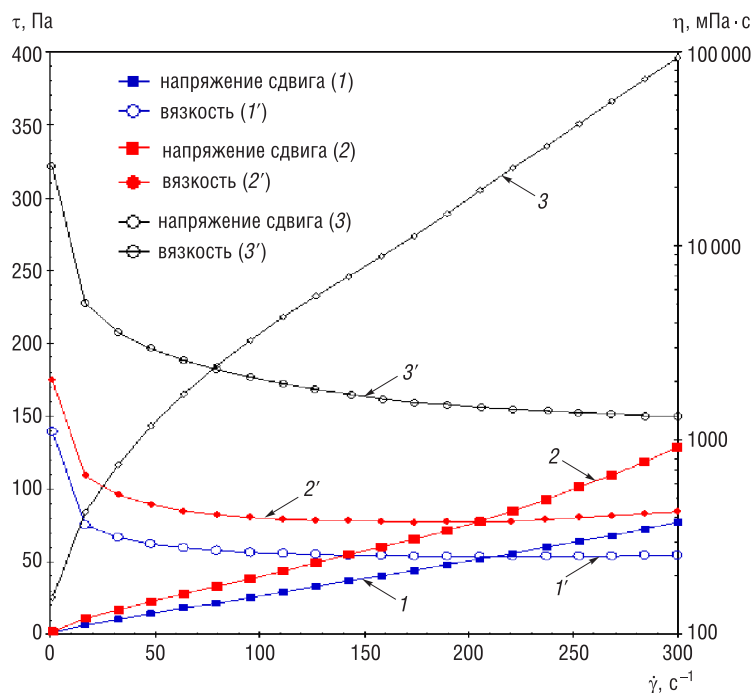


Рис. 4. Зависимость напряжения сдвига и динамической вязкости от скорости сдвига для дисперсий ВД-1 (1, 1'); ВД-2 (2, 2') и ВД-3 (3, 3')

Fig. 4. The dependence of shear stress and dynamic viscosity on shear rate for dispersions VD-1 (1, 1'); VD-2 (2, 2') and VD-3 (3, 3')

Данные, полученные нами и другими исследователями, свидетельствуют о том, что представления о механизме эмульгирующего действия низкомолекулярных ПАВ могут быть применимы также для описания устойчивости эмульсий Пикеринга (с твердыми стабилизаторами). В этом случае аналогом гидрофильно-липофильного баланса для твердых частиц радиусом  $R$  может служить отношение площадей поверхности твердой частицы, смачиваемой водой и маслом  $HLB = S_w/S_m = (1 + \cos\theta)/(1 - \cos\theta)$ , где  $S_w$  – поверхность частиц стабилизатора, смачиваемая водой;  $S_m$  – поверхность, смачиваемая маслом;  $\theta$  – контактный угол смачивания (КУС). В случае гидрофильных частиц КУС на границе раздела масло/вода ( $< \pi/2$ ) такие частицы лучше смачиваются водой, чем маслом и стабилизируют эмульсии масло/вода ( $HLB > 1$ ). В случае гидрофобных частиц  $\theta$  – тупой ( $> \pi/2$ ) и  $HLB < 1$  ими стабилизируются эмульсии второго рода вода/масло. При угле смачивания равном  $90^\circ$  (сбалансированное смачивание) будут получаться неустойчивые множественные эмульсии.

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные фундаментальной направленности позволили создать определенную научную базу для получения концентрированных искусственных латексов высокой устойчивости и наметить проблемные направления их дальнейших исследований. Все это послужило отправной точкой для разработки некоторых новых вариантов применения искусственных латексов для решения также прикладных задач.

**1. Гидрофобизирующая обмазочная композиция на основе водной дисперсии эпоксидного олигомера. Свойства и применение покрытий на ее основе.** В процессе разработки месторождений полезных ископаемых существует вероятность подтопления скважин и шахт грунтовыми водами. Особенно опасны грунтовые воды для солевых шахт. Однако до сих пор данная проблема требует повышенного внимания. Даже ничтожные притоки воды или рассолов в горные выработки следует быстро и надежно ликвидировать тампонажем каналов их прорыва, а изоляцию опасных участков остальной площади шахт провести, осуществляя герметизацию шахтных и вентиляционных перемычек [12, 13]. Важное значение при строительстве любых надземных объектов имеет также эффективная и экологически полноценная внешняя и внутренняя гидроизоляция подвалов, лифтовых шахт, фундаментов, гидротехнических сооружений, резервуаров для воды хозяйственно-бытового назначения и т.д.

В связи с существующей проблемой нами разработаны обмазочные гидроизоляционные композиции на основе водных дисперсий эпоксидных смол для защиты стен гидроизолирующих перемычек и солевых пластов от коррозии, вызываемой соле- и водопритоками, и проведены их опытно-промышленные испытания.

В качестве вяжущего использовали портландцемент марки 400Д0 (ОАО «Красносельскстрой-материалы», Республика Беларусь). Взятый для исследования цементный клинкер имеет следующий состав в мас. %: CaO – 67, SiO<sub>2</sub> – 0,22; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5,3; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3, другие компоненты – 3 %. Минеральное связующее содержит четыре главные фазы: аллитную, белитную, алюминатную и алюмоферритную, а также в небольших количествах щелочные сульфаты и оксид кальция (портландит).

В качестве среды для гидратации портландцемента использовали три состава водных дисперсий собственного производства эпоксидного олигомера DER 330 (аналог ЭД-22). Состав №1 изготовлен с применением в качестве эмульгатора смеси высокомолекулярного полимера в бутилдигликоле (ВПБ) и алкилполиэтиленгликолевого эфира. Состав №2 получен с применением только эмульгатора ВПБ. Состав №3 содержит в эмульгаторе ВПБ и водный неионогенный полиуретановый загуститель-стабилизатор.

Массовое соотношение фаз олигомер : вода во всех случаях составляла 3 : 1. В качестве отвердителя композиций применяли водный раствор аминов (производства Чехия). Полимерцементные растворы на основе водной дисперсии эпоксидного олигомера и портландцемента были приготовлены по общепринятой методике получения цементных растворов. Подвижность и сохраняемость затворенных смесей во времени оценивали по СТБ 1545-2005. Для этого через каждые 30 мин определяли диаметр расплыва образца из миниконуса, образовавшегося на горизонтальной поверхности сразу после приготовления и в течение 3 ч выдержки. Погрешность определения подвижности не превышала ±2,5 %. С использованием заводского вискозиметра ВЗ-4 с диаметром сопла 4 мм по ГОСТ 8420-74 находили условную вязкость композиций. Для определения прочности на сжатие ( $\sigma_{сж}$ ) из полимерцементной смеси формировали образцы кубической формы и проводили отверждение при нормальных условиях (ГОСТ 10180-90). При этом значение  $\sigma_{сж}$  измеряли как на ранних стадиях твердения, так и во временном интервале 1–28 сут. Адгезию к загрунтованному специальным составом солевому пласти породе (сильвиниту) гидроизоляционных обмазочных составов определяли методом нормального отрыва стальных дисков в соответствии с ГОСТ 28574. Для бетонных поверхностей образцы готовили аналогичным образом, но без предварительного нанесения специального грунта. Стальные диски были также наклеены непосредственно на сильвинитовую поверхность без обмазочного покрытия с целью определения когезионной прочности самой породы. Устойчивость покрытий (ПК) из обмазочного гидрофобизирующего состава к статическому воздействию солевых растворов оценивали по изменению внешнего вида образцов, а также по определению набухания его в солевых растворах [14].

Для сравнительных экспериментов были получены также свободные пленки полимерцементных составов по ГОСТ 14243-78 (метод 2). Толщина пленок, измеряемая магнитным толщиномером МТЦ-24-4, составляла 100–150 мкм. Эксперименты по исследованию гидроизоляционных свойств полимерцементных Пк проводили с образцами, отличающимися составом водной эпоксидной дисперсии. Образцы для испытаний составов №1 и №2 получали нанесением двухслойного Пк на поверхности соляного камня из рудниковой породы, в том числе и загрунтованного специальным составом, и основного Пк. Отверждение проводили в течение 7 сут при температуре 20 °С.

Т а б л и ц а 1. Когезионная и адгезионная прочность системы «гидроизоляционное покрытие–субстрат»

Table 1. Cohesive and adhesive strength of the system “waterproof coating-substrate”

| Номер образца | Подложка  | Усилие отрыва, кН | Прочность сцепления, МПа | Характер разрыва |
|---------------|-----------|-------------------|--------------------------|------------------|
| №1            | Сильвинит | 0,94              | 3,09                     | Когезионный      |
| №2            | Сильвинит | 0,59              | 1,88                     | По клеевому шву  |
| №3            | Сильвинит | 0,59              | 1,63                     | По клеевому шву  |
| №1            | Бетон     | 1,36              | 4,33                     | Когезионный      |
| №2            | Бетон     | 2,05              | 6,53                     | Когезионный      |
| №3            | Бетон     | 0,78              | 2,48                     | По клеевому шву  |

Полученные три обмазочных гидроизоляционных состава, имеющие различные подвижности и времена их сохраняемости, могут быть использованы в зависимости от выдвигаемых требований к формирующимся покрытиям. Кроме того, существует возможность несколько изменять их свойства, корректируя соотношения В/Ц и П/Ц, а также варьируя способы и условия нанесения. Данные по адгезии обмазочной композиции к поверхности сильвинита и бетона представлены в табл. 1, а на рис. 5 показан вид образцов после проведенных испытаний покрытия на адгезионный отрыв.

Как следует из табл. 1, разрыв испытываемых образцов идет либо по монолиту породы (когезионный разрыв), либо по клеящему веществу без повреждения покрытия, что свидетельствует о достаточно хорошем сцеплении с породой. Покрытия на основе этих же составов, нанесенные на бетонную поверхность, в некоторых случаях вообще не удается отделить, так как максимально возможное приложенное усилие используемого прибора в 2,5 кН недостаточно. Способность покрытия противостоять воздействию агрессивных сред и сохранять эксплуатационную пригодность в течение длительного срока службы определяется его поверхностными свойствами, природой и степенью межфазных взаимодействий, прочностью адгезионного соединения Пк с субстратом.

На рис. 6 представлены результаты исследования устойчивости к набуханию ( $W$ , %) покрытий и свободных пленок, сформированных из составов № 1 и 2, в зависимости от продолжительности воздействия на них модельных солевых сред различной концентрации. Общий анализ полученных данных показал, что в начальный момент набухание (привес массы)  $W$  Пк возрастает. Это связано с тем, что межфазные слои вследствие еще недостаточно плотной упаковки макромолекул олигомера вблизи поверхности цементных частиц и новообразований, а также низкой их сегментальной подвижности характеризуются большим свободным объемом, поэтому в процессе диффузии влаги они способны аккумулировать заметное количество воды. С течением времени процесс поглощения влаги приостанавливается, что характеризуется участком кривой, параллельной оси абсцисс. Значения набухания (привес массы) Пк и пленок в течение 20 сут не превышают 2,5 %.

Данные, полученные при исследовании гидроизоляционных свойств обмазочных составов в модельных



Рис. 5. Механизм разрушения адгезионной прочности солевой пласт / гидрофобизирующее покрытие: *a* – по клеевому шву (без повреждения покрытия), *b* – когезионный разрыв (по массиву солевого пласта)

Fig. 5. The mechanism of destruction of adhesion strength of the salt layer / water-repellent coating: *a* – along the glue line (without damage to the coating), *b* – cohesive rupture (along the massif of the salt layer)

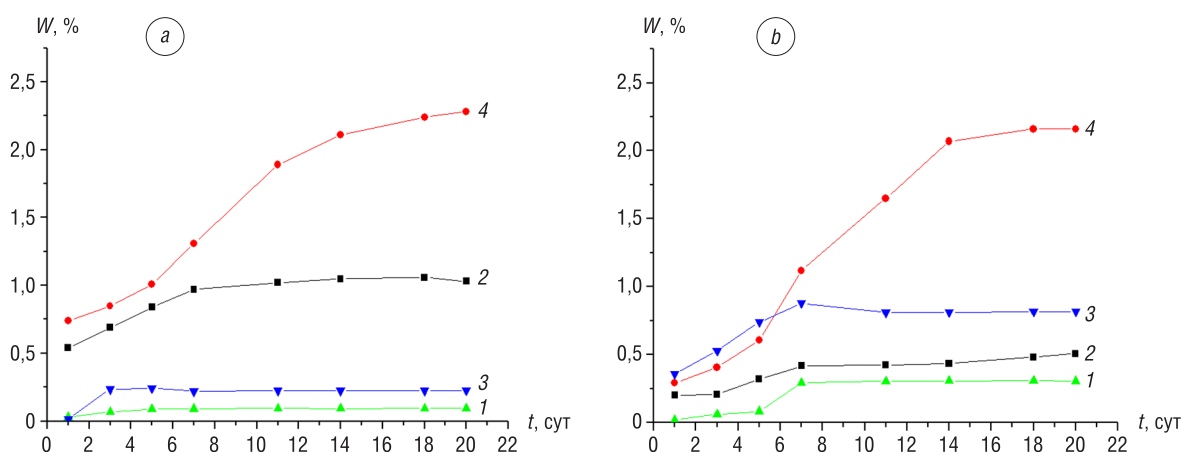


Рис. 6. Зависимость набухания минерала с покрытием (*a*) и свободной пленки (*b*), сформированных на основе различных составов (2, 4 – состав № 1; 1, 3 – состав № 2) от продолжительности воздействия раствора  $\text{CaCl}_2$  (кривые 1, 2) и смешанного раствора  $\text{NaCl}$  (160 г/л) и  $\text{KCl}$  (320 г/л) (кривые 3, 4)

Fig. 6. Dependence of the swelling of the mineral with the coating (*a*) and free film (*b*), formed on the basis of various compositions (2, 4 – composition N 1; 1, 3 – composition N 2) on the duration of exposure to  $\text{CaCl}_2$  solution (curves 1, 2) and a mixed solution of  $\text{NaCl}$  (160 g/L) and  $\text{KCl}$  (320 g/L) (curves 3, 4)

солевых системах, совпадают с результатами испытаний их в рассолах рудника ОАО «Беларуськалий». Все покрытия имеют хорошую адгезию с горными породами рудника, вздутий, пузырей и отслоения покрытия за время наблюдений не зарегистрировано. Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии установлено, что прочность образующегося структурного каркаса полимербетонного камня зависит от двух одновременно протекаемых процессов: гидратации цементного клинкера и пространственной сшивки свободных макромолекул эпоксидного олигомера, иммобилизованных на микроповерхностях новообразований. Изменяя состав дисперсий эпоксидного олигомера, марку портландцемента, водоцементные и полимерцементные отношения, можно получать гидроизоляционные и герметизирующие композиции различного назначения.

**2. Композиция и технология создания полос противоскольжения на остановочных пунктах и пешеходных переходах.** Травматизм является серьезной проблемой для разных стран мира, в том числе и для Республики Беларусь. В структуре травматизма уличные травмы среди пешеходов составляют 14,7 %, причем большая часть из них регистрируется в осенне-зимне-весенний период. Основной причиной травматизма пешеходов является гололедица. Снижение опасности скольжения в зоне посадки-высадки пассажиров из общественного транспорта актуально как в зимний период, так и летом во время дождей. Используемые противогололедные материалы (солевые и песчано-солевые смеси) оказывают негативное воздействие на окружающую среду. Их применение малоэффективно, так как они быстро удаляются с гладкой поверхности тротуаров и ступеней лестниц, что требует неоднократного их нанесения.

В связи с этим нами была разработана технология нанесения специальных полос противоскольжения (ППС, рис. 7). Новизна заключается в создании устойчивых структурных покрытий с требуемой шероховатостью, задерживающих противогололедные смеси, обеспечивающих сцепление с подошвой обуви и отводящих воду из зоны их контакта. Оригинальность технического решения заключается в применении полимерцементного связующего на основе искусственного латекса (ВД ЭС), в котором входящая в его состав дисперсионная среда (вода), с одной стороны, обеспечивала гидратацию цемента, а с другой (при испарении) – создавала дополнительную пористую текстуру (микрошероховатость). Макрошероховатость обеспечивалась частицами минерального заполнителя, нанесенного на поверхность полимерцементного покрытия.

В результате проведенных исследований выявлено, что ППС с фрикционным наполнителем фракции 2,0–4,0 и 4,0–6,3 имеют наилучшие показатели тормозного пути, снижая скользкость



Рис. 7. Внешний вид полос противоскольжения (ППС): *a* – на остановочном пункте «Белавтогаз»; *b* – на остановочном пункте «Холмогорская»; *c* – полоса безопасности перед пешеходным переходом

Fig. 7. The appearance of the bands against slipperiness (BAS): *a* – at the stopping point “Belavtogaz”; *b* – at the stopping point “Kholmogorskaya”; *c* – the safety strip before a pedestrian crossing

на 72–75 %. При этом более эффективно предварительно смешивать фрикционный наполнитель с клеевой основой. Установлено также, что слой ППС снижает водонепроницаемость бетона и тротуарной плитки в 3 раза, что, безусловно, скажется на увеличении сроков ее эксплуатации. Данная технология прошла апробацию в РУП «Минскавтодор-Центр» и ГПО «Горремавтодор» Мингорисполкома, где доказала свою практическую состоятельность.

**3. Водоразбавляемый эпоксидный лак в качестве финишного слоя для антикоррозионных комплексных покрытий.** Для разработки лака была выбрана водная 70%-ная эпоксидная дисперсия собственного производства, полученная обратным эмульгированием смолы ЭД-22 или ее аналогов с применением в качестве эмульгатора высокомолекулярного водорастворимого полимера в бутилдигликоле (ТУ BY 100029049.087-2015), дисперсия марки ВЕСКОРОХ EP 2384w/57 WA – 50, а в качестве отвердителей к ним – TELALIT 180 и ВЕСКОРОХ VEN 2188w/55WA

На рис. 8, 9 демонстрируется распределение по размеру масс частиц применяемой 70%-ной эпоксидной дисперсии собственного производства и дисперсии марки ВЕСКОРОХ EP 2384w/57 WA – 50, используемых для производства лака. Водно-дисперсионный эпоксидный лак представляет собой двухкомпонентный (двухупаковочный) состав на основе водной дисперсии эпоксидной смолы, отвердителя, разбавителя (воды) и других функциональных добавок.

В табл. 2 показаны составы лаков, получаемых различными способами, на рис. 9 представлены реологические кривые составов.

Так, из рис. 9 видно, что течение лака, полученного первым способом, на всех этапах отверждения носит ньютоновский или близкий к нему характер, а вторым способом – квазипластичный. Полученные данные свидетельствуют об относительно высокой его жизнеспособности после введения отвердителя, а также прогнозируют изготовление качественных покрытий.

Конечные величины твердости покрытий на основе лаков, изготовленных разными способами, отличаются несущественно, достигая высоких величин – 0,6 отн. ед. Скорость нарастания прочности быстрее у покрытий на основе лака, полученного вторым способом. При применении 70%-ной водной дисперсии и отвердителя TELALIT-180 наблюдается несколько иная зависимость твердости покрытия от времени шивки (рис. 10). Как видно из рисунка, твердость покрытия 0,6 отн. ед. достигается уже в первые сутки отверждения при комнатных температурах. Так как

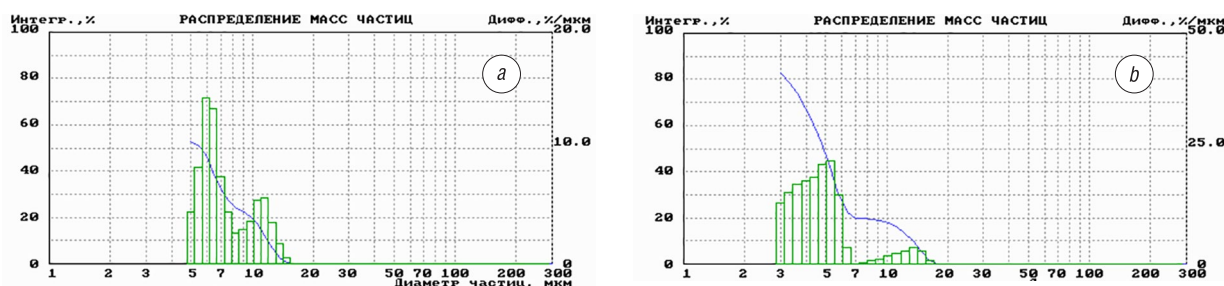


Рис. 8. Кривые распределения масс капель по размерам 70%-ной водной дисперсии эпоксидной смолы ЭД-22 (а), дисперсии марки ВЕСКОРОХ EP 2384w/57 WA – 50 (b)

Fig. 8. The mass distribution curves of droplets by size for 70 % of the aqueous dispersion of epoxy resin ED-22 (a), dispersions of the brand ВЕСКОРОХ EP 2384 w / 57 WA – 50 (b)

Т а б л и ц а 2. Составы лака в зависимости от способа получения  
T a b l e 2. Composition of varnish depending on the method of obtaining

| Составы компонентов, мас.%   |  |
|--|--|
| 1 способ   | 2 способ   |
| Компонент А<br>Дисперсия марки ВЕСКОРОХ EP 2384w/57 WA – 50<br>Вода 50 – 100<br>Малые функциональные добавки 1 – 2 | Компонент А<br>Дисперсия марки ВЕСКОРОХ EP 2384w/57 WA – 50  |
| Компонент Б<br>Отвердитель ВЕСКОРОХ VEN 2188w/55WA – 50  | Компонент Б<br>Отвердитель ВЕСКОРОХ VEN 2188w/55WA – 50<br>Вода 50 – 100<br>Малые функциональные добавки 1 – 2 |

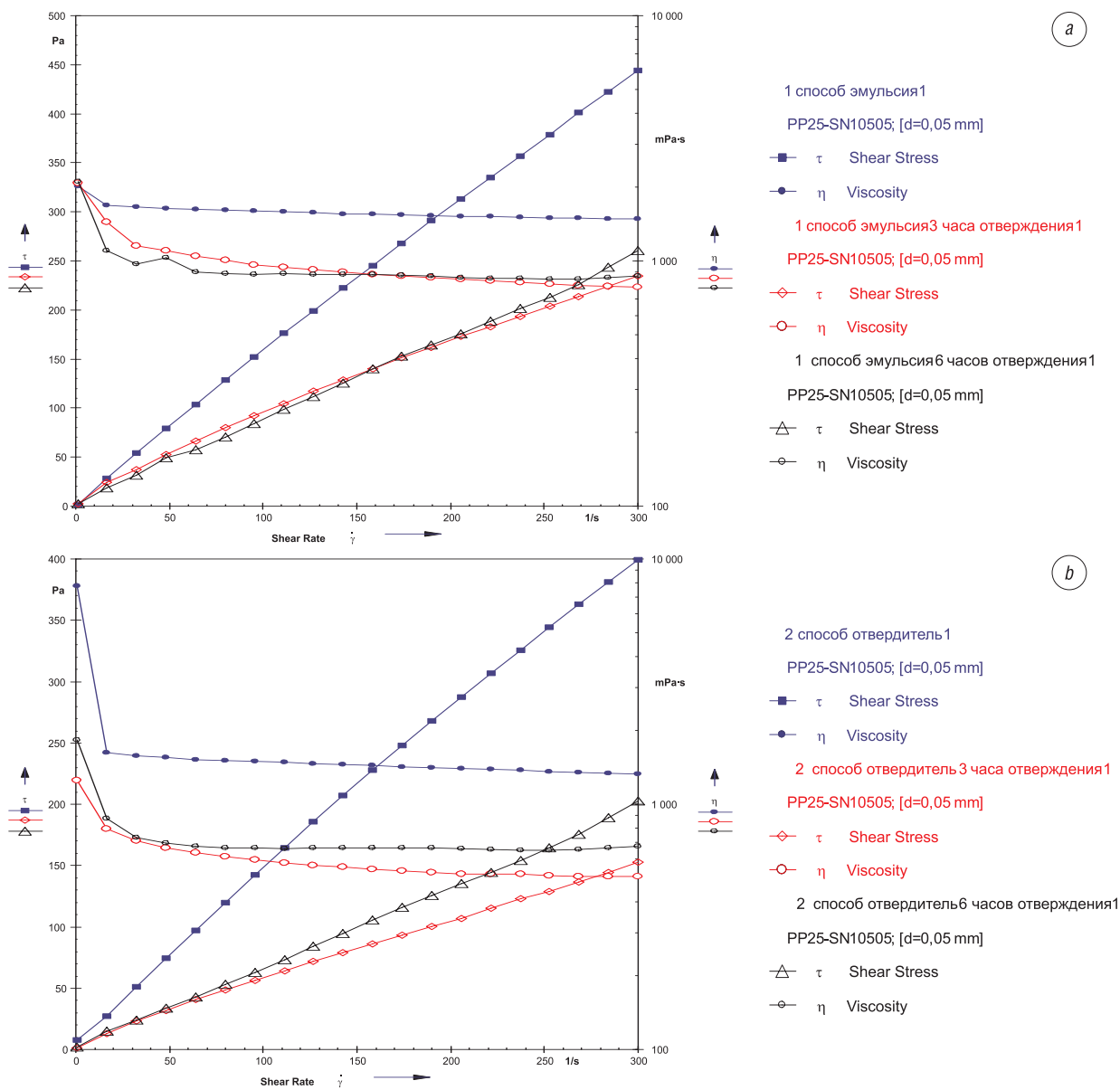


Рис. 9. Изменение реологии лака, полученного первым способом (а), вторым (б) со временем отверждения: 1 – 0 мин, 2 – 3 ч, 3 – 6 ч

Fig. 9. Change in the rheology of varnish obtained by the first method (a), the second method (b), with a curing time: 1 – 0 minutes, 2 – 3 hours, 3 – 6 hours

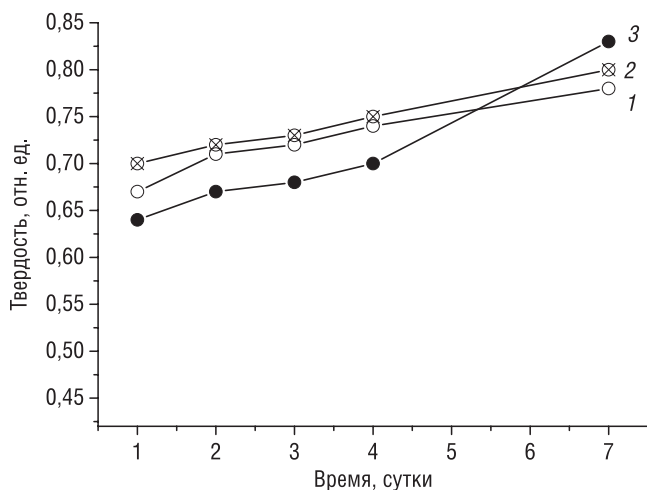


Рис. 10. Изменение твердости покрытий, получаемых с использованием 70%-ной водной дисперсии ЭД-22 и отвердителя TELALIT-180 в зависимости от времени при толщине покрытия 50 мкм: 1 – покрытие нанесено сразу введения отвердителя, 2 – через 1 ч, 3 – через 2 ч

Fig. 11. Change in the hardness of coatings obtained using 70 % water dispersion of ED-22 and hardener TELALIT-180 depending on the time at a coating thickness of 50  $\mu$ m: 1 – the coating was applied immediately after the hardener was introduced, 2 – after 1 hour, 3 – after 2 hours

при полном отверждении достигается очень высокая твердость и глянец пленки (0,8 отн. ед.), то указанный состав лака рекомендован для финишного слоя комплексного декоративно-защитного покрытия грунт/лак металлопродукции от атмосферной и химической коррозии. Рецепт лака приведен в РЦ ВУ 100029049.112-2017. Некоторые свойства лака представлены в табл. 3.

Покрытия с такими высокими показателями могут представлять значительный интерес для предприятий горнодобывающей и нефтеперерабатывающей индустрий.

Таблица 3. Свойства водного эпоксидного лака

Table 3. Properties of waterborne epoxy varnish

| Контролируемые параметры  | Метод определения | Фактические значения  |
|---|-------------------|---|
| Внешний вид покрытия  | Визуально         | Покрытие однородное, глянцевое, без посторонних включений, имеется наличие легкой шагрени |
| Адгезия покрытия к основанию, балл                                    | ГОСТ              | 0–1   |
| Твердость покрытия по ТМЛ, не менее, отн. ед.                         | ГОСТ              | 0,6–0,8   |
| Прочность покрытия при ударе по прибору У-1, при 20 °С, не менее, см, | ГОСТ              | 70  |
| Блеск под углом 45°, %, не менее                                      | ГОСТ              | 60  |

**Заключение.** Установлена возможность повышения устойчивости концентрированных водных дисперсий полимеров (в частности, эпоксиолигомеров) с применением дополнительной их стабилизации коллоидными частицами органической природы (твердыми частицами синтетических латексов) и предложен метод прогнозирования типа образующейся системы с учетом контактного угла смачивания и площади смачивания поверхности частиц стабилизатора водой и полимером. Показано, что квазипластичные и ньютоновские реологические свойства концентрированных дисперсий полимеров (искусственных) обеспечивают их пигментирование при малых энергетических затратах, достигая динамического состояния, необходимого для их эффективной переработки.

Выявлено различие механизмов стабилизации эмульсий твердыми минеральными микро-частицами, адсорбирующимися на поверхности их капель с образованием непосредственного контакта, и микрочастицами синтетических латексов, локализуемых в непосредственной близости дисперсной фазы, взаимодействуя с ней лишь через прослойки дисперсионной среды.

Предложены новые варианты применения стабилизированных концентрированных искусственных латексов для решения прикладных задач: для защиты стен гидроизолирующих пере-мычек и солевых пластов от коррозии, вызываемой соле- и водопритоками; в технологии создания полос противоскольжения на остановочных пунктах и пешеходных переходах; для нанесения финишного лакового слоя в комплексном декоративно-защитном покрытии металлопродукции.

### Список использованных источников

1. Елисева, В. И. Полимерные дисперсии / В. И. Елисева. – М.: Химия, 1980. – 296 с.
2. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг [и др.]. – М.: Бином, 2010. – С. 296–299.
3. Novel waterborne UV-crosslinkable thiol-ene polyurethane dispersions: Synthesis and film formation / B. Daniel [et al.] // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46, № 19. – P. 8162–8168. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.075>
4. Catastrophic phase inversion in region II of an ionomeric polymer–water system / S. Subramani [et al.] // *Progress in Organic Coatings*. – 2003. – Vol. 48, № 1. – P. 71–79.
5. Цорль, У. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / У. Цорль. – М.: Пэйнт-Медиа, 2004. – с. 95.
6. Ульев, Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н. Б. Ульев. – М.: Химия, 1980. – С. 319.
7. Способ получения водной дисперсии эпоксидной смолы : патент РБ №21730, МПК С 08L 63/00, С 08J 3/03 / Д. А. Бусел. – Опубл. 30.04.2018.
8. Кошевар, В. Д. Границы существования устойчивых концентрированных эпоксидных эмульсий «масло–вода» / В. Д. Кошевар // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси*. – 2017. – Т. 61, № 2. – С. 32–36.
9. Бусел, Д. А. Устойчивость и реологические свойства водных дисперсий эпоксидных олигомеров / Д. А. Бусел, В. Д. Кошевар, В. Г. Шкадрцова // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук*. – 2013. – № 1. – С. 40–45.
10. Бусел, Д. А. Влияние способа эмульгирования на агрегативную устойчивость водной дисперсии эпоксидного олигомера / Д. А. Бусел, В. Д. Кошевар // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук*. – 2011. – № 1. – С. 21–24.

11. Стабилизация водной дисперсии эпоксидного олигомера микрочастицами различной химической природы и морфологии / Д. А. Бусел [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2015. – № 2. – С. 14–18.
12. Каримов, Н. Х. Особенности крепления скважин в соленосных отложениях / Н. Х. Каримов, Н. А. Губкин. – М.: Недра, 1974. – 114 с.
13. Способ предотвращения затопления калийных рудников: пат. 2133342 RU, МПК7; E21D11/38 / Л. М. Папулов, А. С. Николаев, В. В. Белкин. – Опубл. 20.07.1999.
14. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам: ГОСТ 10180–90. – Введ. 1991–01–01. – М.: Госстандарт Союза ССР: Изд-во стандартов, 1991. – 9с.

## References

1. Eliseeva V. I. *Polymer dispersions*. Moscow, Khimiya Publ., 1980. 296 p. (in Russian).
2. Holmberg K., Jansson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and polymers in aqueous solutions*. Moscow, Binom Publ., 2010, pp. 296–299 (in Russian).
3. Daniel B., Otts B., Heidenreich E., Marek W., Urban W. Novel waterborne UV-crosslinkable thiol-ene polyurethane dispersions: Synthesis and film formation. *Polymer*, 2005, vol. 46, no. 19, pp. 8162–8168. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.075>
4. Subramani S., Young - Jun Park, Young - Soo Lee, Jung - Hyun Kim. Catastrophic phase inversion of a polymer-water system. *Progress in Organic Coatings*, 2003, vol. 48, no. 1, pp. 71–79.
5. Tsorl' U.. *European manual on paints and coatings*. Moscow, Paint Media Publ., 2004. 95 p. (in Russian).
6. U'ev N. B. *Highly concentrated disperse systems*. Moscow, Khimiya Publ., 1980. 319 p. (in Russian).
7. Busel D. A. *A method of obtaining a water dispersion of epoxy resin*: Patent of the Republic of Belarus No. 21730, 2018 (in Russian).
8. Koshevar V. D. Areas of existence of oil/water stable concentrated epoxy emulsions. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 2, pp. 32–36 (in Russian).
9. Busel D. A., Koshevar V. D., Shkadretsova V. G. Stability and rheological properties of aqueous dispersions of epoxy oligomers. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2013, no. 1, pp. 40–45 (in Russian).
10. Busel D. A., Koshevar V. D. The effect of the emulsification method on the aggregative stability of an aqueous dispersion of epoxy oligomer. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2011, no. 1, pp. 21 – 24 (in Russian).
11. Busel D. A., Shkadretsova V. G., Koshevar V. D., Kazhuro I. P. Stabilization of epoxy oligomer water dispersion with microparticles of various chemical nature and morphology. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2015, no. 2, pp. 14–18 (in Russian).
12. Karimov N. Kh., Gubkin N. A. *Features of the mounting wells in salt deposits*. Moscow, Nedra Publ., 1974. 114 p. (in Russian).
13. Papulov L. M., Nikolaev A. S., Belkin V. V. *The way to prevent flooding of potash mines*. Patent no. 2133342, 1999 (in Russian).
14. State Standart 10180–90. *Concretes. Methods for determining the strength of the control samples*. Moscow, Gosstandart of the USSR: Standards Publishing House, 1991. 9 p. (in Russian).

## Информация об авторах

*Косевар Василий Дмитриевич* – д-р хим. наук, профессор, зав. отделом коллоидной химии лиофобных систем, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by

*Шкадретцова Валентина Георгиевна* – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shvg@igic.bas-net.by

*Бусел Дмитрий Алексеевич* – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dmitrybenator@gmail.com

*Кажуро Ирина Павловна* – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kair\_770@mail.ru

## Information about the authors

*Vasily D. Koshevar* – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department of Colloidal Chemistry of Lyophobic Systems, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by

*Valentine G. Shkadretsova* – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shvg@igic.bas-net.by

*Dmitriy A. Busel* – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dmitrybenator@gmail.com

*Iryna P. Kazhuro* – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kair\_770@mail.ru



ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 678.643.42.5 : 667.6 : 620.18

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-329-337>

Поступила в редакцию 11.06.2019

Received 11.06.2019

**Е. В. Шинкарева**

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск Беларусь*

## **ЛАКОКРАСОЧНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ ЭПОКСИДНЫХ ЭМУЛЬСИЙ**

**Аннотация.** Получены импортозамещающие эмульсии промышленных эпоксидных олигомеров и созданы на их основе композиционные полимерные материалы полифункционального назначения (клей для углеволоконного усиления железобетонных конструкций, антикоррозионная грунтовка, гидроизоляционная пропитка, краска для декорирования стеклоизделий).

**Ключевые слова:** эмульсия, смола, эмульгатор, стабилизатор, полимер, отвердитель

**Для цитирования.** Шинкарева, Е. В. Лакокрасочные композиционные материалы на основе водных эпоксидных эмульсий / Е. В. Шинкарева // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, №3. – С. 329–337. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-329-337>

**E. V. Shinkareva**

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

## **PAINT AND VARNISH COMPOSITE MATERIALS BASED ON WATER EPOXY EMULSIONS**

**Abstract.** An import-substituting film former is developed – an aqueous epoxy emulsion and composite materials based on it (glue, anti-corrosion primer, waterproofing impregnation, paint for decorating glass products).

**Keywords:** emulsion, resin, emulsifier, stabilizer, polymer, hardener

**For citation.** Shinkareva E. V. Paint and varnish composite materials based on water epoxy emulsions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 329–337 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-329-337>

В связи с ограничением на применение лакокрасочных материалов (ЛКМ) с высоким содержанием летучих органических соединений (директива №2004/42/ЕС Европейского парламента) на протяжении нескольких последних десятилетий в мире большое внимание уделялось исследованию и разработке методов получения пленкообразующих систем путем эмульгирования промышленных смол в воде с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ) и созданию на их основе современных композиционных материалов.

Преимущества водных эмульсий (ВЭ) перед растворами эпоксидных смол (ЭС) в органических растворителях состоят в их экологической безопасности, отсутствии органических растворителей (или их малом содержании), возможности разбавления водой, пожаро- и взрывобезопасности, простоте нанесения, высокой адгезии к влажным основаниям [1, 2].

В свете концепции импортозамещения особую актуальность в Республике Беларусь приобретают работы по созданию отечественных водоразбавляемых пленкообразователей и композиционных материалов на их основе. Эмульгирование промышленных олигомеров с целью создания импортозамещающих водоразбавляемых пленкообразователей – новое и перспективное направление исследований в Республике Беларусь. Одним из сдерживающих факторов для применения эмульсий олигомеров в Беларуси является отсутствие их собственного производства, а также дефицит отечественных разработок в области исследования способов получения ВЭ олигомеров, их устойчивости в процессе хранения, а также создания на их основе высококачественных композиционных полимерных материалов различного назначения.

**1. Водные эмульсии эпоксидных смол.** В результате проведения исследований было установлено, что наиболее эффективными эмульгаторами для получения эмульсий на основе жидкой эпоксидной диановой смолы марки ЭД-20 (ГОСТ 10 587-84) являются алкил полиэтиленгликолевый эфир с 28 оксиэтиленовыми группами Emulsogen LCN-287 (Clariant, Германия) и моноалкиловый эфир полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов с 18 оксиэтиленовыми группами (марка А) ОС-20 (Россия) (ГОСТ 10 730-82); ее импортных аналогов – NPEL 127, NPEL 128 («Nan Ya Plastics Corp.», Тайвань), CHS-EPOXY 520, CHS-EPOXY 530 («Spolchemie», Чехия) – Emulsogen LCN-287.

Оптимальная концентрация смол в эмульсиях составляет 60 мас.%, эмульгаторов – Emulsogen LCN-287 –  $1 \cdot 10^{-2}$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup> и ОС-20 –  $5 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>, температура эмульгирования смолы ЭД-20 – 20 °С, NPEL 127, NPEL 128 и CHS-EPOXY 530 – 40 °С; CHS-EPOXY 520 – 50 °С. Способ эмульгирования смол ЭД-20, NPEL 127 и CHS-EPOXY 520 – метод прямого эмульгирования и «инверсии фаз»; NPEL 128 и CHS-EPOXY 530 – только «инверсии фаз» [3].

Установлено, что присутствие микрочастиц полимеров способствует повышению стабильности эпоксидных эмульсий в процессе их хранения [3]. По степени адсорбционной насыщенности, гидрофильности, полярности, влиянию на прочность структуры эпоксидных эмульсий и их устойчивость водные дисперсии полимеров (ВДП) могут быть расположены в следующий ряд: акрилово-метакриловая > полиметилсилоксановая > стирол-акрилатная > карбоксилированная бутадие-стирольная. Наибольшей устойчивостью отличаются эмульсии, стабилизированные акрилово-метакриловой ВДП. Стабилизированные данными полимерными частицами эмульсии хранятся в течение 12 месяцев без видимых признаков расслоения.

В работе [3] показано, что обнаруженный эффект стабилизации эпоксидных эмульсий твердыми микрочастицами диаметром 0,12–0,15 мкм органической природы зависит от химической природы микрочастиц, их  $\zeta$ -потенциала,  $\zeta$ -потенциала эмульсий, массового содержания ВДП. Микрочастицы ВДП стабилизируют эмульсии по принципу «гетеростабилизации», поскольку полимерные частицы не закрепляются непосредственно на поверхности капель смолы, а находятся на межфазной поверхности, образуя своеобразный ореол.

Присутствие ВДП снимает дилатантные явления в эмульсиях, способствуя тем самым улучшению эмульгирования, снижению энергетических затрат на него, а также повышению пленкообразующих свойств. Отсутствие предела текучести в стабилизированных ВДП ВЭЭС указывает на возможность ее использования для переработки в широком интервале сдвиговых нагрузок. Присутствие в ВЭЭС модификаторов (тетрабутоксилана (ТБОС), наноалмаза УДА-ВК (ТУ ВУ 28619110.001-95), производства ЗАО «Синта», РБ) способствует повышению их жизнеспособности и увеличению физико-механических параметров полимерных материалов (твердости, прочности при разрыве, адгезии, влагопоглощения) [3].

Разработаны ТУ ВУ 100029049.060-2011 «Эмульсия эпоксидная водная». Эксплуатационные характеристики ВЭ смолы марки ЭД-20, полученной на опытно-промышленной установке НДГ-10 («ОКБ Академическое», РБ) представлены в табл. 1. Скорость эмульгирования ЭС составила 20 м  $\cdot$  с<sup>-1</sup>, время – 10 мин. Разработанный состав эпоксидной эмульсии запатентован [4].

**2. Клей для углеволоконного усиления несущих железобетонных конструкций.** Для получения двухкомпонентных эпоксидных клеевых композиций холодного отверждения в качестве компонента А была использована 60%-ная эмульсия смолы ЭД-20, В – сшивающий агент –

Т а б л и ц а 1. Эксплуатационные характеристики ВЭЭС марки ЭД-20

Table 1. Operational characteristics of WE of ER brand ED-20

| Показатель  | Значение                |
|---|-------------------------|
| Внешний вид эмульсии  | Молочно-белая жидкость  |
| Массовая доля нелетучих веществ, %                            | 60,0 ± 1                |
| Условная вязкость при 20 °С, по ВЗ-4 (с диаметром сопла 4 мм) | 20                      |
| Показатель активности водородных ионов, рН                    | 7,1                     |
| Продолжительность эмульгирования, мин                         | 10                      |
| Размер частиц, мкм  | 0,1–3 (97 %); 3–5 (3 %) |

Epilink 701 («Air Products», США). Для углеволоконного усиления бетона использовали однонаправленную углеткань марки «УРАЛ-ЛЮ» производства СПО «Химволокно», РБ. Данные по адгезии композиций к бетону приведены в табл. 2.

После проведения испытаний на всех образцах наблюдается отрыв с частями бетона.

В табл. 3 представлены сравнительные механические характеристики разработанного двухкомпонентного клея и промышленного эпоксидного клея Sikadur-30, используемого для усиления несущих железобетонных конструкций [5].

Разработанный состав водного двухкомпонентного клея холодного отверждения по механическим характеристикам не только не уступает, но и превосходит известный клей Sikadur-30. Одно из важнейших свойств нового эпоксидного клея – наличие высокой адгезионной прочности при разрыве и адгезии к бетону. Состав клея запатентован [6]. Разработаны технические условия ТУ ВУ 100029049.098-2015 «Клей двухкомпонентный на основе водной эпоксидной эмульсии».

Двухкомпонентный эпоксидный клей холодного отверждения рекомендован в системе с углетканью марки «УРАЛ-ЛЮ» для ремонта строительных бетонных конструкций, в том числе и мостовых, с целью их сохранения или увеличения несущей способности. Благодаря высокой прочности на растяжение углеткани, а также неподверженности воздействию агрессивных факторов окружающей среды ее применение создает альтернативу стальным элементам усиления.

**3. Антикоррозионная водно-дисперсионная грунтовка.** Данный раздел статьи посвящен проведенным исследованиям, направленным на разработку состава новой антикоррозионной грунтовки на основе ВЭЭС марки ЭД-20. При разработке состава антикоррозионной грунтовки исходили из того, что компоненты, входящие в ее состав, должны удовлетворять ряду требований, причем главные из них – высокие защитные свойства, экологическая безопасность.

В качестве антикоррозионного пигмента использовали феррит шпинельной структуры марки «ЖК» общей формулой  $MeFe_2O_4$  ( $Me = Cr^{3+}, Ca^{2+}$ ) (ТУ ВУ 100205847.013-2001). Разработчик ИОНХ НАН Беларуси, производитель – ОДО «Экопромутилизация», РБ.

Грунтовка представляет собой композицию, состоящую из двух частей смешивающихся непосредственно перед применением. Часть А включает: пигмент «ЖК», наполнители с пластинчатой формой частиц (микротальк марки Jetfine 1A (IMERYS) и микрослюду марки МС 05-80 (ГЕОКОМ)), технологические добавки (смачиватель, пеногаситель, ингибитор коррозии, загуститель) и водоразбавляемый отвердитель Epilink 701. Часть Б грунтовки представляет собой 60%-ную ВЭЭС марки ЭД-20 [3].

Готовую грунтовку наносили методами полива, пульверизации или кистью на предварительно очищенные и обезжиренные уайт-спиритом металлические образцы из стали марки 3 кп по ГОСТ 9.083-78 размером  $150 \times 70 \times 1$  мм. Степень очистки поверхности образцов – 2 по ГОСТ 9.402-80.

На рис. 1 представлены микрофотографии шпигота при температуре  $(20 \pm 2)^\circ C$  грунтовочного покрытия. Покрытие характеризуется достаточно плотной упаковкой частиц, не имеет дефектов в виде трещин, кратеров, пузырей и т.п. Основные эксплуатационные характеристики грунтовки и покрытий на ее основе приведены в табл. 4.

**Таблица 2. Сравнительные характеристики прочности сцепления эпоксидных композиций с бетоном при толщине клеевого шва 2 мм**

**Table 2. Comparative characteristics of adhesion strength of epoxy compositions with concrete with a glue joint thickness of 2 mm**

| Свойства                 | Без модификатора | 0,1 % УДА-ВК | 20 % ТБОС | 20 % ТБОС и 0,1 % УДА-ВК |
|--------------------------|------------------|--------------|-----------|--------------------------|
| Прочность сцепления, МПа | Без углеткани    |              |           |                          |
|                          | 2,97             | 5,68         | 5,10      | 5,80                     |
|                          | С углетканью     |              |           |                          |
|                          | 3,24             | 5,91         | 5,34      | 6,95                     |

**Таблица 3. Механические характеристики клеев**

**Table 3. Mechanical characteristics of glues**

| Свойства  | Экспериментальный эпоксидный клей | Клей Sikadur-30 [5] |
|---|-----------------------------------|---------------------|
| Адгезия к бетону в системе с глетканью, МПа                   | 6,95                              | 4                   |
| Время жизнеспособности, мин                                   | 80                                | 30                  |
| ТКЛР в интервале температур $20-40^\circ C$ , $^\circ C^{-1}$ | $8,8 \times 10^{-5}$              | $9 \times 10^{-5}$  |

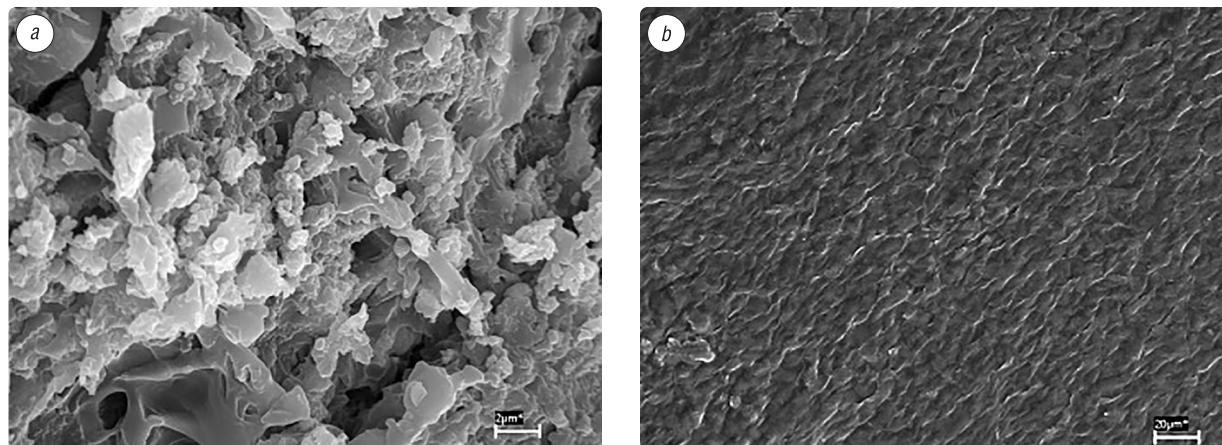


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок отвержденного при  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  грунтовочного покрытия. Боковой срез покрытия (a), поверхность покрытия (b)

Fig. 1. EM image of the primer coating cured at  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Side cut of the coating (a), the surface of the coating (b)

Т а б л и ц а 4. Свойства грунтовки и покрытий на ее основе

T a b l e 4. Properties of the primer and coatings based on it

| Показатель  | Значение   |
|---|------------|
| Массовая доля нелетучих веществ, %  | 50         |
| Рабочая вязкость по ВЗ-4 грунтовки, с   | 25–30      |
| Укрывистость, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2}$  | 72         |
| Время высыхания до степени 3 при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ , ч.  | 3          |
| Жизнеспособность после смешения компонентов при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ , мин, не менее  | 80         |
| Толщина покрытия, мкм<br>однослойного<br>двухслойного   | 30<br>60   |
| Время до нанесения последующих слоев при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ , сут   | 1          |
| Цвет покрытия   | Коричневый |
| Адгезия покрытия к основанию, балл  | 1          |
| Твердость двухслойного покрытия по маятниковому прибору типа ТМЛ (маятник А), усл. ед.:<br>после сушки при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 7 сут<br>после сушки при $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 2 ч | 0,3<br>0,5 |
| Условная светостойкость, ч  | 24         |
| Прочность покрытия при ударе по прибору У-1, см, не менее   | 50         |
| Стойкость двухслойного покрытия к статическому воздействию воды при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ , сут, не менее  | 300        |
| Стойкость двухслойного покрытия к воздействию машинного масла при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ , сут, не менее  | 400        |
| Стойкость двухслойного покрытия в 20%-ном растворе хлористого натрия при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ , ч, не менее   | 500        |
| Стойкость двухслойного покрытия в 3%-ном растворе хлористого натрия при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ , ч, не менее  | 500        |

Установлено, что за время испытаний в указанных в табл. 4 средах сохраняется целостность покрытий, отсутствуют следы трещин, пузырей, после снятия покрытий на металле не наблюдается следов подпленочной коррозии.

В заводской лаборатории ОАО «Беларуськалий» были проведены климатические испытания лакокрасочных покрытий с грунтовочным слоем на стойкость к воздействию переменной температуры, повышенной влажности, солевого тумана и ультрафиолетового излучения. Лабораторные циклические испытания проводились в течение 3000 ч. Методика проведения одного цикла испытаний представлена в табл. 5. Для проведения испытаний на образцы стали, подготовленные по ГОСТ 9.402-80, наносили 2 слоя опытной грунтовки и один финишный слой хлорвиниловой эмали ХС-500. Толщина сухого покрытия составила 80–90 мкм. Результаты испытаний образцов приведены в табл. 6.

Т а б л и ц а 5. Методика одного цикла испытаний

T a b l e 5. Technique of one test cycle

| Испытательное оборудование                                  | Условия испытаний   | Время, ч |
|---|---|----------|
| Камера солевого тумана, режим А:<br>(тест на солевой туман) | Температура, $T = (35 \pm 2)$ , °С<br>Раствор NaCl $C = (50 \pm 5)$ г·дм <sup>-3</sup> , pH 6,5–7,2 | 8        |
| Выдержка на воздухе   | Температура, $T = (15–30)$ °С, влажность не более 80 %  | 16       |
| Камера солевого тумана, режим В:<br>(тест на конденсат)     | Температура, $T = (40 \pm 2)$ °С, влажность 100 %   | 8        |
| Выдержка на воздухе   | Температура, $T = (15–30)$ °С, влажность не более 80 %  | 16       |
| Аппарат искусственной погоды ИП-1-3                         | Температура, $T = (40 \pm 2)$ °С, ультрафиолетовое излучение  | 8        |
| Выдержка на воздухе   | Температура, $T = (15–30)$ °С, влажность не более 80 %  | 16       |
| Камера холода   | Температура, $T = (-20 \pm 2)$ °С   | 8        |
| Выдержка на воздухе   | Температура, $T = (15–30)$ °С, влажность не более 80 %  | 16       |

Т а б л и ц а 6. Результаты испытаний образцов

T a b l e 6. Sample test results

| Номер образца | Наименование показателя        | ТНПА                    | Значение показателя по ТНПА | Фактическое значение показателя    |
|---------------|--------------------------------|-------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| 1             | Декоративные свойства покрытия | ГОСТ 9.407-84<br>п. 2.2 | Отсутствие изменений        | Отсутствие изменений               |
| 2             |                                |                         |                             |                                    |
| 3             | Защитные свойства покрытия     | ГОСТ 9.407-84<br>п. 2.3 | Отсутствие разрушений       | Разрушения покрытий не наблюдается |
| 4             |                                |                         |                             |                                    |

Из таблицы видно, что покрытия имеют высокую стойкость к действию переменной температуры, повышенной влажности, солевого тумана и ультрафиолетового излучения, при испытании покрытий в этих условиях также не наблюдается подпленочной коррозии металла.

По степени воздействия на организм человека грунтовка относится к 4-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007. Гарантийный срок грунтовки не менее 24 месяцев с даты изготовления. Состав грунтовки запатентован [7]. Разработаны ТУ ВУ 100029049.076-2010 «Грунтовка двухупаковочная антикоррозионная водно-дисперсионная».

Антикоррозионная эпоксидная грунтовка является новым современным материалом, обеспечивающим эффективную антикоррозионную защиту металлических конструкций от коррозии в агрессивных солевых средах, повышающим экологическую чистоту производства и улучшающим санитарно-гигиенические условия труда. Грунтовка не имеет неприятного запаха и не содержит растворителей, поэтому рекомендуется для применения в подземных резервуарах, в замкнутых или с плохой вентиляцией помещениях. Кроме того, покрытие на ее основе хорошо воспринимает финишный слой из множественных ЛКМ.

**4. Гидрофобизирующий материал на основе водной эпоксидной эмульсии.** Большинство строительных материалов, таких как кирпич, бетон, минеральная штукатурка и т.п., имеют пористую структуру и довольно хорошо пропускают воду. Чрезмерное увлажнение фундаментов и подземных участков стен не только способствует развитию грибка, плесени и бактерий, но и приводит к образованию протечек воды, которая, вымывая частицы раствора, постепенно разрушает конструкцию здания. Кроме того, влага, попавшая в поры, замерзая зимой, приводит к образованию трещин на глубину своего проникновения. Это одна из основных причин порчи фундаментов и других элементов конструкций, не обработанных гидроизоляционными материалами. Придание водоотталкивающих свойств (гидрофобизация), обеспечение долговременной защиты и сохранение внешнего вида строительных конструкций из бетона, кирпича и т.д. подтверждают целесообразность проведения такой обработки, что, безусловно, приведет к увеличению срока эксплуатации зданий и сооружений при сохранении декоративно-эстетических характеристик строительных материалов.

Таблица 7. Характеристики гидрофобизированных образцов

Table 7. Characteristics of hydrophobized samples

| Номер состава | Содержание ЭС в пропитке, мас.% | Краевой угол смачивания водой эпоксидной пленки, град |
|---------------|---------------------------------|---|
| 1             | 5                               | 92  |
| 2             | 10                              | 105   |
| 3             | 15                              | 117   |
| 4             | 20                              | 119   |

С целью создания гидроизоляционного эпоксидного материала были проведены исследования по разработке пропиточных водоотталкивающих составов на основе 60%-ной ВЭ смолы ЭД-20, сшивающего агента Epilink 701 и вспомогательных добавок [3]. Жизнеспособность пропиточных композиций после совмещения их с отвердителем при температуре  $20 \pm 2$  °С составляет 80 мин; условная вязкость, определяемая на вискозиметре ВЗ-4 – 15–20 с.

Готовые пропитки наносили на увлажненную поверхность образцов (бетон, кирпич) кистью, валиком или краскопультом в два слоя с промежуточной сушкой

2–3 ч при температуре  $20 \pm 2$  °С. Проведена серия экспериментов по определению величин углов смачивания водой (методом сидячей капли) [8]. Результаты эксперимента приведены в табл. 7.

На рис. 2 представлены микрофотографии поверхности образцов до и после их обработки составом №3. Как видно, ярким визуальным эффектом от применения эпоксидного гидрофобизатора на поверхности пористого строительного материала минерального происхождения является так называемый «эффект лотоса» («биддинг-эффект», «эффект росы»), возникшего, как следствие крайне низкой смачиваемости поверхности.

Водопоглощение к 48-часовой выдержке образцов в воде практически достигает постоянных значений и его конечные показатели у гидрофобизированных образцов ниже, чем у исходных (табл. 8). Это является немаловажным фактором, поскольку при эксплуатации зданий гидрофобизированные поверхности служат барьером, препятствующим проникновению влаги в толщу материала.

Проведенные исследования показали, что глубина проникновения водоотталкивающего состава в обрабатываемую поверхность материала составляет ~3–5 мм. Но при этом, как видно из табл. 8, прочность пропитанных образцов возрастает. Полученные данные, вероятно, можно

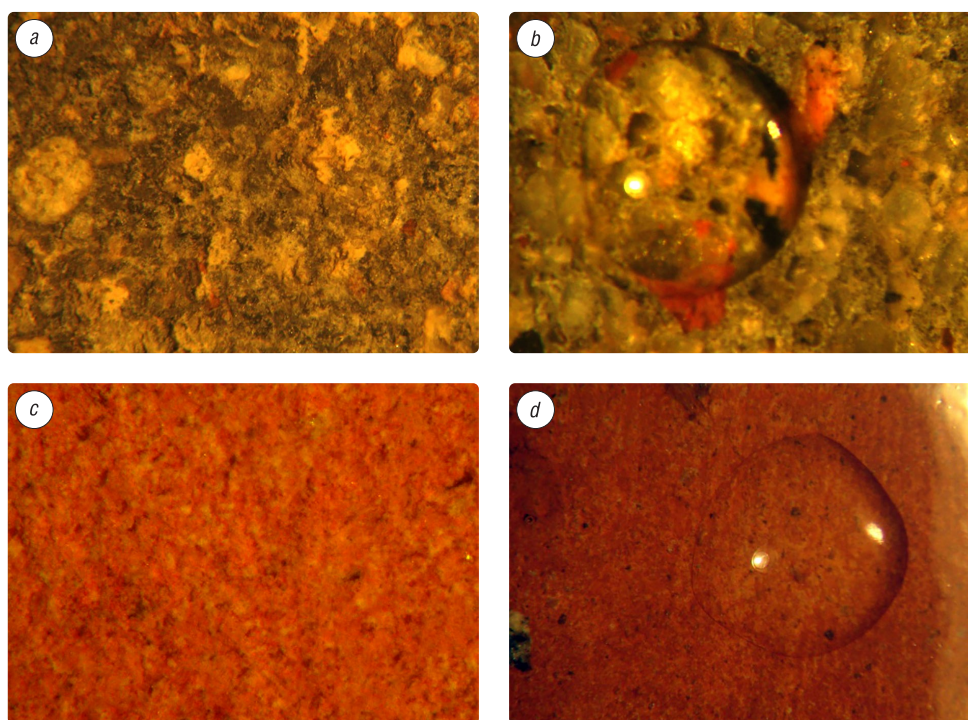


Рис. 2. Микрофотографии образцов до (a, c) и после (b, d) обработки их поверхности гидрофобизатором №3. Бетон (a, b); керамический кирпич (c, d). Увеличение  $\times 165$

Fig. 2. Micrographs of samples before (a, c) and after (b, d) surface treatment with water repellent №3. Concrete (a, b); ceramic brick (c, d). Magnification  $\times 165$

Т а б л и ц а 8. Технические характеристики образцов. (Гидрофобизатор – состав № 3)

T a b l e 8. Specifications of samples. (Water repellent – composition number 3)

| Свойства   | Технические характеристики образцов |                      |                     |                      |
|--|-------------------------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
|  | мелкозернистый бетон                |                      | керамический кирпич |                      |
|  | исходный                            | после гидрофобизации | исходный            | после гидрофобизации |
| Предел прочности при сжатии, МПа                     | 46,05                               | 64,58                | 19,62               | 27,54                |
| Водопоглощение, %, через 48 ч испытаний ГОСТ 7025-67 | 1,46                                | 0,48                 | 11,53               | 5,82                 |

объяснить размером микрокапель эпоксидной эмульсии, которая способна проникать в микро- и мезопоры и обволакивать их стенки тончайшим слоем гидрофобной пленки, но не закупоривая их. Это приводит к уменьшению силы электростатического взаимодействия между молекулами жидкости и молекулами твердого тела и способствует повышению его прочности и уменьшению водопоглощения изделий.

Образцы, обработанные гидрофобизирующими составами № 3 и 4, выдержали 50 циклов замораживания и оттаивания без видимых разрушений поверхности. При этом снижения прочности образцов не наблюдается.

Гидроизоляционный материал экологичен, не содержит органических растворителей, не имеет запаха, пожаро- и взрывобезопасен, относится к 4-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007-76. Разработаны ТУ ВУ 100 029 049.099-2015 «Пропитка гидроизоляционная на основе водной эпоксидной эмульсии».

Таким образом, разработан состав гидрофобизирующей пропитки, предназначенной для защиты строительных материалов от капиллярного проникновения воды, предотвращения образования высолов, появления трещин и повышения прочностных характеристик. По качеству пропитка не уступает продукции импортного производства, а по стоимости более доступна для потребителей.

**5. Эпоксидные краски для декорирования стеклоизделий.** В настоящее время во всем мире идет рост объемов выпуска изделий из стекла, расширяется их ассортимент, улучшаются свойства как эксплуатационные, так и эстетические. Естественно, многие заказчики стеклянных изделий стремятся сделать их интересными и индивидуальными. Для этих целей отлично подходит декорирование стекла.

Традиционный способ декорирования стеклоизделий – нанесение на их наружную поверхность обжиговых легкоплавких свинецсодержащих эмалей, которые не могут причинить вреда тем, кто пользуется декорированными изделиями, так как содержащиеся в эмалевых покрытиях соединения свинца прочны. Однако на стадии производства данных эмалей положение вызывает беспокойство. На участках, где загружается и варится шихта на основе свинцового сурика, готовится тонкодисперсный порошок для эмалей, содержание свинцовых соединений в воздухе бывает выше предельно допустимых концентраций в 2–4 раза. Согласно действующим СанПиН 13-3 РБ 01, предельно-допустимое количество свинца в воздухе рабочей зоны не должно превышать  $0,02 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$ ; а выделяющееся из декоративных покрытий в процессе санитарно-химических испытаний стеклоизделий –  $0,03 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$ .

Альтернативой, например, производству свинецсодержащих эмалей может быть выпуск бесвинцовых, обладающих достаточно широкой палитрой и ни в чем не уступающих свинцовым эмалевым покрытиям по качеству [9]. Однако недостатками традиционного обжигового метода декорирования являются высокая энергоемкость процесса и себестоимость продукции. Кроме того, температура обжига декорированных изделий находится в опасной близости от температуры размягчения стекла, что ведет к усложнению подбора температурного режима обработки и зачастую приводит к деформации декорируемых изделий. Современное производство художественных изделий из стекла требует нетрадиционных методов декорирования с применением новых экологически безопасных безобжиговых материалов с высокой атмосферостойкостью. Основой для создания экологически безопасных ЛКМ могут выступать ВЭ ЭС.

Разработанные в ИОНХ НАН Беларуси краски для декорирования стекла представляют собой композицию, состоящую из двух частей смешивающихся непосредственно перед применением. Одна часть (компонент А) включает в себя пигмент, наполнитель, технологические добавки и связующее (60%-ную ВЭ ЭС марки ЭД-20), вторая (компонент В) – отвердитель – Epilink 701.

В результате проведенных исследований была разработана рецептура базового состава краски белого цвета [3]. Для изготовления цветных красок использовали неорганические колеровочные пасты компании торгового дома «Летний сад», РБ, которые добавляли в базовую краску в количестве 2–7 мас.%. Для изготовления более широкой гаммы цветовых оттенков красок их смешивали между собой в определенных пропорциях. Результаты испытаний устойчивости красочных покрытий к действию некоторых химических сред приведены в табл. 9.

Т а б л и ц а 9. Химическая устойчивость красочных покрытий

T a b l e 9. Chemical resistance of paint coatings

| Цвет краски | Прирост массы декоративного покрытия после воздействия химических реагентов, г (в пересчете на 100 см <sup>2</sup> поверхности) |                             |                                     |                             |
|-------------|---|-----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
|             | дистиллированной воды   |                             | 2%-ного раствора углекислого натрия |                             |
|             | при (20±2) °С в течение 30 ч  | при (98±2) °С в течение 2 ч | при (20±2) °С в течение 30 ч        | при (98±2) °С в течение 2 ч |
| Белая       | 0,00286   | 0,00387                     | 0,00133                             | 0,00344                     |
| Желтая      | 0,00285   | 0,00395                     | 0,00135                             | 0,00348                     |
| Зеленая     | 0,00288   | 0,00391                     | 0,00134                             | 0,00346                     |
| Черная      | 0,00289   | 0,00388                     | 0,00131                             | 0,00349                     |

Как следует из данной таблицы, после воздействия вышеуказанных реагентов покрытия, независимо от цвета, имеют небольшой прирост массы. Покрытия сохраняют свою целостность и цвет, в них отсутствуют следы трещин, пузырей, отслоений от стеклоподложки. По химической устойчивости стеклянные изделия, декорированные разработанными красками, вполне конкурентноспособны с изделиями, декорированными органосодержащей акрилово-эпоксидной краской с температурой сушки покрытий 170 °С [10].

В табл. 10 приведены значения адгезии на отрыв к стеклоподложке декоративных покрытий до и после проведения испытаний в химических реагентах.

Т а б л и ц а 10. Сравнительные характеристики прочности сцепления со стеклоподложкой эпоксидных композиций при толщине клеевого шва 2 мм

T a b l e 10. Comparative characteristics of the adhesion strength to the glass structure of epoxy compositions with a glue joint thickness of 2 mm

| Цвет краски | Прочность на отрыв, МПа |  |                             |                                     |                             |
|-------------|-------------------------|--|-----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
|             | до испытаний            | после воздействия химических реагентов |                             |                                     |                             |
|             |                         | дистиллированной воды                  |                             | 2%-ного раствора углекислого натрия |                             |
|             |                         | при (20±2) °С в течение 30 ч           | при (98±2) °С в течение 2 ч | при (20±2) °С в течение 30 ч        | при (98±2) °С в течение 2 ч |
| Белая       | 3,87                    | 3,16                                   | 2,15                        | 3,59                                | 2,73                        |
| Желтая      | 3,89                    | 3,18                                   | 2,18                        | 3,58                                | 2,76                        |
| Зеленая     | 3,91                    | 3,20                                   | 2,22                        | 3,61                                | 2,67                        |
| Черная      | 3,93                    | 3,22                                   | 2,24                        | 3,63                                | 2,69                        |

Из данных, представленных в таблице, видно, что эпоксидные краски обладают хорошими адгезионными свойствами. Следует отметить, что после проведения испытаний на всех образцах наблюдается когезионный отрыв с частями стеклоподложки, что свидетельствует о хорошем сцеплении красочных композиций с основой.

Разработаны ТУ ВУ 100029049.103-2015 «Краска на водной эпоксидной эмульсии для декорирования стекла». Использование разработанных эпоксидных красок для декорирования стекла позволит быстро реагировать на запросы потребителя. Преимущество новых красок – экологичность и безопасность.

**Выводы.** Систематически исследованы и разработаны импортозамещающие составы ВЭ ЭС системы вода–олигомер–эмульгатор–полимер–модификатор для практических целей, а также созданы технологии эффективного процесса их эмульгирования с учетом существующего промышленного оборудования.



Разработаны экологически безопасные и быстро адаптируемые под требования потребителя составы полимерных композиционных материалов (клеи, антикоррозионная грунтовка, гидроизоляционная пропитка, краски для декорирования стеклоизделий) на основе ВЭЭС, осуществлена их апробация на производстве, проведены климатические, антикоррозионные и физико-механические испытания.

### Список использованных источников

1. Динниссен, Т. Водные эпоксидные связующие системы / Т. Динниссен, Ю. В. Ташкинова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 1–2. – С. 58–62.
2. Бабкин, О. Э. Водоразбавляемые фторуретановые покрытия / О. Э. Бабкин, Л. А. Бабкина, О. С. Айкашева // Промышленная окраска. – 2009. – № 6. – С. 8–10.
3. Шинкарева Е. В. Эмульсии промышленных олигомеров в водных средах. Регулирование их коллоидно-химических свойств и применение / Е. В. Шинкарева, В. Д. Кошевар; Ин-т общ. и неорган. химии Нац. акад. наук Беларуси: Монография. – Минск: Минар, 2015. – 422 с.
4. Способ получения эпоксидной дисперсии: пат. 12535 С1 Респ. Беларусь, МПК С 08 J 3/02, С 08 L 63/00 / В. Д. Кошевар, Е. В. Шинкарева, И. П. Кажуро. – Оpubл. 30.10.2009.
5. Система углеволоконного усиления несущих конструкций транспортных и промышленно-гражданских сооружений // Технология строительства. – 2004. – № 4 (32). – С. 58–59.
6. Эпоксидная клеевая водно-дисперсионная композиция: пат. 19926 Респ. Беларусь, МПК С 09 J 163/02, С 08 G 59/50, С 08 L 63/00, С 08 K 13/02 / Е. В. Шинкарева, В. Д. Кошевар, П. И. Статкевич, С. Н. Леонович. – Оpubл. 07.12.2015.
7. Водно-дисперсионная антикоррозионная грунтовка: пат. 16196 Респ. Беларусь, МПК С 09 D 5/08 / Е. В. Шинкарева, В. Д. Кошевар. – Оpubл. 30.08.2012.
8. Нуштаева, А. В. Эмульсии, стабилизированные твердыми частицами / А. В. Нуштаева. – М.: НИЦ Инфа-М, 2014. – 160 с.
9. Шинкарева, Е. В. Химическая стойкость легкоплавких эмалей для декорирования стеклоизделий / Е. В. Шинкарева, Г. В. Бычко // Стекло и керамика. – 2005. – № 9. – С. 31–32.
10. Иванова, В. М. Прозрачные краски для декорирования стеклоизделий / В. М. Иванова, Л. С. Широкова, З. М. Хасанова // Стекло и керамика. – 1990. – № 11. – С. 18–19.

### References

1. Dinnissen A. M., Tashkinova Yu. V. Water epoxy binding systems. *Lakokrasochnie materialy i ikh primeneniye* = *Russian coatings journal*, 2008, no. 1–2, pp. 58–62 (in Russian).
2. Babkin O. E., Babkina L. A., Aikasheva O. S. Waterborne fluorourethane coatings. *Promyshlennaya okraska* [Industrial coatings], 2009, no. 6, pp. 8–10 (in Russian).
3. Shinkareva E. V., Koshevar V. D. *Emulsions of industrial oligomers in aqueous media. Regulation of their colloidal chemical properties and application*. Minsk, Minar Publ., 2015. 422 p. (in Russian).
4. Koshevar V. D., Shinkareva E. V., Kazhuro I. P. *A method of obtaining epoxy dispersion*. Patent No. 12535 C1 Republic of Belarus, 2009 (in Russian).
5. The system of carbon fiber reinforcement of supporting structures of transport and industrial civil structures. *Tekhnologiya stroitel'stva* [Technology of construction], 2004, no. 4 (32), pp. 58–59 (in Russian).
6. Shinkareva E. V., Koshevar V. D., Statkevich P. I., Leonovich S. N. *Epoxy adhesive water dispersion composition*. Patent No. 19926 Republic of Belarus, 2015 (in Russian).
7. Shinkareva E. V., Koshevar V. D. *Water dispersion anticorrosion primer*: Patent No. 16196 Republic of Belarus, 2012 (in Russian).
8. Nushtaeva A. V. *The emulsions stabilized by particulate matters*. Moscow, Nauchnaya mysl' Publ., 2014. 160 p. (in Russian).
9. Shinkareva E. V., Bychko G. V. Chemical resistance of low-melting enamels for decorating glass products. *Glass and ceramics*, 2005, vol. 62, no. 9–10, pp. 293–294. <https://doi.org/10.1007/s10717-005-0095-0>
10. Ivanova V. M., Shirokova L. S., Khasanova Z. M. Transparent paints for decorating glassware. *Steklo i keramika* = *Glass and ceramics*, 1990, no. 11, pp. 18–19 (in Russian).

### Информация об авторе

Шинкарева Елена Владимировна – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shynkarowa@yandex.ru

### Information about the author

Elena V. Shinkareva – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shynkarowa@igic.bas-net.by

Т. Ф. Кузнецова, А. И. Иванец, В. С. Комаров

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ МЕТАЛЛОСИЛИКАТОВ ТИПА M41S И ИХ АДсорбЦИОННЫЕ И КАПИЛЛЯРНО-КОНДЕНСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

**Аннотация.** Проведен низкотемпературный синтез мезопористых силикатов, содержащих *d*-металлы. Измеренные изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, полученные хромо-, ванадо- и цирконосиликатными адсорбентами, относятся к типу IV(b) изотерм сорбции по классификации IUPAC. Изотермические кривые такого рода присущи мезопористым системам с типом M41S упорядочения составляющих элементов. Увеличение pH осаждения и рост содержания металла приводят к аморфизации образцов и искажению надмолекулярной решетки с единой регулярной геометрией и дальним порядком.

**Ключевые слова:** мезопористое молекулярное сито, M41S, капиллярно-конденсационный гистерезис

**Для цитирования.** Кузнецова, Т. Ф. Низкотемпературный синтез мезопористых металлосиликатов типа M41S и их адсорбционные и капиллярно-конденсационные свойства / Т. Ф. Кузнецова, А. И. Иванец, В. С. Комаров // Вестн. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 338–344. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-338-344>

T. F. Kouznetsova, A. I. Ivanets, V. S. Komarov

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

## LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS OF MESOPOROUS M41S METAL-SILICATES AND THEIR ADSORPTION AND CAPILLARY-CONDENSATION PROPERTIES

**Abstract.** Low-temperature synthesis of the mesoporous silicates containing *d*-metals is carried out. The measured isotherms of low-temperature nitrogen adsorption-desorption by chrome, vanadium and zirconium silicate adsorbents belong to Type IV (b) of sorption isotherms on IUPAC classification. Such isothermal curves are inherent in mesoporous systems with the M41S type of ordering of the making elements. Increasing pH of sedimentation and metal content lead to amorphization of samples and distortion of a supramolecular lattice with uniform regular geometry and a long-range ordering.

**Keywords:** mesoporous molecular sieve, M41S, capillary – condensation hysteresis

**For citation.** Kouznetsova T. F., Ivanets A. I., Komarov V. S. Low-temperature synthesis of mesoporous M41S metal-silicates and their adsorption and capillary-condensation properties. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 338–344 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-338-344>

**Введение.** Основу многих гетерогенных систем в современном катализе, а также в молекулярно-ситовом разделении газов, очистке, выделении и хранении компонентов жидких и газовых сред составляют упорядоченные микро- и мезопористые неорганические материалы [1–5]. Цеолиты, как кристаллические микропористые молекулярные сита, наряду с их общепризнанными молекулярно-ситовыми свойствами, долгое время были известны только в качестве кислотных катализаторов в газофазных реакциях. Лишь после реализации изоморфного замещения кремния и алюминия *d*-элементами у цеолитов были обнаружены окислительно-восстановительные свойства [3]. Авторы в работе [6], изучив структуру, термостабильность и адсорбционные свойства титаносодержащих каркасных цеолитов типа Y, L, эрионита и морденита в K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и H<sup>+</sup>-формах, полученных путем их адсорбционного насыщения парами TiCl<sub>4</sub> с последующим восстановлением титана водородом, обнаружили, что образцы проявляют высокую каталитическую активность в реакциях окисления и полимеризации. Сложное модифицирование цеолитов приводило к их аморфизации, очень сильной для декатионированных образцов, но мало заметной для K<sup>+</sup>- и Na<sup>+</sup>-форм и особенно для высококремнеземного морденита. Локализация

ция *d*-металлов и их комплексов в цеолитах, компенсирующая анионный заряд каркаса, происходила в больших полостях цеолита [7].

Мезопористые молекулярные сита класса M41S, объединяющие силикаты с гексагональной, кубической или пластинчатой упаковкой цилиндрических пор, обнаруживают узкие распределения пор по размерам, аналогичные классическим цеолитам, но с преобладающим эффективным размером от 2 до 50 нм, высокими удельными значениями площади поверхности  $\geq 1000 \text{ м}^2/\text{г}$  и объема пор  $\approx 1,0 \text{ см}^3/\text{г}$ , а также значительными гидро- и термостабильностью [1, 3, 8]. Начальный мезопористый материал MCM-41 по химическому составу является аморфным оксидом кремния(IV) с терминальными ОН-группами, в котором однородные поры объединены в надмолекулярную решетку с единой регулярной геометрией и дальним порядком. Вещество MCM-41 демонстрирует рентгеновскую дифракцию из трех наиболее заметных пиков в области малых брегговских углов при *d*-значениях ( $d_{100} = 3,98$ ,  $d_{110} = 2,29$ ,  $d_{200} = 1,98$  нм), отражающих расстояния «от поры к поре» [3, 5], и в этом смысле его пористая структура является «кристаллической». Согласно IUPAC [1], его состав и строение после прокаливания схематически описываются «кристаллохимической формулой»:



где символ (*H*) относится к гексагональной кристаллической системе, а левые нижние индексы *h* и *p* – к аморфному оксиду кремния(IV) или поре соответственно (от английских «Hexagonal», «host» и «pore»). Одномерная пористая система выстроена гексагонально упакованными параллельными цилиндрическими капиллярами [001] с эффективным диаметром 3,7 нм.

Синтез мезопористых молекулярных сит осуществляют, как правило, гидротермальным методом на алкилтриметиламмониевых или алкилпиридиниевых шаблонах, используя различные прекурсоры оксида кремния(IV), от коллоидного кремнезема до тетраэтоксиртосиликата в присутствии разнообразных противоионов, глинозема и каталитически активных металлов, влияющих на свойства стенок пор [3–5, 8]. Последнее обстоятельство не только открывает серьезные перспективы для новых каталитических реакций, помимо селективного окисления и крекинга, но и фокусирует внимание исследователей на способности мезопористых молекулярных сит генерировать свободные радикалы в присутствии следовых количеств кислорода и влиять на каталитическую активность в реакциях, катализируемых кислотами.

Работа посвящена разработке низкотемпературного синтеза мезопористых силикатов, содержащих *d*-металлы и обладающих свойствами мезопористых молекулярных сит класса M41S. Цель – изучить адсорбционные характеристики и структуру полученных материалов для выявления новых областей их применения в сорбции и катализе. Исходя из задачи, адсорбционный метод исследования был выбран как наиболее информативный среди иных методов изучения текстуры, изменяющейся посредством заполнения пустот, выравнивания заряда поверхности, стабилизации структурных единиц и т.д.

**Экспериментальная часть.** В качестве исходных веществ использовали химически чистые (оксо)соли хрома, циркония, ванадия и олигомерные формы оксида кремния (IV) в виде жидкого стекла с концентрацией  $\text{SiO}_2$  5,5 мас.%. Считали, что вид аниона в соли металла не влияет на текстуру получаемого продукта. Металлосиликаты с различным массовым соотношением Me/Si (%) получали осаждением в периодическом режиме, взяв за основу синтез алюмосиликатного катализатора нейтрализацией смеси растворов соли металла и силиката натрия [8]. В качестве темплата использовали хлорид цетилпиридиния в мицеллярной форме. Для нейтрализации щелочи применяли 35%-ную серную кислоту. Добавленную к реакционной смеси соль металла гидролизировали, доводя раствором  $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$  до фиксированных значений pH (от 3 до 10). Осадок отделяли и высушивали на воздухе, суспендировали в растворе сульфата аммония и дважды в растворе  $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ , после чего двукратно промывали дистиллированной водой. Полученный ксерогель прокачивали в муфельной печи при 923 К в течение 2 ч. Текстуру образцов оценивали удельными характеристиками объема пор и площади поверхности, вычисленными из изотерм низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Изотермы измеряли объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020MP. Удельную поверхность определяли методами БЭТ ( $A_{\text{БЭТ}}$ ) и Ленгмюра ( $A_L$ ), площадь внешней поверхности ( $A_{\text{ext}}$ ) – сравнительным

методом  $t$ -графика. Среднюю статистическую толщину  $t$  адсорбционной пленки определяли по уравнению Гаркинса–Юры:

$$t = (n/n_m) \times \sigma,$$

где  $n/n_m$  – число статистических монослоев в пленке;  $n_m$  – емкость монослоя в молях адсорбата;  $\sigma$  – толщина одного слоя, равная для азота при 77 К 0,354 нм в предположении плотнейшей гексагональной упаковки молекул в адсорбционной пленке.

Анализируемую изотерму перестраивали в  $t$ -график в виде функции  $n = f(t)$ . Замена  $p/p_0$  на  $t$  позволяла проводить сравнение изотермы и стандартной  $t$ -кривой. Внешнюю площадь поверхности  $A_{\text{ext}}$  в расчете на единицу массы твердого тела получали как разность удельной поверхности (по БЭТ) и площади поверхности  $A_{\text{micro}}$  микропор, вычисленной  $t$ -методом:

$$A_{\text{ext}} = A_{\text{BET}} - A_{\text{micro}}.$$

Методом одной точки (по Гурвичу) рассчитывали объем ( $V_{\text{sp}}$ ) пор. Десорбционный кумулятивный объем ( $V_{\text{ВН дес}}$ ) группы пор диаметром в диапазоне от 1,7 до 300 нм определяли методом ВЖН (Барретта–Джойнер–Халенды). Для описания реальной текстуры образцов использовали модель NLDFT (*NonlocalDensityFunctionalTheory*). Образцы перед анализом вакуумировали при температуре 523 К и остаточном давлении  $133,3 \times 10^{-3}$  Па в течение 2 ч.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1–3 приведены линейные изотермы низкотемпературной сорбции азота и кривые NLDFT-распределения пор образцов  $\text{SiO}_2$  по размеру. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота имеют черты изотерм типа IV(b) (по IUPAC [9]), с характерным резким увеличением количества адсорбированного азота при относительном давлении  $p/p_0 \approx 0,20$ – $0,30$ , присущим упорядоченным мезопористым материалам класса M41S. Всем изотермам свойственен обратимый участок при низких значениях относительного давления и петля капиллярно-конденсационного гистерезиса при более высоких  $p/p_0 > 0,42$ , что позволяет отнести изученные кремнеземы к мезопористым адсорбентам.

Форма петель капиллярно-конденсационного гистерезиса в области средних значений относительных давлений,  $0,42 < p/p_0 < 0,8$ – $0,9$ , идентифицируется как H4 и при очень высоких значениях  $p/p_0 > 0,8$ – $0,9$  – как H3 (рис. 1–3). Оба типа петель связаны с упаковкой частиц, образованных силикатными слоями [9]. Согласно NLDFT-распределениям пор образцов и формальным расчетам по ВЖН, средний (гидравлический) диаметр пор может находиться в узком диапазоне 2–3 нм (рис. 1–3).

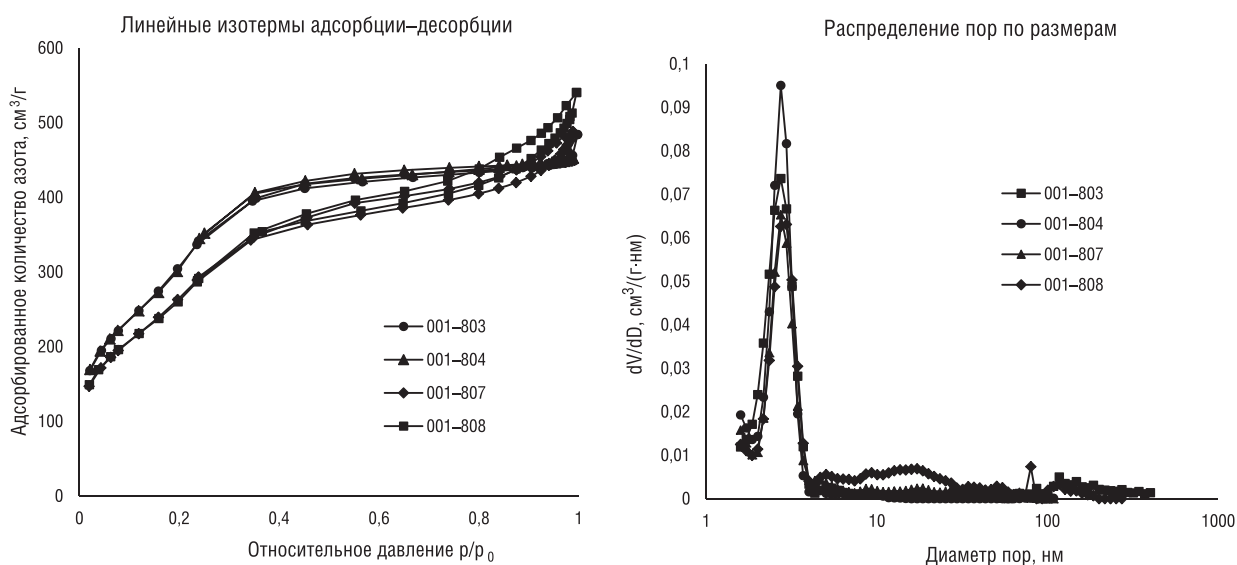


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и NLDFT-распределение пор по размеру для хромосиликатов, полученных при массовом соотношении Cr/Si (%), равном 5/95, и различном значении pH: 803 – 3; 804 – 5; 807 – 8; 808 – 10

Fig. 1. Low-temperature nitrogen adsorption-desorption isotherms and NLDFT-pore size distribution for chromosilicates obtained with a Cr / Si weight ratio (%) equal to 5/95 and different pH values: 803 – 3; 804 – 5; 807 – 8; 808 – 10

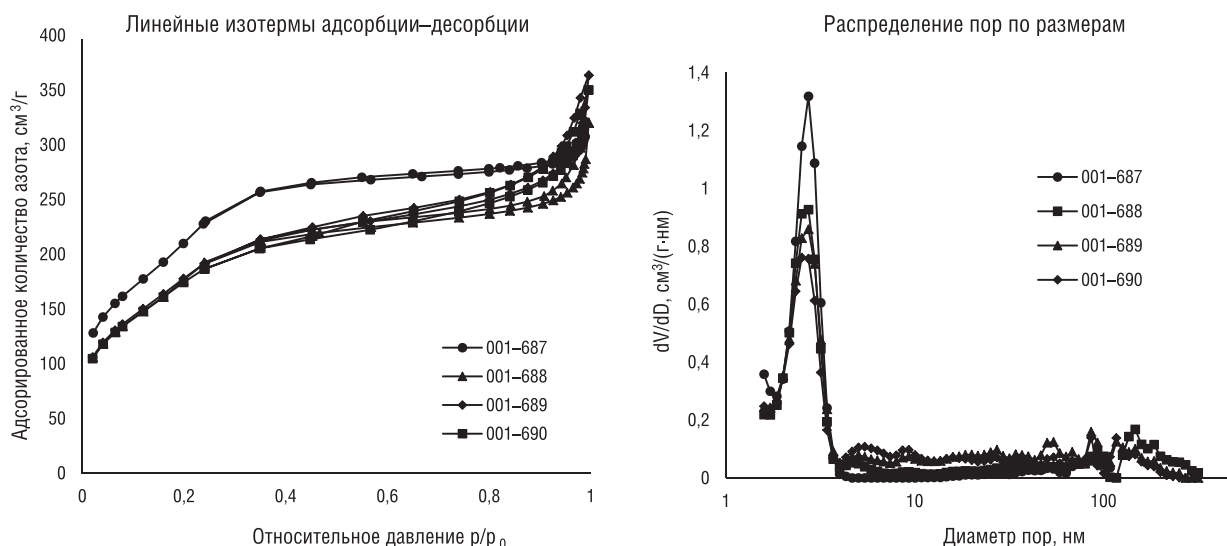


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и NLDFT-распределение пор по размеру для цирконосиликатов, полученных при массовом соотношении Zr/Si (%), равном 15/85, и различном значении pH: 687 – 3; 688 – 5; 689 – 8; 690 – 10

Fig. 2. Low-temperature nitrogen adsorption-desorption isotherms and NLDFT pore size distribution for zirconsilicates obtained with a Zr/Si weight ratio (%) equal to 15/85 and different pH values: 687 – 3; 688 – 5; 689 – 8; 690 – 10

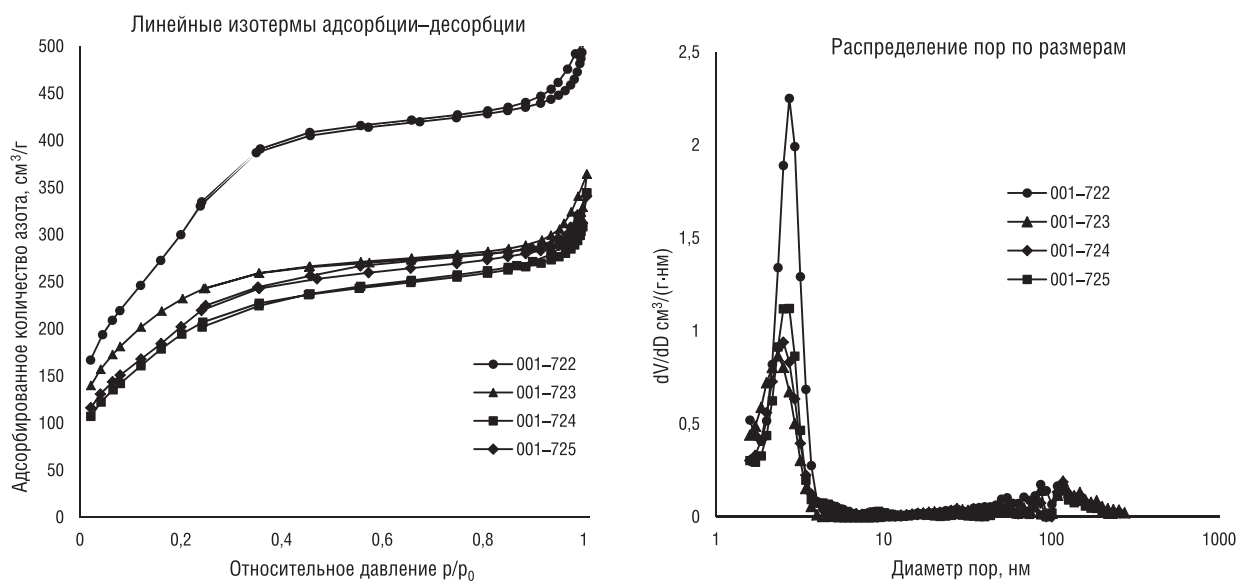


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и NLDFT-распределение пор по размеру для ванадосиликатов, полученных при массовом соотношении V/Si (%), равном 15/85, и различном значении pH: 722 – 3; 723 – 5; 724 – 8; 725 – 10

Fig. 3. Low-temperature nitrogen adsorption-desorption isotherms and NLDFT pore size distribution for vanadosilicates obtained with a V / Si weight ratio (%) equal to 15/85 and different pH values: 722 – 3; 723 – 5; 724 – 8; 725 – 10

Из табл. 1 видно, что у хромосиликатов наблюдается падение удельной поверхности с ростом значения pH от 3 до 8 и некоторое увеличение этого параметра при pH 10. Удельный объем пор при этом в основном либо падает с ростом pH, либо стабилизируется. Значения среднего диаметра пор возрастают от 3 до 4 нм. В отсутствие *d*-металла площадь поверхности оксида кремния(IV) по БЭТ составляет 1065 м<sup>2</sup>/г, внешняя площадь по *t*-методу – 1361 м<sup>2</sup>/г, объем пор по Гурвичу – 0,705 см<sup>3</sup>/г, кумулятивный объем мезопор – 0,406 см<sup>3</sup>/г (табл. 1). Те же параметры при введении катиона хрома(III) в молярном соотношении 4/96 составляют 1134 и 1932 м<sup>2</sup>/г и 0,836 и 0,622 см<sup>3</sup>/г (табл. 1). Гидравлические диаметры отличаются мало, и уникальное однородное

Т а б л и ц а 1. Адсорбционные и текстурные параметры хромосиликатов

T a b l e 1. Adsorption and textural parameters of chromosilicates

| ASAP 001– | Cr/Si | pH | $A_{\text{БЭГ}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | $A_{\text{ext}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | $V_{\text{sp}}, \text{ см}^3/\text{г}$ | $V_{\text{ВН дес}}, \text{ см}^3/\text{г}$ | $D, \text{ нм}$ | $D_{\text{ВН}}, \text{ нм}$ |
|-----------|-------|----|--|--|--|--|-----------------|-----------------------------|
| 782       | 1\99  | 3  | 1129                                   | 1625                                   | 0,815                                  | 0,598                                      | 2,9             | 3,8                         |
| 783       |       | 5  | 1100                                   | 1748                                   | 0,773                                  | 0,592                                      | 2,8             | 3,2                         |
| 786       |       | 8  | 976                                    | 1391                                   | 0,769                                  | 0,640                                      | 3,2             | 3,9                         |
| 787       |       | 10 | 1026                                   | 1611                                   | 0,789                                  | 0,629                                      | 3,1             | 3,8                         |
| 792       | 3\97  | 3  | 1180                                   | 1913                                   | 0,791                                  | 0,539                                      | 2,7             | 3,7                         |
| 793       |       | 5  | 1124                                   | 1840                                   | 0,760                                  | 0,520                                      | 2,7             | 3,6                         |
| 794       |       | 8  | 1004                                   | 1536                                   | 0,795                                  | 0,671                                      | 3,2             | 3,8                         |
| 795       |       | 10 | 1024                                   | 1619                                   | 0,806                                  | 0,617                                      | 3,1             | 4,1                         |
| 797       | 4\96  | 3  | 1134                                   | 1932                                   | 0,836                                  | 0,622                                      | 2,9             | 3,5                         |
| 798       |       | 5  | 1128                                   | 1710                                   | 0,839                                  | 0,671                                      | 3,0             | 3,2                         |
| 801       |       | 8  | 962                                    | 1257                                   | 0,806                                  | 0,711                                      | 3,4             | 3,8                         |
| 802       |       | 10 | 993                                    | 1327                                   | 0,836                                  | 0,762                                      | 3,7             | 3,8                         |
| 803       | 5\95  | 3  | 1161                                   | 1774                                   | 0,713                                  | 0,435                                      | 2,5             | 3,5                         |
| 804       |       | 5  | 1137                                   | 1843                                   | 0,696                                  | 0,389                                      | 2,4             | 3,0                         |
| 807       |       | 8  | 924                                    | 1424                                   | 0,746                                  | 0,544                                      | 3,0             | 4,0                         |
| 808       |       | 10 | 972                                    | 1264                                   | 0,809                                  | 0,655                                      | 3,3             | 4,3                         |
| 821       | 7\93  | 3  | 1104                                   | 1845                                   | 0,796                                  | 0,644                                      | 2,9             | 3,3                         |
| 822       |       | 5  | 1143                                   | 1600                                   | 0,851                                  | 0,667                                      | 3,0             | 3,4                         |
| 823       |       | 8  | 995                                    | 1393                                   | 0,734                                  | 0,534                                      | 2,9             | 3,8                         |
| 824       |       | 10 | 970                                    | 1471                                   | 0,849                                  | 0,722                                      | 3,5             | 4,4                         |
| 825       | 8\92  | 3  | 1218                                   | 2040                                   | 0,840                                  | 0,577                                      | 2,8             | 3,9                         |
| 826       |       | 5  | 1202                                   | 2080                                   | 0,796                                  | 0,512                                      | 2,6             | 3,3                         |
| 837       |       | 8  | 965                                    | 1201                                   | 0,727                                  | 0,548                                      | 3,0             | 4,2                         |
| 838       |       | 10 | 894                                    | 1272                                   | 0,704                                  | 0,513                                      | 3,1             | 4,5                         |
| 857       | 10\90 | 3  | 1223                                   | 1802                                   | 0,797                                  | 0,462                                      | 2,6             | 4,4                         |
| 858       |       | 5  | 1138                                   | 1677                                   | 0,751                                  | 0,483                                      | 2,6             | 3,5                         |
| 861       |       | 8  | 896                                    | 1247                                   | 0,660                                  | 0,491                                      | 2,9             | 3,9                         |
| 862       |       | 10 | 941                                    | 1297                                   | 0,702                                  | 0,498                                      | 3,0             | 4,1                         |
| 863       | 25\75 | 3  | 1143                                   | 1702                                   | 0,742                                  | 0,445                                      | 2,6             | 4,2                         |
| 864       |       | 5  | 1148                                   | 1719                                   | 0,836                                  | 0,616                                      | 2,9             | 3,8                         |
| 865       |       | 8  | 653                                    | 773                                    | 0,554                                  | 0,465                                      | 3,4             | 4,3                         |
| 869       |       | 10 | 707                                    | 904                                    | 6510,                                  | 0,575                                      | 3,7             | 4,3                         |
| 874       | Si100 | 3  | 1065                                   | 1361                                   | 0,705                                  | 0,406                                      | 2,6             | 4,7                         |

Т а б л и ц а 2. Адсорбционные и текстурные параметры цирконосиликатов

T a b l e 2. Adsorption and textural parameters of zirconosilicates

| ASAP 001– | Zr/Si | pH | $A_{\text{БЭГ}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | $A_{\text{ext}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | $V_{\text{sp}}, \text{ см}^3/\text{г}$ | $V_{\text{ВН дес}}, \text{ см}^3/\text{г}$ | $D, \text{ нм}$ | $D_{\text{ВН}}, \text{ нм}$ |
|-----------|-------|----|--|--|--|--|-----------------|-----------------------------|
| 679       | 5\95  | 3  | 837                                    | 1051                                   | 0,583                                  | 0,406                                      | 2,8             | 4,7                         |
| 680       | 5\95  | 5  | 888                                    | 1079                                   | 0,618                                  | 0,413                                      | 2,8             | 3,9                         |
| 681       | 5\95  | 8  | 895                                    | 1019                                   | 0,702                                  | 0,600                                      | 3,1             | 3,6                         |
| 686       | 5\95  | 10 | 853                                    | 1017                                   | 0,649                                  | 0,511                                      | 3,0             | 3,7                         |
| 687       | 15\85 | 3  | 776                                    | 926                                    | 0,467                                  | 0,223                                      | 2,4             | 3,8                         |
| 688       | 15\85 | 5  | 656                                    | 798                                    | 0,460                                  | 0,290                                      | 2,8             | 5,6                         |
| 689       | 15\85 | 8  | 661                                    | 773                                    | 0,530                                  | 0,377                                      | 3,2             | 6,1                         |
| 690       | 15\85 | 10 | 646                                    | 733                                    | 0,509                                  | 0,361                                      | 3,1             | 6,1                         |
| 691       | 25\75 | 3  | 653                                    | 740                                    | 0,388                                  | 0,174                                      | 2,4             | 4,7                         |
| 692       | 25\75 | 5  | 531                                    | 566                                    | 0,358                                  | 0,212                                      | 2,7             | 6,1                         |
| 693       | 25\75 | 8  | 508                                    | 475                                    | 0,515                                  | 0,412                                      | 4,1             | 8,5                         |
| 703       | 25\75 | 10 | 523                                    | 492                                    | 0,548                                  | 0,429                                      | 4,2             | 8,5                         |

Т а б л и ц а 3. Адсорбционные и текстурные параметры ванадосиликатов

T a b l e 3. Adsorption and textural parameters of vanadosilicates

| ASAP 001– | V/Si  | pH | $A_{\text{вэт}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | $A_{\text{ext}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | $V_{\text{sp}}, \text{ см}^3/\text{г}$ | $V_{\text{ВН дес}}, \text{ см}^3/\text{г}$ | $D, \text{ нм}$ | $D_{\text{ВН}}, \text{ нм}$ |
|-----------|-------|----|--|--|--|--|-----------------|-----------------------------|
| 714       | 10/90 | 3  | 950                                    | 1094                                   | 0,794                                  | 0,763                                      | 3,3             | 3,5                         |
| 715       | 10/90 | 5  | 849                                    | 946                                    | 0,685                                  | 0,636                                      | 3,2             | 3,5                         |
| 716       | 10/90 | 8  | 857                                    | 923                                    | 0,790                                  | 0,814                                      | 3,7             | 3,9                         |
| 717       | 10/90 | 10 | 842                                    | 857                                    | 0,718                                  | 0,706                                      | 3,4             | 3,5                         |
| 722       | 15/85 | 3  | 1142                                   | 1657                                   | 0,761                                  | 0,474                                      | 2,7             | 3,9                         |
| 723       | 15/85 | 5  | 857                                    | 841                                    | 0,527                                  | 0,261                                      | 2,5             | 6,4                         |
| 724       | 15/85 | 8  | 744                                    | 907                                    | 0,493                                  | 0,329                                      | 2,7             | 5,4                         |
| 725       | 15/85 | 10 | 761                                    | 963                                    | 0,496                                  | 0,279                                      | 2,6             | 5,0                         |
| 730       | 25/75 | 3  | 1039                                   | 1250                                   | 0,895                                  | 0,910                                      | 3,4             | 3,5                         |
| 731       | 25/75 | 5  | 579                                    | 596                                    | 0,432                                  | 0,296                                      | 3,0             | 4,9                         |
| 732       | 25/75 | 8  | 21                                     | 24                                     | 0,0258                                 | 0,0319                                     | 4,9             | 6,8                         |
| 733       | 25/75 | 10 | 59                                     | 56                                     | 0,131                                  | 0,134                                      | 8,9             | 11,8                        |

распределение объема мезопор по диаметру сохраняется. Объем пор при всех концентрациях  $d$ -металла, как правило, выше, чем объем пор исходного мезопористого молекулярного сита.

Итак, экспериментальные результаты и расчетные данные на рис. 1–3 и в табл. 1–3 показывают, что при увеличении pH удельные значения площади поверхности и объема пор металло-содержащих материалов обычно снижаются, а средний размер пор возрастает. При фиксированных значениях pH с ростом содержания ванадия и циркония обнаруживается преимущественно та же направленность и повторяемость значений  $A$ ,  $V$  и  $D$ , хотя закономерности изменения этих величин в зависимости от вида катиона переходного металла гораздо сложнее, что, на наш взгляд, обусловлено особенностями введения различных гетероатомов в кремнеземный каркас, а также образованием их внекаркасных разновидностей.

Известно, что в случае цеолитов изоморфное замещение, связанное с катионным обменом в анионном каркасе, осуществляется только в процессе синтеза, и что способность иона металла  $\text{Me}^{n+}$  к внедрению зависит от ионного радиуса и способности элемента находиться в соответствующем оксиде в стабильной тетраэдрической координации с критерием Полинга  $\rho$  в интервале 0,225–0,414 [7, 10]:

$$\rho = r^+/r^-,$$

где  $r^+$  и  $r^-$  – радиусы катиона и аниона соответственно.

Однако систематические исследования показывают, что, помимо Ti, существует целый ряд элементов, таких как B, Ga, Fe, Co, Mo, Zr, Zn, не подчиняющихся этому правилу [7]. Число отражений на дифрактограммах полученных образцов оксида кремния(IV), доказывающих наличие мезопористого молекулярного сита МСМ-48, невелико. Анализ дифрактограмм, измеренных в области малых брэгговских углов, дает возможность по наиболее интенсивному рефлексу  $d_{211} = 3,31$  нм (50–511 в картотеке ASTM) идентифицировать мезопористое молекулярное сито МСМ-48 с кубической пористой структурой в образцах с низким и средним (до 25 %) содержанием металла. При таких концентрациях металла геометрические параметры, по-видимому, менее важны, чем факторы, относящиеся к условиям кристаллизации гидроксидов металлов. По этим причинам непросто сформулировать критерии, предсказывающие способность элемента внедряться в анионный каркас оксида кремния(IV).

**Выводы.** Наши результаты доказывают, что при низких температурах из водных смесей в кислой среде можно синтезировать хромо-, ванадо- и цирконосиликаты, в большей или меньшей степени близкие по адсорбционным и структурным свойствам к мезопористым молекулярным ситам. Увеличение pH равносильно росту содержания металла и сопровождается аморфизацией и разупорядочением надмолекулярной решетки МСМ-48 с единой геометрией и дальним порядком.

## Список использованных источников

1. McCusker, L. B. Nomenclature of Structural and Compositional Characteristics of Ordered Microporous and Mesoporous Materials with Inorganic Hosts (IUPAC Recommendations 2001) / L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2003. – Vol. 58. – P. 3–13. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(02\)00545-0](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(02)00545-0)
2. Координационная химия / В. В. Скопенко [и др.]. – М.: Академкнига, 2007. – 487 с.
3. The Synthesis and Properties of M41S and Related Mesoporous Materials / J. C. Vartuli [et al.] // *Synthesis*. – New-York: Springer, 1998. – P. 97–119. [https://doi.org/10.1007/3-540-69615-6\\_4](https://doi.org/10.1007/3-540-69615-6_4)
4. Kuznetsova, T. F. Formation of Titanosilicate Precursors of an Active Adsorption Phase / T. F. Kuznetsova, A. I. Ivanets, L. L. Katsoshvili // *Russian J. Phys. Chem. A*. – 2017. – Vol. 91, N 4. – P. 744–748. <https://doi.org/10.1134/s0036024417040136>
5. Synthesis and Characterization of Homogeneously Mesoporous Magnesium Silicates with Prospects of Application in Catalysis and Adsorption / T. F. Kuznetsova [et al.] // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2017. – Vol. 53, N 4. – P. 658–663. <https://doi.org/10.1134/s2070205117040116>
6. Комаров, В. С. Титаносодержащие цеолиты и их свойства / В. С. Комаров, Л. П. Ширинская, Н. П. Бокхан // *Журн. физ. химии*. – 1976. – Т. 50, № 10. – С. 2464–2468.
7. Ione, K. G. Synthesis of crystalline metal silicates having zeolite structure and study of their catalytic properties / K. G. Ione, L. A. Vostrikova, V. M. Mastikhin // *J. Mol. Catal.* – 1985. – Vol. 31. – P. 355–370. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(85\)85118-x](https://doi.org/10.1016/0304-5102(85)85118-x)
8. Kuznetsova, T. F. Effect of a Template in the Synthesis of Multi-Dimensional Nanoporous Aluminosilicate with the Composition 25% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–75% SiO<sub>2</sub> / T. F. Kuznetsova, S. I. Eremenko // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2015 – Vol. 89, N 7. – P. 1269–1274. <https://doi.org/10.1134/s0036024415070201>
9. IUPAC. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* – 2015. – Vol. 87, N 9–10. – P. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
10. Pauling, L. *The Nature of Chemical Bond* / L. Pauling; 3rd edn. Cornell University Press, Ithaca, 1960.

## References

1. McCusker L. B., Liebau F., Engelhardt G. Nomenclature of Structural and Compositional Characteristics of Ordered Microporous and Mesoporous Materials with Inorganic Hosts (IUPAC Recommendations 2001). *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, vol. 58, pp. 3–13. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(02\)00545-0](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(02)00545-0)
2. Skopenko V. V., Tsvadze A. Yu. Savranskii L. I., Garnovskii A. D. *Coordination Chemistry*. Moscow, Akademkniga, 2007. 487 p. (in Russian).
3. Vartuli J. C., Roth W. J., Beck J. S., McCullen S. B., Kresge C. T. The Synthesis and Properties of M41S and Related Mesoporous Materials. *Synthesis*. New-York: Springer, 1998, pp. 97–119. [https://doi.org/10.1007/3-540-69615-6\\_4](https://doi.org/10.1007/3-540-69615-6_4)
4. Kuznetsova T. F., Ivanets A. I., Katsoshvili L. L. Formation of Titanosilicate Precursors of an Active Adsorption Phase. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2017, vol. 91, no. 4, pp. 744–748. <https://doi.org/10.1134/s0036024417040136>
5. Kuznetsova T. F., Ivanets A. I., Kulbitskaya L. V., Budeiko N. L., Savka Yu. D. Synthesis and Characterization of Homogeneously Mesoporous Magnesium Silicates with Prospects of Application in Catalysis and Adsorption. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2017, vol. 53, no. 4, pp. 658–663. <https://doi.org/10.1134/s2070205117040116>
6. Komarov V. S., Shirinskaya L. P., Bokhan N. P. Titanium zeolites and their properties. *Zhurnal fizicheskoi khimii = Russian Journal of Physical Chemistry A*, 1976, vol. 50, no. 10, pp. 2464–2468 (in Russian).
7. Ione, K. G., Vostrikova L. A., Mastikhin V. M. Synthesis of crystalline metal silicates having zeolite structure and study of their catalytic properties. *Journal of Molecular Catalysis*, 1985, vol. 31, pp. 355–370. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(85\)85118-x](https://doi.org/10.1016/0304-5102(85)85118-x)
8. Kuznetsova T. F., Eremenko S. I. Effect of a Template in the Synthesis of Multi-Dimensional Nanoporous Aluminosilicate with the Composition 25% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–75% SiO<sub>2</sub>. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2015, vol. 89, no. 7, pp. 1269–1274. <https://doi.org/10.1134/s0036024415070201>
9. IUPAC. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
10. Pauling L. *The Nature of Chemical Bond*. 3rd edn. Cornell University Press, Ithaca, 1960.

## Информация об авторах

Кузнецова Татьяна Федоровна – канд. хим. наук, доцент, зав. лаб. адсорбентов и адсорбционных процессов, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tatyana.fk@gmail.com

Иванец Андрей Иванович – д-р хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: andreiiivanets@ya.ru

Комаров Владимир Семенович – академик Национальной академии наук Беларуси, д-р хим. наук, профессор.

## Information about the authors

Tatyana F. Kouznetsova – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tatyana.fk@gmail.com

Andrei I. Ivanets – D. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Leading Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andreiiivanets@ya.ru

Vladimir S. Komarov – Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Professor.



ISSN 1561-8331 (Print)  
ISSN 2524-2342 (Online)  
УДК 544.478; 544.72

Поступила в редакцию 11.06.2019  
Received 11.06.2019

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-345-351>

*Памяти члена-корреспондента НАН Беларуси А. И. Ратько посвящается*

**А. И. Иванец, М. Ю. Рощина, В. Г. Прозорович**

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

## **ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ИБУПРОФЕНА В ПРИСУТСТВИИ ФЕНТОН-КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ $MgFe_2O_4$**

**Аннотация.** Изучены каталитические свойства наночастиц  $MgFe_2O_4$  в процессе окислительной деструкции нестероидного противовоспалительного препарата ибупрофена. Установлено влияние условий проведения каталитического процесса на эффективность разложения ибупрофена. Показано, что при содержании катализатора 0,5 г/л, концентрации  $H_2O_2$  20,0 ммоль/л и pH 6,0 в течение 40 мин достигается снижение концентрации ибупрофена с 10,0 мг/л до концентрации ниже предела обнаружения. Выявлено, что в процессе каталитической деструкции степень минерализации ибупрофена достигает 100 %. Проведенные исследования свидетельствуют о перспективности практического применения разработанного Фентон-подобного гетерогенного катализатора для очистки сточных вод от фармацевтически активных соединений.

**Ключевые слова:** гетерогенный катализ, наночастицы  $MgFe_2O_4$ , Advanced Oxidation Processes, ибупрофен, очистка воды

**Для цитирования.** Иванец, А. И. Окислительная деструкция ибупрофена в присутствии Фентон-катализатора на основе наночастиц  $MgFe_2O_4$  / А. И. Иванец, М. Ю. Рощина, В. Г. Прозорович // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 345–351. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-345-351>

*In memory of corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus A. I. Ratko*

**A. I. Ivanets, M. Yu. Roshchina, V. G. Prozorovich**

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

## **IBUPROFEN OXIDATIVE DEGRADATION IN THE PRESENCE OF FENTON-CATALYST BASED ON $MgFe_2O_4$ NANOPARTICLES**

**Abstract.** Catalytic properties of  $MgFe_2O_4$  nanoparticles during oxidative destruction of non-steroidal anti-inflammatory drug ibuprofen were studied. The influence of the conditions of the catalytic process on the efficiency of ibuprofen decomposition was established. It was shown that at the catalyst content of 0.5 g/L,  $H_2O_2$  concentration of 20.0 mmol/L and pH of 6.0 for 40 min, a decrease in the ibuprofen concentration from 10.0 mg/L to less than detected limit is achieved. It was found that in the process of catalytic destruction the degree of ibuprofen mineralization reached 100 %. The conducted research shows the prospects of practical application of the developed Fenton-like heterogeneous catalyst for wastewater treatment from pharmaceutically active compounds.

**Keywords:** heterogeneous catalysis,  $MgFe_2O_4$  nanoparticles, Advanced Oxidation Processes, ibuprofen, water purification

**For citation.** Ivanets A. I., Roshchina M. Yu., Prozorovich V. G. Ibuprofen oxidative degradation in the presence of Fenton-catalyst based on  $MgFe_2O_4$  nanoparticles. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 345–351 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-345-351>

**Введение.** В настоящее время фармацевтически активные соединения (ФАС) и их метаболиты повсеместно обнаруживаются в сточных, грунтовых, поверхностных водах и даже в питьевой воде, представляя большую угрозу здоровью людей и водной экосистеме [1, 2]. Обладая высокой стабильностью, низкой летучестью, аккумулятивными и мутагенными свойствами, загрязнение антибиотиками, гормональными и нестероидными противовоспалительными препаратами приводит к необратимым негативным последствиям для человека и окружающей среды. Основными

источниками загрязнения окружающей среды данными поллютантами являются сельское хозяйство, сточные воды фармацевтических предприятий, захоронение мусора и др. Многие ФАС также полностью не разрушаются в процессе метаболизма людьми и животными и обнаруживаются в бытовых и сельскохозяйственных стоках [3, 4].

Несмотря на токсикологические исследования побочных эффектов лекарств на здоровье человека и животных, потенциальные экологические последствия фармацевтического производства лишь в 2000-х годах стали темой научных интересов [5]. О присутствии ФАС в сточных и поверхностных водах было сообщено еще в 1970-е годы в США, что в то время не вызвало особого беспокойства [6]. Позже было обнаружено, что даже незначительные количества метаболитов ФАС отрицательно влияют на окружающую среду и живые организмы [1]. Непрерывное увеличение численности населения за прошедшие несколько десятилетий, его заметное старение во многих странах, глобализация и рост инвестиций в здравоохранение привели к существенному повышению использования фармацевтических препаратов [7]. Важно отметить, что большинство лекарственных средств не удаляются в процессе очистки сточных и бытовых вод вследствие низкой эффективности очистных сооружений в процессах удаления ФАС и их метаболитов [8]. Это обуславливает актуальность разработки новых материалов и технологий очистки природных и сточных вод.

Наиболее высокую эффективность в решении вышеуказанной задачи обеспечивает применение адсорбционных и каталитических методов. В первом случае следует учитывать важность обеспечения регенерации отработанных сорбентов для их многократного применения, а также необходимость утилизации неизбежно образующихся регенерационных вод с высоким содержанием токсичных ФАС. Это обуславливает целесообразность использования сорбентов при очистке водных сред с низкими (мкг/л) и следовыми (нг/л) концентрациями извлекаемых поллютантов [9]. Каталитическая деструкция органических соединений, устойчивых к химическому и биологическому разложению, в том числе и ФАС, является одним из наиболее перспективных методов их удаления. В связи с чем в последние два десятилетия ведутся активные исследования по разработке и применению *Advanced Oxidation Processes (AOPs)*, которые предполагают использование химически стабильных, нетоксичных и высокоактивных к широкому спектру органических загрязнителей каталитических систем на основе наноразмерных оксидов металлов [10]. При этом значительным преимуществом *AOPs* является возможность полной «минерализации» органических загрязнителей за счет генерирования сильных окислителей на основе кислородсодержащих реакционноспособных частиц, преимущественно гидроксил-радикала (ОН·).

Реакция Фентона является наиболее изученной разновидностью *AOPs*, в которой ·ОН-радикалы могут образовываться по двум различным механизмам: 1 – одноэлектронный перенос при взаимодействии ионов  $\text{Fe}^{2+}$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  (механизм Хабер–Вайсса), 2 – окисление ионов  $\text{Fe}^{2+}$  реагентом  $\text{H}_2\text{O}_2$  может также идти по двухэлектронному механизму посредством переноса атома кислорода в  $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$  (механизм Брэй–Горина) [11]. Из-за существенных недостатков применение классической реакции Фентона ограничено [12], поэтому так называемый Фентон-подобный процесс, в котором вместо раствора соли  $\text{Fe}^{2+}$  используются гетерогенные катализаторы на основе оксидов железа ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha$ ,  $\delta$ - $\text{FeOOH}$  и т.д.), более перспективный [13–15]. Особый интерес представляют ферриты металлов с общей формулой  $\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ , где  $\text{M} - \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ , характеризующиеся высокой стабильностью, развитой поверхностью, малым размером частиц и высокой каталитической активностью [16, 17]. В качестве объекта исследования нами выбран феррит магния вследствие его низкой токсичности и безопасности для живых организмов по сравнению с ферритами переходных металлов, что позволяет его использовать для решения широкого круга экологических проблем [18, 19].

Цель работы – установление закономерностей окислительной деструкции ибупрофена в присутствии наночастиц  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  в качестве Фентон-подобного катализатора и определение условий, обеспечивающих эффективную очистку модельного раствора.

**Экспериментальная часть.** Для получения катализатора на основе феррита магния использовали реактивы  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$  фирмы «5 Океанов» (Беларусь) марки «х.ч.». Для приготовления водных модельных растворов использовали ибупрофен фирмы Sigma Aldrich. Наночастицы феррита магния получали самовоспламеняющимся глицин-нитратным методом с добавлением инертной добавки  $\text{NaCl}$ , как описано нами ранее [21]. Физико-химические харак-

теристики катализатора исследованы методами рентгенофазового анализа (ADVANCE D8, Bruker), сканирующей электронной микроскопии (JSM-5610 LV, JEOL), просвечивающей электронной микроскопии (HITACHI 7700) и низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (Tristar II Plus, Micromeritics).

Каталитический эксперимент проводили при температуре 20 °С и естественном освещении. К аликвоте 50,0 мл ибупрофена ( $C = 10,0$  мг/л) вносили 25,0 мг катализатора  $MgFe_2O_4$  с заданным pH и концентрацией  $H_2O_2$ . Для установления влияния условий проведения каталитического процесса на эффективность окислительной деструкции ибупрофена варьировали концентрацию катализатора (0,2–1,0 г/л) и  $H_2O_2$  (10,0–30,0 ммоль/л), pH (4,0–8,0) и время контакта (5–40 мин). Во всех экспериментах растворы ибупрофена после добавления катализаторов выдерживали в темноте в течение 30 мин до достижения адсорбционного равновесия. Степень деструкции и минерализации ибупрофена оценивали с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии ВЭЖХ (LC-20, Shimadzu) и анализатора общего органического углерода ООУ (TOC analyzer, Shimadzu) соответственно.

Кажущуюся константу скорости ( $k'$ , 1/мин) определяли графическим методом из уравнения псевдопервого порядка:

$$\ln(C_0/C_t) = k' \times t. \quad (1)$$

Степень деградации ( $\alpha_{\text{ВЭЖХ}}$ , %) и минерализации ( $\alpha_{\text{ООУ}}$ , %) ибупрофена рассчитывали по следующим уравнениям:

$$\alpha_{\text{ВЭЖХ}} = (1 - C_0/C_t) \times 100 \%, \quad (2)$$

$$\alpha_{\text{ООУ}} = (1 - \text{TOC}_0/\text{TOC}_t) \times 100 \%, \quad (3)$$

где  $C_0$  и  $C_t$  – исходная и в момент времени  $t$  концентрация ибупрофена (мг/л);  $\text{TOC}_0$  и  $\text{TOC}_t$  – исходный и в момент времени  $t$  общий органический углерод (мг $O_2$ /л);  $t$  – время, мин.

**Результаты и их обсуждение.** Из рис. 1, *a* видно, что катализатор представляет собой феррит магния  $MgFe_2O_4$  с низкой степенью кристалличности. Параметр  $a$  кристаллической решетки составляет 8,393 Å, что незначительно отличается от справочного значения 8,370 Å и косвенно свидетельствует о наличии дефектов в кристаллической структуре изученного сорбента. Размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера, составляет 8,2 нм. Очевидно, что реальная структура формируется из агломератов вышеуказанных кристаллитов, что приводит к образованию мезопористой структуры и подтверждается изотермой адсорбции–десорбции азота (рис. 1, *b*), относящейся к типу IV по классификации IUPAC, характерному для твердых тел с наличием мезопор. Тип гистерезиса H1 присущ для цилиндрических пор, образованных

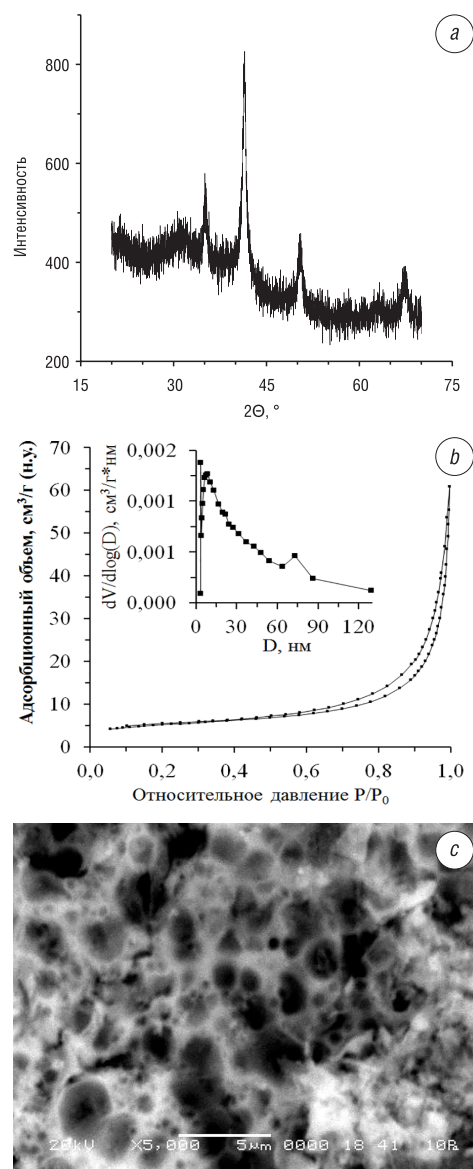


Рис. 1. Рентгенограмма (*a*), изотермы адсорбции–десорбции  $N_2$  и распределение пор по размерам (*b*), СЭМ-изображение,  $\times 5000$  (*c*) и ПЭМ-изображение,  $\times 50000$  (*d*) образца  $MgFe_2O_4$

Fig. 1. XRD spectra (*a*),  $N_2$  adsorption-desorption isotherm and pore size distribution (*b*), SEM  $\times 5000$  (*c*) and TEM  $\times 50000$  (*d*) of the  $MgFe_2O_4$  sample

агломератами из сферических частиц – глобул, однородно упакованных и близких по размеру [20]. Удельная поверхность, рассчитанная одноточечным методом БЭТ, составила  $14 \text{ м}^2/\text{г}$ , объем пор –  $0,030 \text{ см}^3/\text{г}$  и средний размер пор –  $8 \text{ нм}$ . Образец  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  состоит из сферических агломератов размером  $<1 \text{ мкм}$  (рис. 1, *c*), состоящих из первичных частиц (кристаллитов) размером  $16\text{--}26 \text{ нм}$  (рис. 1, *d*).

Согласно данным рис. 2, условия проведения каталитического процесса (концентрация катализатора и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH раствора) в исследованных диапазонах не оказывает существенного влияния на эффективность деструкции ибупрофена. Так, степень каталитической деструкции ибупрофена по данным ВЭЖХ в течение 40 мин достигает 98–100 %, при этом минимальная остаточная концентрация ибупрофена при оптимальных условиях находится ниже предела обнаружения. Несмотря на высокую эффективность процесса (рис. 2, *a*), снижение концентрации катализатора менее  $0,2 \text{ г/л}$  практически нецелесообразно ввиду сложности реального внесения данного количества материала в заданный объем очищаемого раствора, что соответствует соотношению  $V_{(\text{раствора})}/m_{(\text{катализатора})}$  более  $5000 \text{ л/г}$ . Для обеспечения наиболее высокой эффективности деструкции ибупрофена в заданных условиях концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  должна быть не менее  $20,0 \text{ ммоль/л}$  (рис. 2, *b*). Диапазон pH модельного раствора варьируется от кислого (4,0) до слабощелочного (8,0), что соответствует условиям, близким к реальным стокам (рис. 2, *c*). Важно

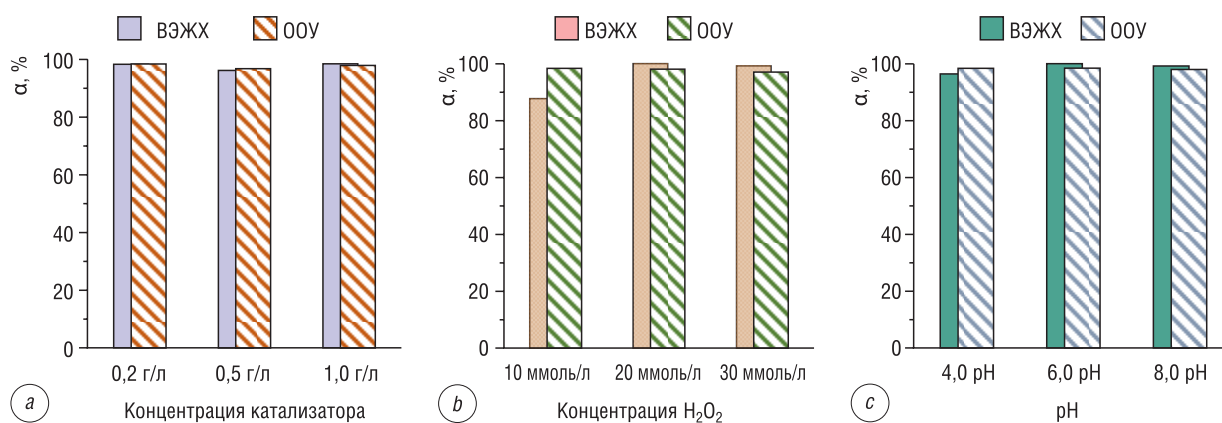


Рис. 2. Влияние концентрации катализатора (*a*) и  $\text{H}_2\text{O}_2$  (*b*) и pH водного раствора (*c*) на степень каталитической деструкции ( $\alpha_{\text{ВЭЖХ}}$ , %) и минерализации ( $\alpha_{\text{ООУ}}$ , %) ибупрофена

Fig. 2. Effect of catalyst (*a*) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  (*b*) concentration, as well as solution pH (*c*) on the degree of ibuprofen catalytic destruction ( $\alpha_{\text{HPLC}}$ , %) and mineralization ( $\alpha_{\text{TOC}}$ , %)

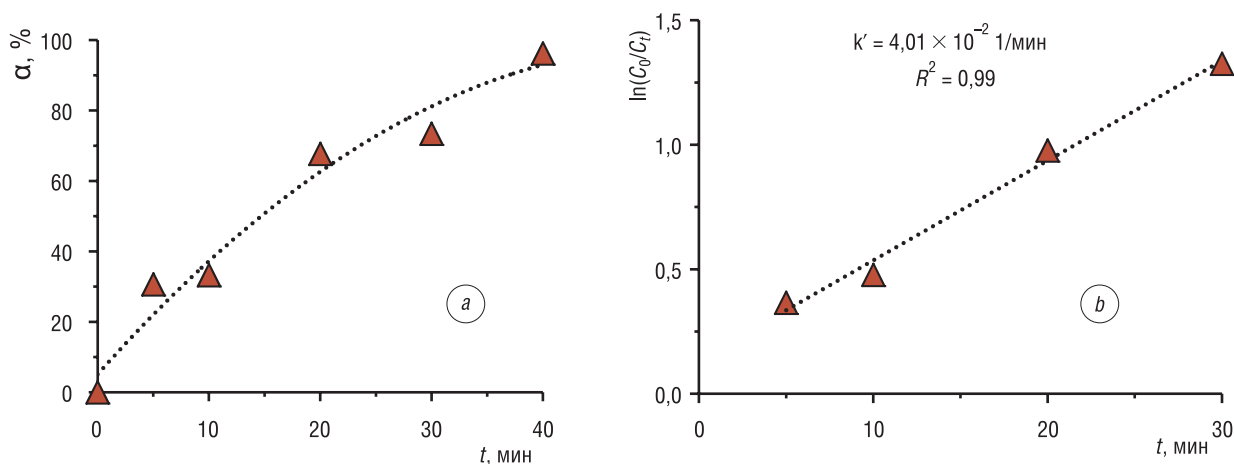


Рис. 3. Зависимость степени деструкции ибупрофена от времени контакта (*a*) и кинетика деструкции в линейных координатах модели псевдопервого порядка (*b*). Условия реакции:  $C(\text{MgFe}_2\text{O}_4) - 0,5 \text{ г/л}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} - 20,0 \text{ ммоль/л}$  и pH 6,0

Fig. 3. Dependence of the ibuprofen destruction degree on the contact time (*a*) and the destruction kinetics in the linear coordinates of the pseudo-first order model (*b*). Reaction conditions:  $C(\text{MgFe}_2\text{O}_4) - 0.5 \text{ g/L}$ ,  $C(\text{H}_2\text{O}_2) - 20.0 \text{ mmol/L}$  and pH 6.0

отметить, что степень деструкции ибупрофена практически соответствует степени минерализации, рассчитанной по значениям остаточного общего органического углерода. Это свидетельствует о возможности очистки сточных вод от фармацевтически активных соединений путем их полной минерализации без образования побочных и токсичных продуктов с использованием Фентон-подобного катализатора на основе наночастиц  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ .

Согласно данным рис. 3, а, полная окислительная деструкция ибупрофена (100 %) достигается в течение 40 мин взаимодействия. При этом зависимость степени деструкции от времени носит монотонный характер, а кинетика каталитического процесса с высокой степенью достоверности ( $R^2 = 0,99$ ) описывается моделью псевдопервого порядка (рис. 3, б). Рассчитанное значение кажущейся константы скорости составляет  $4,01 \times 10^{-2}$  1/мин, что не уступает наиболее эффективным катализаторам, описанным в литературе [21–25].

**Выводы.** В работе получен Фентон-подобный катализатор, представляющий наночастицы  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  с низкой степенью кристалличности (параметр  $a = 8,393$  Å, размер кристаллитов – 8,2 нм), характеризующийся мезопористой структурой (удельная поверхность по БЭТ – 14 м<sup>2</sup>/г, сорбционный объем – 0,030 см<sup>3</sup>/г и средний размер пор – 8 нм) состоящий из агломератов размером менее 1 мкм, образованных частицами 16–26 нм. Установлено, что при содержании катализатора 0,5 г/л, концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  20,0 ммоль/л и рН 6,0 в течение 40 мин достигается полная деструкция ибупрофена. Кинетика каталитического процесса описывается моделью псевдопервого порядка, значение кажущейся константы скорости составляет  $4,01 \times 10^{-2}$  1/мин, что не уступает лучшим аналогам. Проведенные исследования свидетельствуют о перспективности применения полученного катализатора для очистки водных сред от фармацевтически активных соединений.

**Благодарности.** Авторы выражают благодарность Prof. Mika Sillanpää и Dr. Varsha Srivastava за предоставление возможности выполнения исследования на оборудовании Department of Green Chemistry, LUT.

**Acknowledgements.** The Authors are grateful to Prof. Mika Sillanpää and Dr. Varsha Srivastava for providing the opportunity to carry out research on the equipment of the Department of Green Chemistry, LUT.

#### Список использованных источников

1. Sumpter, J. Pharmaceuticals in the Environment: Moving from a Problem to a Solution / J. Sumpter // *Green and Sustainable Pharmacy*. – Berlin: Springer-Verlag, 2010. – P. 11–22. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-05199-9\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-05199-9_2)
2. Pharmaceuticals in the environment – Global Occurrences and Perspective / T. A. Der Beek Weber [et al.] // *Environ. Toxicol. Chem.* – 2016. – Vol. 35, No. 4. – P. 823–835. <https://doi.org/10.1002/etc.3339>
3. Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process / N. Ratola [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – Vol. 239–240. – P. 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.040>
4. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes / Y. Yoon [et al.] // *Desalination*. – 2007. – Vol. 202, No. 1–3. – P. 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.033>
5. Boxall, A. The environmental side effects of medication / A. Boxall // *European Molecular Biology Organization*. – 2004. – Vol. 5, №12. – P. 1110–1116. <https://doi.org/10.1038/sj.embor.7400307>
6. Hignite, C. Drugs and Drug Metabolites as Environmental Contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and Salicylic Acid in Sewage Water Effluent / C. Hignite, D.L. Azarnoff // *Life Sci.* – 1977. – Vol. 20, No. 2. – P. 337–341. [https://doi.org/10.1016/0024-3205\(77\)90329-0](https://doi.org/10.1016/0024-3205(77)90329-0)
7. Kummerer, K. Antibiotics in the aquatic environment a review part I. / K. Kummerer // *Chemosphere*. – 2009. – Vol. 75, No. 4. – P. 417–434. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086>
8. Daigle, J. Acute responses of freshwater and marine species to ethyl estradiol and fluoxetine: MSc Thesis / J. Daigle. – USA: Louisiana State University, 2010.
9. The role of sorption processes in the removal of pharmaceuticals by fungal treatment of wastewater / D. Lucas [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2018. – Vol. 610 – 611. – P. 1147–1153. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.118>
10. Application of nanotechnologies for removing pharmaceutically active compounds in water: Development and future trends / Zh. Cai [et al.] // *Environ. Sci.: Nano*. – 2017. – Vol. 5, N 1. – P. 1–22. <https://doi.org/10.1039/c7en00644f>
11. Enami, S. Fenton chemistry at aqueous interfaces / S. Enami, Y. Sakamoto, A. J. Colussi // *Proc. National. Acad. Sci.* – 2014. – Vol. 111, No. 2. – P. 623–628. <https://doi.org/10.1073/pnas.1314885111>
12. Heterogeneous Fenton catalyst for the efficient removal of azo dyes in water / M. Blanco [et al.] // *Amer. J. Analyt. Chem.* – 2014. – Vol. 05, No. 08. – P. 490–496. <https://doi.org/10.4236/ajac.2014.58058>
13. Xu, L. Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles / L. Xu, J. Wang // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2012. – Vol. 123–124. – P. 117–126. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.028>

14. S-doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of acid orange 7 and phenol / L. Guo [et al.] // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2010. – Vol. 96, No. 1–2. – P. 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.015>
15. Boron as a promoter in the goethite ( $\alpha$ -FeOOH) phase: Organic compound degradation by Fenton reaction / A. M. Mesquita [et al.] // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2016. – Vol. 192. – P. 286–295. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.051>
16. Pouran, S. R. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions / S. R. Pouran, A. A. A. Raman, W. M. A. W. Daud // *J. Cleaner Prod.* – 2014. – Vol. 64. – P. 24–35. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.09.013>
17. Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid / Y. Wang [et al.] // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2014. – Vol. 147. – P. 534–545. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.017>
18. Magnesium ferrite nanoparticles as a magnetic sorbent for the removal of Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution / A. I. Ivanets [et al.] // *Ceram. Inter.* – 2018. – Vol. 44, No. 8. – P. 9097–9104. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.117>
19. Effect of metal ions adsorption on the efficiency of methylene blue degradation onto MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as Fenton-like catalysts / A. I. Ivanets [et al.] // *Colloids and Surf. A: Physicochemical. Engin. Aspects.* – 2019. – Vol. 571. – P. 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.071>
20. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes [et al.] // *Pure Appl. Chem.* – 2015. – Vol. 87. – P. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
21. Ibuprofen removal from a medicinal effluent: A review on the various techniques for medicinal effluents treatment / R. Davarnejad [et al.] // *Environ. Technol. Innovation.* – 2018. – Vol. 11. – P. 308–320. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.06.011>
22. Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO<sub>2</sub>/UV-LED system / N. Jallouli [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2018. – Vol. 334. – P. 976–984. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.045>
23. Matzek, L. W. Activated persulfate for organic chemical degradation / L. W. Matzek, K. E. Carter // *Chemosphere.* – 2016. – Vol. 151. – P. 178–188.
24. Degradation of Ibuprofen by UV-LED/catalytic advanced oxidation process / Zh. Wang [et al.] // *J. Water Process Eng.* – 2019. – Vol. 31. – P. 100808. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100808>
25. Adsorption and photocatalytic oxidation of ibuprofen using nanocomposites of TiO<sub>2</sub> nanofibers combined with BN nanosheets: Degradation products and mechanisms / L. Lin [et al.] // *Chemosphere.* – 2019. – Vol. 220. – P. 921–929. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.184>

## References

1. Sumpter J. Pharmaceuticals in the Environment: Moving from a Problem to a Solution. *Green and Sustainable Pharmacy*. Berlin, Springer-Verlag, 2010. pp. 11–22. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-05199-9\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-05199-9_2)
2. Der Beek T. A., Weber F. A., Bergmann A., Hickmann S., Ebert I., Hein A., Küster A. A. Pharmaceuticals in the environment – Global Occurrences and Perspective. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2016, vol. 35, no. 4, pp. 823–835. <https://doi.org/10.1002/etc.3339>
3. Ratola N., Cincinelli A., Alves A., Katsoyiannis A. Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, vol. 239–240, pp. 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.040>
4. Yoon Y., Westerhoff P., Snyder S. A., Wert E. C., Yoon J. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination*, 2007, vol. 202, no. 1–3, pp. 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.033>
5. Boxall A. The environmental side effects of medication. *European Molecular Biology Organization*, 2004, vol. 5, no. 12, pp. 1110–1116. <https://doi.org/10.1038/sj.embor.7400307>
6. Hignite C., Azarnoff D. L. Drugs and Drug Metabolites as Environmental Contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and Salicylic Acid in Sewage Water Effluent. *Life Sciences*, 1977, vol. 20, no. 2, pp. 337–341. [https://doi.org/10.1016/0024-3205\(77\)90329-0](https://doi.org/10.1016/0024-3205(77)90329-0)
7. Kummerer K. Antibiotics in the aquatic environment a review part I. *Chemosphere*, 2009, vol. 75, no. 4, pp. 417–434. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086>
8. Daigle J. *Acute responses of freshwater and marine species to ethyl estradiol and fluoxetine*: MSc Thesis. USA: Louisiana State University, 2010.
9. Lucas D., Castellet-Rovira F., Villagrana M., Badia-Fabregat M., Barceló D., Vicent T., Caminal G., Sarrà M., Rodríguez-Mozaz S. The role of sorption processes in the removal of pharmaceuticals by fungal treatment of wastewater. *Science of The Total Environment*, 2018, vol. 610–611, pp. 1147–1153. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.118>
10. Cai Zh., Dwivedi A. D., Lee W.-N., Zhao X., Liu W., Sillanpää M., Zhao D., Huang Ch.-H., Fu J. Application of nanotechnologies for removing pharmaceutically active compounds in water: Development and future trends. *Environmental Science: Nano*, 2017, vol. 5, no 1, pp. 1–22. <https://doi.org/10.1039/c7en00644f>
11. Enami S., Sakamoto Y., Colussi A. J. Fenton chemistry at aqueous interfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2014, vol. 111, no. 2, pp. 623–628. <https://doi.org/10.1073/pnas.1314885111>
12. Blanco M., Martinez A., Marcaide A., Aranzabe E., Aranzabe A. Heterogeneous Fenton catalyst for the efficient removal of azo dyes in water. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2014, vol. 05, no. 08, pp. 490–496. <https://doi.org/10.4236/ajac.2014.58058>

13. Xu L., Wang J. Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, vol. 123–124, pp. 117–126. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.028>
14. Guo L., Chen F., Fan X., Cai W., Zhang J. S-doped α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of acid orange 7 and phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, vol. 96, no. 1–2, pp. 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.015>
15. Mesquita A. M., Guimarães I. R., de Castro G. M., Gonçalves M. A., Ramalho T. C., Guerreiro M. C. Boron as a promoter in the goethite (α-FeOOH) phase: Organic compound degradation by Fenton reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, vol. 192, pp. 286–295. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.051>
16. Pouran S. R., Raman A. A. A., Daud W. M. A. W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*, 2014, vol. 64, pp. 24–35. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.09.013>
17. Wang Y., Zhao H., Li M., Fan J., Zhao G. Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, vol. 147, pp. 534–545. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.017>
18. Ivanets A. I., Srivastava V., Roshchina M. Y., Sillanpää M., Prozorovich V. G., Pankov V. V. Magnesium ferrite nanoparticles as a magnetic sorbent for the removal of Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, no. 8, pp. 9097–9104. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.117>
19. Ivanets A. I., Roshchina M. Y., Srivastava V., Prozorovich V. G., Dontsova T., Nahirniak S., Pankov V. V., Hosseini-Bandegharai A., Tran H. N., Sillanpää M. Effect of metal ions adsorption on the efficiency of methylene blue degradation onto MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as Fenton-like catalysts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, vol. 571, pp. 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.071>
20. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015, vol. 87, pp. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
21. Davarnejad R., Soofi B., Farghadani F., Behfar R. Ibuprofen removal from a medicinal effluent: A review on the various techniques for medicinal effluents treatment. *Environmental Technology & Innovation*, 2018, vol. 11, pp. 308–320. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.06.011>
22. Jallouli N., Pastrana-Martínez L. M., Ribeiro A. R., Moreira N. F. F., Faria J. L., Hentati O., Silva A. M. T., Ksibi M. Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO<sub>2</sub>/UV-LED system. *Chemical Engineering Journal*, 2018, vol. 334, pp. 976–984. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.045>
23. Matzek L. W., Carter K. E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review. *Chemosphere*, 2016, vol. 151, pp. 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.055>
24. Wang Zh., Srivastava V., Ambat I., Safaei Z., Sillanpää M. Degradation of Ibuprofen by UV-LED/catalytic advanced oxidation process. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, vol. 31, pp. 100808. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100808>
25. Lin L., Jiang W., Bechelany M., Nasr M., Jarvis J., Schaub T., Sapkota R. R., Miele Ph., Wang H., Xu P. Adsorption and photocatalytic oxidation of ibuprofen using nanocomposites of TiO<sub>2</sub> nanofibers combined with BN nanosheets: Degradation products and mechanisms. *Chemosphere*, 2019, vol. 220, pp. 921–929. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.184>

### Інфармацыя аб аўтарах

*Іванец Андрэй Іванавіч* – д-р хім. навук, доцент, вяд. наўч. супраўднік, Інстытут аўщей і неарганічэскай хіміі, Нацыянальная акадэмія навук Беларусі (ўл. Сурганава, 9/1, 220072, Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: andreiivanets@ya.ru

*Рошчына Марына Юрэўна* – м.л. наўч. супраўднік, Інстытут аўщей і неарганічэскай хіміі, Нацыянальная акадэмія навук Беларусі (ўл. Сурганава, 9/1, 220072, Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: roshchinamarina96@gmail.com

*Прозоровіч Владзімір Геннадзьевіч* – наўч. супраўднік, Інстытут аўщей і неарганічэскай хіміі, Нацыянальная акадэмія навук Беларусі (ўл. Сурганава, 9/1, 220072, Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: vladimirprozorovich@gmail.com

### Information about the authors

*Andrei I. Ivanets* – D. Sc. (Chemistry) Associate Professor, Leading Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andreiivanets@ya.ru

*Marina Yu. Roshchina* – Junior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: roshchinamarina96@gmail.com

*Vladimir G. Prozorovich* – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vladimirprozorovich@gmail.com

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 541.183, 544.576; 543.54

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-352-358>

Поступила в редакцию 11.06.2019

Received 11.06.2019

**О. Н. Опанасенко, Н. П. Крутько, О. В. Лукша, О. Л. Жигалова**

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

## **РЕГУЛИРОВАНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ И ИХ КОМПОЗИЦИЯМИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИЙ НЕФТЕОТДАЧИ**

**Аннотация.** Рассмотрены физико-химические аспекты регулирования межфазных процессов, протекающих на границах раздела нефть–вода–порода в присутствии ионогенных ПАВ и их композиций, с целью разработки эффективных, научно обоснованных инновационных технологий, обеспечивающих повышение нефтеотдачи и нефтепереработки. Проведенный комплекс исследований поверхностных явлений в присутствии ионогенных ПАВ позволил выявить критерии оценки эффективности их действия на границах раздела нефть–вода–порода, что дает возможность прогнозировать поведение ПАВ в реальных условиях нефтедобычи и целенаправленно использовать их в различных технологиях повышения нефтеотдачи.

**Ключевые слова:** поверхностно-активные вещества, повышение нефтеотдачи, межфазные явления, гидрофобизация, адсорбция, межмолекулярные взаимодействия

**Для цитирования.** Регулирование межфазных процессов поверхностно-активными веществами и их композициями при разработке технологий нефтеотдачи / О. Н. Опанасенко [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 352–358. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-352-358>

**O. N. Opanasenko, N. P. Krutko, O. V. Luksha, O. L. Zhigalova**

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

## **REGULATION OF INTERPHASE PROCESSES BY SURFACTANTS AND THEIR COMPOSITIONS IN THE DEVELOPMENT OF OIL RECOVERY TECHNOLOGY**

**Abstract.** Physicochemical aspects of the regulation of interfacial processes occurring at the oil-water-rock interface in the presence of ionic surfactants and their compositions are considered with the goal of developing efficient, scientifically grounded innovative technologies ensuring enhanced oil recovery and refining. A complex of studies of surface phenomena in the presence of ionic surfactants made it possible to identify criteria for evaluating the effectiveness of their action at the oil-water-rock interface, which makes it possible to predict the behavior of surfactants in real conditions of oil production and to use them purposefully in various enhanced oil recovery technologies.

**Keywords:** surfactants, enhanced oil recovery, interfacial phenomena, hydrofobisation, adsorption, intermolecular interactions

**For citation.** Opanasenko O. N., Krutko N. P., Luksha O. V., Zhigalova O. L. Regulation of interphase processes by surfactants and their compositions in the development of oil recovery technology. *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-352-358>

В лаборатории нефтяных и органо-минеральных дисперсий Института общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (ИОНХ НАН Беларуси) проводятся научные исследования по регулированию межфазных взаимодействий в нефтяных дисперсных системах. Это связано с решением наиболее важных задач в современной нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности и направлено на разработку эффективных, научно обоснованных инновационных технологий, обеспечивающих повышение нефтеотдачи и нефтепереработки, увеличение выхода светлых нефтепродуктов, сокращение потерь ценного нефтяного сырья, а также снижение энергозатрат и улучшение экологической обстановки.

При разработке технологий повышения нефтеотдачи на современном этапе одним из перспективных направлений является использование физико-химических методов с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ), поскольку проблемы извлечения высоковязких нефтей связаны прежде всего с протекающими поверхностными явлениями в нефтяном пласте, пред-



ставляющем собой огромное скопление капиллярных каналов и трещин с большой межфазной поверхностью. Физико-химические процессы на межфазных границах раздела нефть–вода–порода приводят к образованию агрегативно устойчивых водонефтяных эмульсий, адсорбции нефти на внутренних поверхностях пустот за счет присутствия нефтяных ПАВ – сернистых, смолисто-асфальтеновых веществ, нефтяных кислот и, как следствие, к потере способности нефти к свободной миграции в пустотном пространстве коллектора [1, 2]. Механизм действия ПАВ заключается в уменьшении капиллярного сопротивления движению водонефтяных эмульсий и переводе связанной с породой нефти в свободное состояние, что обусловлено их способностью смачивать поверхность поровых каналов, уменьшать межфазное натяжение на границе нефть–вода, вытеснять нефть с поверхности породы и диспергировать ее в потоке воды [3, 4]. Наиболее широкое применение в нефтедобыче нашли неионогенные ПАВ (НПАВ), что связано прежде всего с большим объемом их промышленного производства. Однако многолетний опыт использования НПАВ не дал однозначно положительных результатов, так как они обладают слабой поверхностной активностью на границах раздела нефть–вода–порода. В то же время применение ионогенных ПАВ, несмотря на их высокую поверхностную активность, сдерживается из-за отсутствия исследований поверхностных явлений в горных породах в их присутствии, а также влияния структуры ионогенных ПАВ на протекание этих процессов.

В работе [5] нами изучено влияние строения углеводородного радикала анионных ПАВ (АПАВ) на процессы, происходящие на межфазной границе нефть–раствор АПАВ, и структурообразование в их водных растворах. В качестве объектов исследования использованы стеарат, олеат, линолеат натрия ( $C_{17}H_{35}COONa$ ,  $C_{17}H_{33}COONa$ ,  $C_{17}H_{31}COONa$  соответственно), вторичный алкилсульфонат натрия ( $R_1R_2SO_2ONa$ ;  $R_1 + R_2 = 15-17$ ) с разветвленным радикалом, алкилбензолсульфонат натрия ( $R-C_6H_4SO_2ONa$ ;  $R = 12-14$ ). Установлено, что линейное строение углеводородного радикала и насыщенность углеводородных связей в молекуле стеарата натрия, наличие ароматического кольца в неразветвленном углеводородном радикале алкилбензолсульфоната натрия (АБСКNa) способствуют увеличению их адсорбции на границе нефть–вода, приводящей к максимальному снижению межфазного натяжения до 3,4 мН/м (рис. 1). Присутствие двух двойных связей в молекуле линолеата натрия приводит к снижению адсорбции в 1,3 раза и поверхностной активности на границе раздела нефть–вода и, как следствие, межфазное натяжение снижается только до 8,1 мН/м. Низкая поверхностная активность алкилсульфоната натрия обусловлена стерическими затруднениями, вызванными разветвлением структуры и увеличением числа полярных групп в молекуле. Так, по эффективности снижения межфазного натяжения на границе нефть–вода АПАВ располагаются в ряду стеарат натрия < алкилбензолсульфонат натрия < олеат натрия < алкилсульфонат натрия < линолеат натрия.

Анализ структурно-реологических параметров показал, что максимальными значениями вязкости практически неразрушенной структуры  $\eta_0^*$ , граничного напряжения сдвига  $P_m$  и отношений пределов прочности  $P_m/P_{kl}$  характеризуются растворы стеарата натрия и АБСКNa, что позволяет обеспечить устойчивость нефтяных капель к коалесценции и невозможность обращения фаз, облегчая процесс вытеснения нефти. Таким образом, критерием оценки эффективности действия АПАВ на границе нефть–вода является линейность и насыщенность углеводородного радикала, а при уменьшении его длины – наличие ароматического кольца в структуре. Полученные закономерности изменения межфазного взаимодействия на границе свободная нефть–вода в присутствии АПАВ коррелируют с результатами исследования их нефтеотмывающей способности.

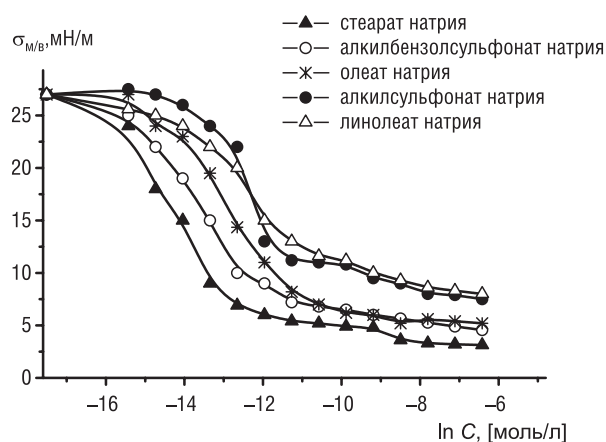


Рис. 1 Изотермы межфазного натяжения на границе нефть–раствор АПАВ при температуре 20 °С

Fig. 1. Isotherms of interfacial tension on the oil – anionic surfactant solution interface at the temperature of 20 °С

Таблица 1. Значения параметров взаимодействия  $\beta^m$  и  $\beta^\sigma$ , мольных долей  $X_1^m$  и  $X_1^\sigma$  АПАВ,  $X_2^m$  и  $X_2^\sigma$  НПАВ в смешанных мицеллах и адсорбционных слоях на границе раствор-воздух

Table 1. The values of interaction parameters  $\beta^m$  and  $\beta^\sigma$ , mole fractions  $X_1^m$  and  $X_1^\sigma$  of anionic surfactants,  $X_2^m$  and  $X_2^\sigma$  of non-ionic surfactants in the mixed micelles and adsorption layers at the solution-air interface

| АПАВ/НПАВ                    | $X_1^m$ | $X_2^m$ | $\beta^m$ | $X_1^\sigma$ | $X_2^\sigma$ | $\beta^\sigma$ |
|------------------------------|---------|---------|-----------|--------------|--------------|----------------|
|                              |         |         |           | при 45 мН/м  |              |                |
| $\alpha_{\text{АБСКNa}}=0,8$ | –       | –       | 5,28      | –            | –            | 6,13           |
| $\alpha_{\text{АБСКNa}}=0,2$ | –       | –       | 3,41      | –            | –            | 4,28           |
| $\alpha_{\text{АБСК}}=0,8$   | 0,71    | 0,29    | –9,42     | 0,72         | 0,28         | –13,14         |
| $\alpha_{\text{АБСК}}=0,2$   | –       | –       | 6,33      | –            | –            | –8,73          |

ход Рубина и Розена [6, 7], рассчитаны составы смешанных мицелл ( $X^m$ ) и адсорбционных слоев ( $X^\sigma$ ) на границе раздела раствор–воздух, а также параметры межмолекулярного взаимодействия, которые являются количественной характеристикой взаимодействия компонентов в смешанной мицелле ( $\beta_m$ ) и адсорбционном слое ( $\beta_\sigma$ ) (табл. 1) и служат мерой отклонения системы от идеального поведения. Для определения состава смешанных адсорбционных слоев и параметров взаимодействия в них было выбрано сечение 45 мН/м.

Показано, что отрицательные отклонения от идеальности обнаружены в смеси, обогащенной АБСК, при формировании как смешанных мицелл, так и адсорбционных слоев. Величины параметров межмолекулярного взаимодействия  $\beta^m$  и  $\beta^\sigma$  свидетельствуют об избыточном притяжении молекул компонентов смеси в смешанных мицеллах и адсорбционных слоях. С уменьшением содержания более поверхностно-активного компонента в смеси ( $\alpha_{\text{АБСК}}=0,2$ ) притяжение между ПАВ становится значительно слабее и наблюдается только в смешанных адсорбционных слоях. Взаимодействия в смеси АБСК/Твин-80 определяются, очевидно, двумя составляющими: взаимодействием углеводородных радикалов и действием электростатического фактора, при этом именно последний вносит наибольший вклад в неидеальное поведение системы. В то же время между молекулами АБСКNa и Твин-80 преобладают силы отталкивания, о чем свидетельствуют положительные значения параметров  $\beta^m > 0$  и  $\beta^\sigma > 0$ . Принимая во внимание идентичность гидрофильной части АБСК и АБСКNa, различие их поведения в смеси с Твин-80 обусловлено размером противоиона ( $r_{\text{Na}^+} \gg r_{\text{H}^+}$ ) и, как следствие, увеличением степени гидратации ионов  $\text{Na}^+$  по сравнению с ионами  $\text{H}^+$ . В случае совмещения АБСКNa и Твин-80 энергия электростатического отталкивания между противоионами  $\text{Na}^+$  превышает энергию ассоциирования углеводородных радикалов  $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{O}^-$  и Твин-80. Характер межмолекулярных взаимодействий в смесях АБСК/Твин-80 и АБСКNa/Твин-80 также оказывает влияние и на их адсорбцию с минераль-

Таблица 2. Адсорбция смесей АПАВ/НПАВ на поверхности минеральных материалов

Table 2. The adsorption of the mixtures anionic/non-ionic surfactants on the surface of inorganic materials

| Соотношение АПАВ/НПАВ в смеси | Количество адсорбированного ПАВ         |                                       |
|-------------------------------|---|---------------------------------------|
|                               | $A_{\text{доломит}} \times 10^7$ моль/г | $A_{\text{кварц}} \times 10^7$ моль/г |
| АБСКNa/Твин 80                |   |                                       |
| 0,8/0,2                       | 2,7                                     | 0,8                                   |
| 0,2/0,8                       | 1,5                                     | 0,5                                   |
| АБСК/Твин 80                  |   |                                       |
| 0,8/0,2                       | 8,5                                     | 4,3                                   |
| 0,2/0,8                       | 6,7                                     | 3,2                                   |

Эффективность действия АПАВ на границе нефть–вода может быть значительно снижена вследствие их адсорбции на породе. Повысить избирательность действия АПАВ возможно при их использовании в смеси с НПАВ. Преимуществом смеси АПАВ/НПАВ также является ее устойчивость к высаливанию в среде минерализованной пластовой воды и снижение влияния температуры на фазовое поведение, так как с ростом температуры в нефтяном пласте растворимость АПАВ повышается, а НПАВ снижается.

Для оценки совместного поведения смесей АБСК/Твин-80 и АБСКNa/Твин-80 на границе раздела раствор–воздух был использован под-

ными материалами как кислот, так и основной природы поверхности (табл. 2).

Установлено, что для всех исследуемых смесей АПАВ/НПАВ, особенно обогащенных АПАВ ( $\alpha_{\text{АПАВ}}=0,8$ ), адсорбция на поверхности доломита значительно выше, чем на поверхности кварца. Поверхностное натяжение растворов АПАВ/НПАВ после взаимодействия с доломитом достигает 65–68 мН/м, практически приближаясь к значению поверхностного натяжения воды (72 мН/м), в то время как после контакта с кварцем не превышает 50 мН/м (рис. 2). После установления адсорбционного равновесия величина избыточной

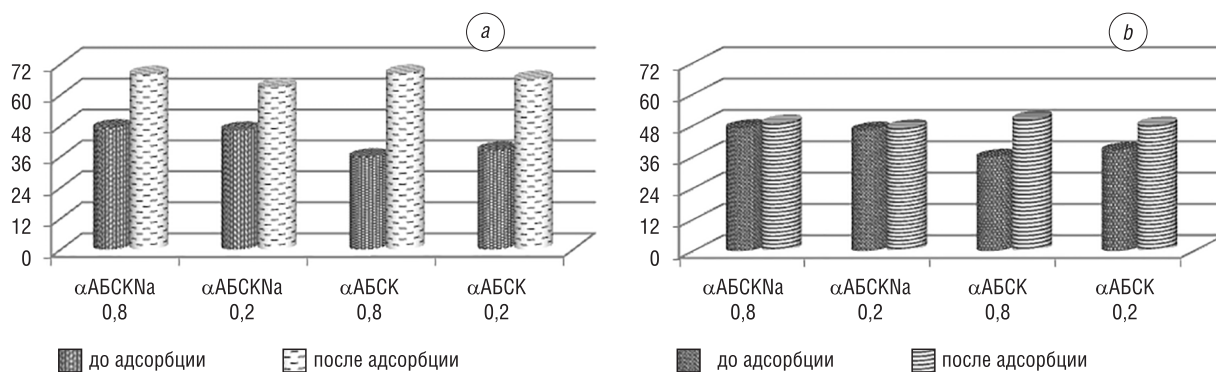


Рис. 2. Значения поверхностного натяжения растворов смесей ПАВ до и после адсорбции на поверхности доломита (а) и кварца (б)

Fig. 2. The surface tension values of solutions of binary surfactant mixtures before and after adsorption on the surface of dolomite (a) and quartz (b)

адсорбции А на доломите для АБСКNa/Твин 80 превышает в 5–6,8, а для АБСК/Твин 80 – в 1,6–1,8 раза этот показатель на кварце.

Активное взаимодействие смесей АПАВ/НПАВ с поверхностью доломита обусловлено как электростатическим взаимодействием диполей полиоксиэтиленовой цепи Твин 80 и алкилбензолсульфонат ионов  $R-C_6H_4SO_2O^-$ , так и специфическим взаимодействием ионов  $R-C_6H_4SO_2O^-$  с заряженной поверхностью. Взаимодействие смесей АПАВ/НПАВ с поверхностью кварца определяется только электростатическим притяжением ионов АПАВ, поскольку НПАВ адсорбируется с образованием водородных связей между полиоксиэтиленовой цепью и силанольной группой поверхности кварца.

Высокая адсорбция смеси АБСК/Твин 80 как на поверхности кварца, так и доломита по сравнению со смесью АБСКNa/Твин 80 обусловлена наличием ионов  $H^+$  в растворе АБСК, которые определяют поверхностный заряд кварца, согласно  $SiOH + H^+ \leftrightarrow SiOH_2^+$  и образованием реакционноспособных ионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  на поверхности доломита. На величину адсорбции АПАВ/НПАВ на поверхности доломита и кварца заметное влияние оказывают заряд и гидратированность противоиона АПАВ. Количество адсорбированного ПАВ из смеси АБСКNa/Твин 80 на поверхности минерального материала значительно ниже количества адсорбированного ПАВ из смеси АБСК/Твин 80, что обусловлено увеличением электростатического отталкивания между ионами  $Na^+$  и, как следствие, формированием менее плотного адсорбционного слоя на границе раздела раствор–минеральный материал.

Таким образом, на адсорбционное взаимодействие смесей АПАВ/НПАВ с поверхностью кварца и доломита оказывает влияние наличие потенциалопределяющих ионов, активирующих поверхность минеральных материалов, заряд и гидратированность противоионов АПАВ. Отсутствие межмолекулярных взаимодействий между ПАВ-компонентами в смесях АПАВ/НПАВ и низкая адсорбционная способность к минеральным материалам являются положительными факторами, предопределяющими избирательность их действия на границе раздела нефть–вода и, как следствие, высокую нефтевытесняющую способность [6].

Замедление скорости фильтрации нефти может быть обусловлено и адсорбционным взаимодействием нефтяных ПАВ с поверхностью минеральных материалов. Для снижения прочности сцепления пленочной нефти с породой перспективным является использование катионных ПАВ (КПАВ), которые вследствие их более высокой активности, чем нефтяные ПАВ, могут вызвать инверсию смачивания поверхности. В качестве КПАВ для исследований были выбраны оксипропилированные производные N-алкилпропилендиамин (ОЭДА), соль четвертичного аммониевого основания (ЧАС) и композиция из аминокислотных производных жирных кислот рапсового масла, содержащая глицерин (АПЖК).

По результатам смачивания минеральных материалов тестовыми жидкостями установлено, что модифицирование поверхностей кварца и доломита КПАВ приводит к уменьшению значений констант капиллярности практически в 2 раза, свидетельствуя об адсорбции КПАВ в поровом пространстве и образовании сольватных оболочек, снижающих радиус капилляров

и изменяющих структуру эффективного пустотного пространства. Установлено, что по степени гидрофобизирующего действия исследуемые КПАВ располагаются в ряду АПЖК > ОЭДА > ЧАС. Краевые углы смачивания при использовании ОЭДА и ЧАС не превышают 60–70°, что свидетельствует о частичной гидрофобизации поверхности минеральных материалов, в то время как применение композиции из АПЖК позволяет достичь краевых углов смачивания близких к 90° (рис. 3). Эффективность гидрофобизирующего действия КПАВ обусловлена строением гидрофильной части их молекул – сбалансированностью двух (для ОЭДА) и шести (для композиции из АПЖК) аминогрупп в алкильных цепях и отсутствием стерических затруднений при адсорбционном взаимодействии с поверхностью минеральных материалов, присущих ЧАС, значения констант капиллярности при применении которого изменяются незначительно.

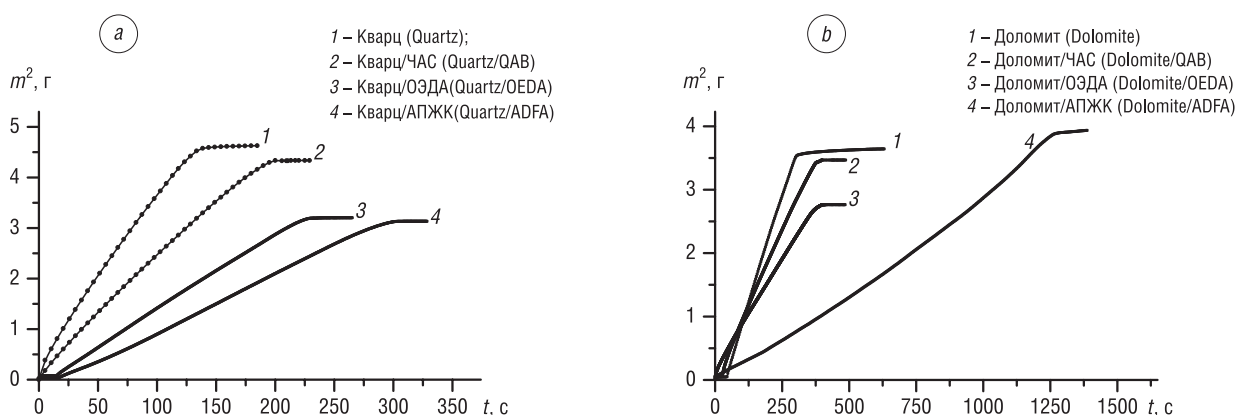


Рис. 3. Кинетические кривые смачивания водой поверхностей кварца (а) и доломита (б), модифицированных КПАВ  
Fig. 3. Kinetic curves of water wetting of the surfaces of quartz (a) and dolomite (b) modified by cationic surfactants

Изменение природы межфазных взаимодействий наиболее ярко проявляется при модифицировании поверхности минеральных материалов композицией из АПЖК, на что указывает существенное снижение значений свободной поверхностной энергии ( $\Delta\sigma_{\text{ТВ}} = 8,2\text{--}13,8$  мН/м) по сравнению с индивидуальными ОЭДА и ЧАС ( $\Delta\sigma_{\text{ТВ}} = 1,2\text{--}6,4$  мН/м) (табл. 3).

Т а б л и ц а 3. Значения свободной поверхностной энергии минеральных материалов на границе раздела твердое–воздух при 20 °С

T a b l e 3. Free surface energy values of the inorganic materials at the solid–air interface at 20 °C

| $\sigma$ , мН/м             | Доломит | Доломит/ЧАС | Доломит/ОЭДА | Доломит/АПЖК | Кварц | Кварц/ЧАС | Кварц/ОЭДА | Кварц/ АПЖК |
|-----------------------------|---------|-------------|--------------|--------------|-------|-----------|------------|-------------|
| $\sigma_{\text{ТВ}}^d$      | 30,1    | 26,8        | 26,3         | 23,1         | 26,5  | 25,8      | 24,1       | 21,4        |
| $\Delta\sigma_{\text{В}}^d$ |         | 3,3         | 3,8          | 7,0          |       | 0,7       | 2,4        | 5,1         |
| $\sigma_{\text{ТВ}}^p$      | 14,6    | 12,7        | 11,0         | 7,8          | 16,3  | 15,8      | 14,5       | 13,2        |
| $\Delta\sigma_{\text{В}}^p$ |         | 1,9         | 3,6          | 6,8          |       | 0,5       | 1,8        | 3,1         |
| $\sigma_{\text{ТВ}}$        | 44,7    | 39,5        | 38,3         | 30,9         | 42,8  | 41,6      | 38,6       | 34,6        |
| $\Delta\sigma_{\text{ТВ}}$  |         | 5,2         | 6,4          | 13,8         |       | 1,2       | 4,2        | 8,2         |

П р и м е ч а н и е.  $\Delta\sigma$  – изменение значений свободной поверхностной энергии после модифицирования поверхности минерального материала

Важно отметить, что гидрофобизация доломита происходит эффективнее по сравнению с кварцем, что находит отражение в более существенном изменении термодинамических характеристик поверхности  $\sigma_{\text{ТВ}}$ . Это связано с усилением хемосорбционного взаимодействия благодаря наличию ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ , обеспечивающих увеличение плотности отрицательного заряда поверхности. Основной вклад в снижение  $\sigma_{\text{ТВ}}$  композицией из АПЖК вносит полярная составляющая  $\sigma_{\text{ТВ}}^p$ , свидетельствуя о ее более высокой адсорбционной способности на границе раздела фаз, что обусловлено как наличием большого количества аминогрупп, способных хемосорбционно за-

крепляться на активных центрах поверхностей кварца и доломита по сравнению с индивидуальными ОЭДА и ЧАС, так и специфической адсорбцией ионов  $\text{OH}^-$  глицерина (рис. 4). Кроме того, присутствие глицерина способствует повышению растворимости композиции из АПЖК, уменьшению диэлектрической проницаемости среды и увеличению электростатического отталкивания между полярными группами. Это приводит к ослаблению гидрофобных взаимодействий в растворе композиции из АПЖК и повышению ее поверхностной активности [9].

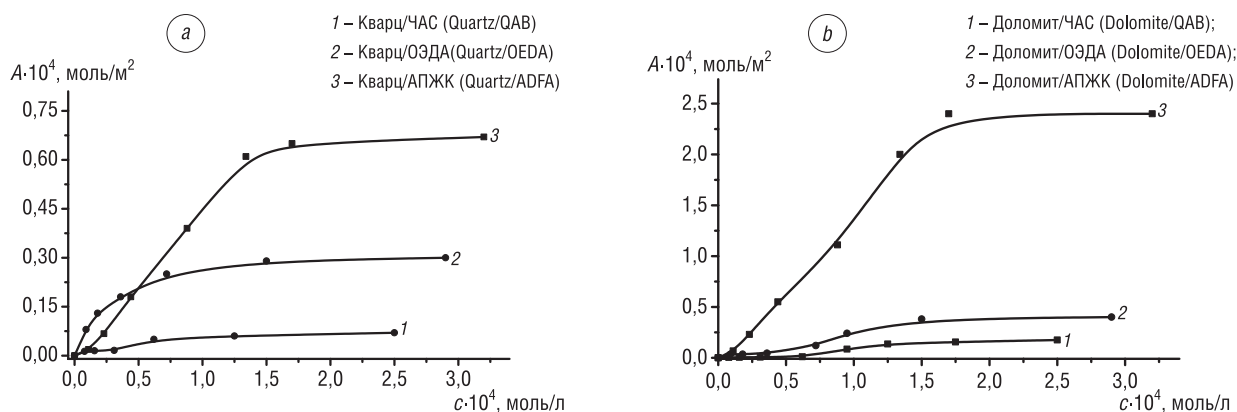


Рис. 4. Изотермы адсорбции КПАВ на поверхности кварца (а) и доломита (б)

Fig. 4. Adsorption isotherms of the cationic surfactants on the surface of quartz (a) and dolomite (b)

Анализируя изменения значений краевых углов смачивания доломита после адсорбции КПАВ из минерализованных растворов, установлено негативное влияние электролитов на гидрофобизирующую способность индивидуальных ПАВ, проявляющееся в снижении краевых углов смачивания. Сохранить гидрофобизирующий эффект даже в условиях сильной минерализации позволяет присутствие глицерина в композиции из АПЖК – краевые углы смачивания достигают  $90^\circ$ .

На основании проведенного комплекса исследований поверхностных явлений в присутствии ионогенных ПАВ выявлены критерии оценки эффективности их действия на межфазных границах раздела нефть–вода–порода, что позволяет прогнозировать поведение ПАВ в реальных условиях нефтедобычи и целенаправленно использовать их в различных технологиях повышения нефтеотдачи.

#### Список использованных источников

1. Башкирцева, Н. Ю. Коллоидно-химические свойства промышленных ПАВ для подготовки нефти / Н. Ю. Башкирцева, Л. А. Гараев, О. Ю. Сладовская // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2003. – №3. – С. 252–261.
2. Применение ПАВ и композиций на их основе для увеличения нефтеотдачи пластов. Механизм вытеснения нефти из пористой среды с применением ПАВ [Электронный ресурс] // Добыча нефти и газа. – Режим доступа: <http://oilloom.ru>. – Дата доступа: 6.12.2016.
3. Солодовников, А. О. Исследование межфазного натяжения на границе нефть–кислотный раствор в присутствии поверхностно-активных веществ / А. О. Солодовников, К. В. Киселев, О. В. Андреев // Вестн. Тюмен. гос. ун-та. – 2013. – №5. – С. 148–155.
4. Теоретические основы разработки композиционных поверхностно-активных веществ для обработки призабойных зон / В. В. Меркулов [и др.] // Междунар. журн. прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – №10. – С. 62–70.
5. Межфазные взаимодействия на границе раздела нефть–вода в присутствии анионных поверхностно-активных веществ / О. Н. Опанасенко [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – №2. – С. 34–38.
6. Mixed surfactant systems / ed. by P. M. Holland, D. N. Rubingh. – Washington DC: American Chemical Society, 1992. – 451 p. <https://doi.org/10.1021/bk-1992-0501>
7. Rosen, M. J. Surfactant-surfactant interactions in mixed monolayer and mixed micelle formation / M. J. Rosen, Q. Zhou // Langmuir. – 2001. – Vol. 17, No. 12. – P. 3532–3537. <https://doi.org/10.1021/la001197b>
8. Адсорбционное взаимодействие бинарных смесей ПАВ на межфазных границах раздела / О. Н. Опанасенко [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, №4. – С. 399–405. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-399-405>
9. Опанасенко, О. Н. Регулирование коллоидно-химических свойств растворов смесей катионных поверхностно-активных веществ низкомолекулярными спиртами / О. Н. Опанасенко, О. Л. Жигалова, О. В. Лукша // Свиридовские чтения: сб. ст. – Минск: БГУ, 2011. – Вып. 7. – С. 147–156.

## References

1. Bashkirseva N. Yu., Garaev L. A., Sladovskaya O. Yu. Colloid-chemical properties of commercial surfactants for oil treatment. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta = Bulletin of Kazan University of Technology*, 2003, no. 3, pp. 252–261 (in Russian).
2. The use of surfactants and compositions on their basis, to increase oil recovery. The mechanism of oil displacement from a porous medium with the use of surfactants. *Mining of oil and gas*. Available at: <http://oilloot.ru>. (accessed 6 December 2016) (in Russian).
3. Solodovnikov A. O., Kiselev K. V., Andreev O. V. The study of interfacial tension at the interface oil-acid solution in the presence of surfactants. *Vestnik Tyumenskogo gosudarstvennogo universiteta = Bulletin of Tyumen State University*, 2013, no. 5, pp. 148–155 (in Russian).
4. Merkulov V. V., Mantler C. N., Merkulova E. V., Makaev T. S., Germashev V. G. Theoretical basis of working out of composite surfactants for treatment bottom-hole zones. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy = International Journal of Applied and Basic Research*, 2015, no. 10, pp. 62–70 (in Russian).
5. Opanasenko O. N., Krut'ko N. P., Zhigalova O. L., Luksha O. V., Kozinets T. A. Interphase interactions at the oil-water interface in the presence of anionic surfactants. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2017, no. 2, pp. 34–38 (in Russian).
6. Holland P. M., Rubingh D. N. *Mixed surfactant systems*. Washington DC, American Chemical Society, 1992. 451 p. <https://doi.org/10.1021/bk-1992-0501>
7. Rosen M. J., Zhou Q. Surfactant-surfactant interactions in mixed monolayer and mixed micelle formation. *Langmuir*, 2001, vol. 17, no. 2, pp. 3532–3537. <https://doi.org/10.1021/la001197b>
8. Opanasenko O. N., Krut'ko N. P., Zhigalova O. L., Luksha O. V., Kozinets T. A. Adsorption interaction of binary surfactant mixtures at phase interface. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2018, vol. 54, no. 4, pp. 399–405 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-399-405>
9. Opanasenko O. N., Zhigalova O. L., Luksha O. V. The regulation of colloidal chemical properties of cationic surfactants solutions with low molecular weight alcohols. *Sviridovskie chteniya: sb. st.* [Sviridov readings: Digest of articles]. Minsk, Belarusian State University, 2011, Is. 7, pp. 147–156 (in Russian).

## Информация об авторах

Опанасенко Ольга Николаевна – д-р хим. наук, доцент, зав. лаб., Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [ionch@igic.bas-net.by](mailto:ionch@igic.bas-net.by)

Крутько Николай Павлович – академик, д-р хим. наук, профессор, зав. отделом, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [ionch@igic.bas-net.by](mailto:ionch@igic.bas-net.by)

Лукша Ольга Валерьевна – канд. хим. наук, ст. науч., сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [olga.l-75@mail.ru](mailto:olga.l-75@mail.ru)

Жигалова Оксана Леонидовна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [zhigalova.o@mail.ru](mailto:zhigalova.o@mail.ru)

## Information about the authors

Olga N. Opanasenko – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [ionch@igic.bas-net.by](mailto:ionch@igic.bas-net.by)

Nikolay P. Krutko – Academician, D.Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [ionch@igic.bas-net.by](mailto:ionch@igic.bas-net.by)

Olga V. Luksha – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [olga.l-75@mail.ru](mailto:olga.l-75@mail.ru)

Oksana L. Zhigalova – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [zhigalova.o@mail.ru](mailto:zhigalova.o@mail.ru)

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 622.245.4+ 666.962.2

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-359-368>

Поступила в редакцию 11.06.2019

Received 11.06.2019

**Н. Х. Белоус, С. П. Родцевич, О. Н. Опанасенко, Н. П. Крутько, В. В. Шевчук**

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

## **СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ГИПСОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ЗАКЛАДКИ В ВЫРАБОТАННЫЕ ПРОСТРАНСТВА СОЛЕВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

**Аннотация.** Изучено влияние способа получения, содержания гипса и жидкотвердого соотношения на процесс твердения и свойства смешанных гипсомagneзиальных вяжущих, предназначенных для закладки в выработанные пространства солевых месторождений. При введении заполнителей – галитовых отходов разработки солевых месторождений и пластификаторов получены закладочные смеси, представляющие собой нелинейные вязкопластические тиксотропные системы с определенным периодом релаксации напряжений и деформаций. Исследован фазовый состав продуктов твердения, электрокинетические, реологические и физико-механические свойства пластифицированных закладочных смесей в зависимости от способа введения, вида и содержания пластификаторов. При оптимальных их содержаниях и жидкотвердых соотношениях получены смеси с низкими статическими и динамическими пределами текучести, эффективной вязкостью и продолжительными сроками схватывания.

**Ключевые слова:** гипсомagneзиальные материалы, закладочные смеси, рентгенофазовый анализ, прочность при сжатии, жидкотвердое соотношение, закладка в выработанное пространство, анионноактивные пластификаторы, электрокинетический потенциал, предел текучести, предельное напряжение сдвига, период релаксации

**Для цитирования.** Структурообразование в гипсомagneзиальных материалах для закладки в выработанные пространства солевых месторождений / Вест. Нац. акад. наук. – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 359–368. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-359-368>

**N. Ch. Belous, S. P. Rodtsevich, O. N. Opanasenko, N. P. Krutko, V. V. Shevchuk**

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

## **STRUCTURE FORMATION IN GYPSUM-MAGNESIA MATERIALS FOR LAYING IN THE DEVELOPED SPACES OF SALT DEPOSITS**

**Abstract.** The influence of the preparation method, gypsum content and liquid-solid ratio on the process of hardening and properties of mixed gypsum-magnesia binders intended for laying in the developed space of salt areas has been studied. With the introduction of fillers – waste from the development of salt deposits and plasticizers – in them, filling mixtures, which are non-linear viscoplastic thixotropic systems with a certain period of stress and strain relaxation, have been obtained. The phase composition of hardening products, electrokinetic, rheological and physico-mechanical properties of the obtained plasticized filling mixtures depending on the method of injection, the type and content of plasticizers have been investigated. At optimum liquid-solid ratio and the plasticizer content of the mixture with low static and dynamic yield stress and effective viscosity and extended setting time have been obtained.

**Keywords:** gypsum-magnesia binding materials, backfill blends, X-ray crystal analysis, compressive strength, liquid-solid ratio, laying in the developed space, anionic-active plasticizers, electrokinetic potential, yield strength, ultimate shear stress, the period of relaxation

**For citation.** Belous N. Ch., Rodtsevich S. P., Opanasenko O. N., Krutko N. P., Shevchuk V. V. Structure formation in gypsum-magnesia materials for laying in the developed spaces of salt deposits. *Vesti Natsyyanal'nai akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-359-368>

**Введение.** Применение твердеющих закладок при разработке солевых месторождений помогает решить ряд задач, направленных на безопасность ведения работ, полноту извлечения запасов руды, снижение деформации массива, сохранение земной поверхности, а также утилизацию отходов переработки минеральных солей. Магнезиальные (МВ), гипсовые (ГВ) и гипсомagneзиальные вяжущие (ГМВ) используются в настоящее время для формирования твердеющих закладочных массивов в выработанных пространствах солевых месторождений, а также в составах тампонажных материалов [1, 2] в тех случаях, когда традиционные портландцементы из-за

быстрого разрушения применяться не могут. Для улучшения гидрофизических свойств и повышения водостойкости этих вяжущих используются добавки на основе соединений фосфора, железа, кремнезема [1–3]. Анализ технической литературы свидетельствует о целесообразности сочетания в закладочных смесях (ЗС) гипса с оксидом магния, каустическим магнезитом или доломитом и получении на их основе смешанных ГМВ [5]. Основными недостатками, ограничивающими применение ГВ, являются их небольшие сроки схватывания, высокая ползучесть под нагрузкой, хрупкость и незначительная прочность сцепления с минеральными и органическими заполнителями [4]. В то же время наибольшим адгезионным сцеплением с ними характеризуются МВ [1–3], важен также факт увеличения сроков схватывания ГВ при их сочетании с МВ. Высокая механическая прочность МВ при ее быстром нарастании в начальный период твердения, повышенные показатели пределов прочности при изгибе, низкая теплопроводность делают обоснованной разработку составов смешанных ГМВ.

Важной проблемой закладочного материаловедения, обусловленной необходимостью длительного перемещения ЗС по трубопроводам к местам закладки, является регулирование процессов их течения и структурообразования. Согласно [6], наиболее важные показатели ЗС, помимо реологических свойств и растекаемости, – это однородность смесей, исключая расслоение, закупорку трубопроводов и недозакладку пустот в выработки месторождений. Растекаемость ЗС из вискозиметра Сутгарда должна составлять 13–20 см, статическое предельное напряжение сдвига  $P_{к1} = 40–200$  Па, коэффициент расслаиваемости не должен превышать 1,3, начало схватывания – не менее 2 ч, окончание – 12 ч, предел прочности при сжатии при одноосной нагрузке ( $\sigma_{сж}$ ), зависящий от глубины залегания рудного тела и высоты выработки, – в среднем 5–10 МПа [6]. Эффективным способом корректировки растекаемости ЗС является введение в них пластифицирующих добавок [7], позволяющих разжиженным смесям легко подаваться по вертикальным и горизонтальным ставам закладочных трубопроводов.

Цель исследований – оптимизация способов получения и составов ГМВ и пластифицированных ЗС на их основе, исследование влияния содержания, вида и способов введения активных порошков, заполнителей, пластификаторов на их реологические, электрокинетические и технологические свойства.

При получении ГМВ в качестве активных порошков (АП) использовали продукты обжига (ПО) на воздухе гидроксида магния –  $Mg(OH)_2$  (ч) (2 ч, 600 °С) и двухводного сульфата кальция –  $CaSO_4 \times 2H_2O$  (ч) (2 ч, 250 °С), отсеянные на сите №008 [8, 9]. Жидкостью затворения (ЖЗ) ГМВ являлся промышленный 35%-ный хлормagneзиевый раствор плотностью 1,35 г/см<sup>3</sup>, pH 5,3, содержащий добавки NaCl, KCl,  $MgSO_4$ . В работе [8] описано два способа получения ГМВ: затворением всех смешанных сухих компонентов (способ 1) и введением гипса в затворенные МВ (способ 2), что позволяло регулировать интенсивность процессов гидратообразования и изменять ряд технологических характеристик ГМВ.

Как показано в [8, 9], перспективными заполнителями ЗС являются галитовые отходы (ГО) разработки солевых месторождений, содержание которых в закладках может составлять 50–80 %. Кроме того, в случае небольших сроков схватывания ЗС целесообразно введение в их состав замедлителей, например борной кислоты или ее солей. В качестве пластификаторов в ЗС апробированы порошкообразные анионно-активные пластификаторы (Пл): нафталинсульфонатный суперпластификатор СЗ (ТУ ВУ 190669631.009-2011, ООО Фрэймхаустрэйд, Минск) или лигносульфонаты технические ЛСТ (ТУ 2455-031-46289715-2000), являющиеся структурирующей добавкой, повышающей эффективность применения ГО. И тот и другой пластификатор хорошо разжижают ЗС, однако для ЛСТ разжижение сопровождалось возмущением и снижением прочности на начальной и последующих стадиях твердения. Пластификаторы вводили как в сухую смесь компонентов ЗС (способ 1), так и непосредственно в ЖЗ (способ 2). Определены сроки схватывания (ГОСТ 310.3-76, ГОСТ 23789-79), растекаемость по Сутгарду (ГОСТ 23789), плотность магниальных растворов (ГОСТ 5802), прочность при одноосном сжатии отвержденных образцов через 3, 7, 28 и 90 сут твердения при температуре 20 °С и влажности  $\leq 60$  % (ГОСТ 10180), объемная масса по методике [6], прочность при сжатии в состоянии водонасыщения и коэффициент водостойкости (2 ч в воде) (ГОСТ 30629).



В соответствии с требованиями к ЗС [6] на ротационном вискозиметре Реотест-2 изучены их структурно-реологические свойства. По реограммам-зависимостям напряжений сдвига и эффективной вязкости растворов от скорости сдвига в диапазоне  $D_r$ : 1,5–1312  $c^{-1}$ ; 0,5–437  $c^{-1}$ ; 0,167–146  $c^{-1}$  и времени твердения: 0,15, 1, 3 ч определяли структурно-реологические показатели ЗС: статическое предельное напряжение сдвига,  $P_{к1}$ , Па; динамическое напряжение сдвига,  $P_{к2}$ , Па; предел сдвиговой прочности,  $P_m$ , Па; наибольшую эффективную вязкость практически неразрушенной структуры,  $\eta_0$  и наименьшую эффективную вязкость предельно разрушенной структуры ЗС,  $\eta_m$ , по площади гистерезисной петли обратного хода реограмм – тиксотропию составов.

Исследование количественного состава кристаллических продуктов твердения ГМВ и ЗС проводили рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре ДРОН-2 методом порошка с помощью медного катодного излучателя, электрофоретическую подвижность твердых частиц ЗС определяли методом микроэлектрофореза (микроэлектрофорометр Zetaphorometer – 1У).

**Результаты и их обсуждение.** На основании анализа данных, представленных в табл. 1, установлено, что добавление гипса по способу 2 приводит к ускорению твердения ГМВ, снижению растекаемости растворов, более интенсивному набору прочности (рис. 1), однако при этом наблюдается уменьшение сроков схватывания, что неприемлемо для качественной закладки материалов в выработанное пространство (табл. 1, №7, 8) [8].

Таблица 1. Составы и свойства ГМВ  
Table 1. Compositions and properties of GMS

| Номер образца | Состав активного порошка ГМВ, % |                   | Ж/Т  | Время схватывания, ч |       | Растекаемость, см | Плотность раствора, г/см <sup>3</sup> | Объемная масса материала, г/см <sup>3</sup> | Прочность при сжатии, МПа, твердение на воздухе при $r \leq 60\%$ , 90 сут | Прочность при сжатии после 2 ч насыщения в воде, МПа | Коэффициент водостойкости, $K_v$ | Примечание |
|---------------|---------------------------------|-------------------|------|----------------------|-------|-------------------|---------------------------------------|---|--|--|----------------------------------|------------|
|               | MgO                             | CaSO <sub>4</sub> |      | начало               | конец |                   |                                       |   |  |  |                                  |            |
| 1             | 100                             | –                 | 1,4  | 1,2                  | 3     | 12                | 1,72                                  | 1,70  | 44   | 28,6   | 0,65                             | –          |
| 2             | 83                              | 17                | 1,3  | 1,15                 | 2,5   | 12                | 1,6                                   | 1,56  | 20   | 13,6   | 0,68                             | Способ 1   |
| 3             | 71                              | 29                | 1,28 | 1,1                  | 2     | 12                | 1,52                                  | 1,5   | 19   | 13,3   | 0,7                              | Способ 1   |
| 4             | 63                              | 37                | 1,2  | 0,8                  | 1,5   | 12,5              | 1,48                                  | 1,45  | 16   | 11,4   | 0,71                             | Способ 1   |
| 5             | 50                              | 50                | 1,1  | 0,7                  | 1,5   | 13                | 1,72                                  | 1,57  | 40   | 34   | 0,85                             | Способ 1   |
| 6             | 10                              | 90                | 0,7  | 0,7                  | 2     | 13                | 1,67                                  | 1,52  | 12   | 8,6  | 0,72                             | Способ 1   |
| 7             | 71                              | 29                | 1,2  | 0,25                 | 0,5   | 10                | 1,54                                  | 1,52  | 38,2   | 32,5   | 0,85                             | Способ 2   |
| 8             | 71                              | 29                | 1,4  | 0,3                  | 0,67  | 10                | 1,52                                  | 1,5   | 36   | 28,7   | 0,8                              | Способ 2   |

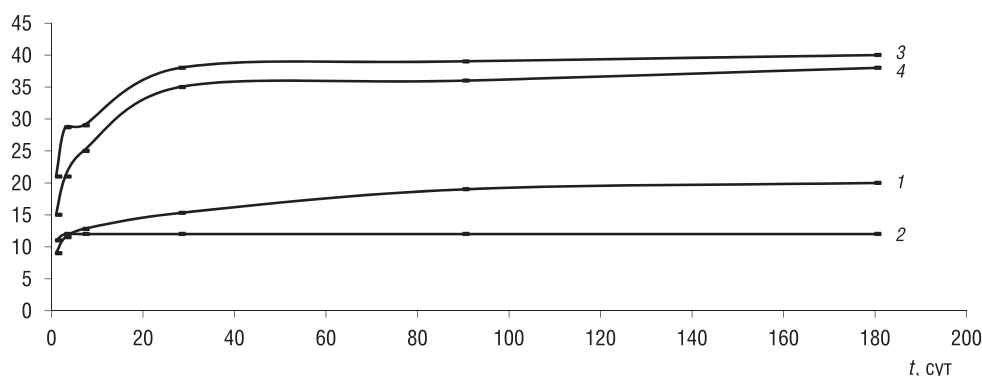


Рис. 1. Влияние способа получения ГМВ на кинетику набора его прочности: 1, 2 – способ 1; 3, 4 – способ 2; 1 – 29 % гипса, Ж/Т – 1,28; 2 – 90 % гипса, Ж/Т – 0,7; 3 – 29 % гипса, Ж/Т – 1,2; 4 – 29 % гипса, Ж/Т – 1,4

Fig. 1. Influence of the method of obtaining GMS on the kinetics of its strength: 1, 2 – method 1; 3, 4 – method 2; 1 – 29 % gypsum, L/S – 1.28; 2 – 90 % gypsum, L/S – 0.7; 3 – 29 % gypsum, L/S – 1.2; 4 – 29 % gypsum, L/S – 1.4

Сочетание МВ с гипсом при сухом смешивании (способ 1) сопровождается уменьшением Ж/Т соотношения и ростом растекаемости ГМВ, сроки схватывания при этом изменяются экстремально, обеспечивая минимальные значения при содержаниях гипса 50 % (табл. 1, № 5). Плотность и объемная масса ГМВ изменялись в диапазоне 1,45–1,72 г/см<sup>3</sup> с максимумом при 50%-ном содержании гипса. Среди всех выбранных составов ГМВ в этом составе наблюдались более высокие значения прочности при одноосном сжатии образцов (рис. 2). Полученные результаты хорошо согласуются с данными работ [5, 10], в которых показана эффективность замены 40–60 % оксида магния или каустического магнезита ангидритом или полуводным сульфатом кальция и улучшение в этих условиях гидратации магнезиальной и сульфатной составляющих. В этом диапазоне соотношений в результате взаимной хемосорбции, активации частиц магнезита и гипса, а также образования комплексных двойных и тройных гидроксидов оксисульфатов и оксихлоридов магния [10] повышается прочность ГМВ, которая превосходит прочностные характеристики его составляющих. В работах [8, 10] показано, что при указанном соотношении магнезиального и гипсового компонентов наблюдаются минимальные деформационные изменения при твердении, обусловленные нивелированием усадочных деформаций МВ высокими деформациями набухания гипса (в определенных условиях они могут достигать 1 %).

Как показывают данные изучения кинетики набора прочности ГМВ до 90 сут, прочность МВ значительно превосходит таковую для ГВ и ГМВ с высоким содержанием гипса [8]. Однако, как следует из результатов работы, изменения прочности непропорциональны содержанию гипса, что свидетельствует о некотором участии сульфата в процессах твердения ГМВ и взаимном влиянии их компонентов на гидратационную способность смешанной системы.

Исследование количественного состава кристаллических продуктов твердения МВ и ГМВ выявило кристаллизацию основных продуктов твердения пента- и тригидроксидов магния, содержание которых (20–50 %) определяется Ж/Т соотношением систем. Одним из гидроксидных метастабильных продуктов твердения является гидрат  $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O$  [9], о котором имеется упоминание в литературе в связи с его образованием в виде частиц коллоидных размеров на ранних стадиях твердения МВ. Его существование в наших системах на поздних стадиях твердения (1 мес), возможно, обусловлено особыми условиями твердения ГМВ – высоким Ж/Т соотношением и избыточным содержанием концентрированной ЖЗ.

Увеличение количества гипса в ГМВ, полученных по способу 1, приводит к уменьшению содержания оксихлоридов магния, что подтверждает снижение в этих условиях активности магнезиальной составляющей. При этом одновременно происходит рост содержания карбонатов магния, образующихся при небольшом количестве MgO, повышенном гипса и высокой концентрации хлормагнезиевого раствора [5]. В отличие от указанного в литературе комплекса карбоната магния  $Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 2MgCO_3 \cdot 6H_2O$ , нами установлено существование и других карбонатных комплексов:  $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 4H_2O$ ;  $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ ;  $MgCO_3 \cdot MgOHCl \cdot 3H_2O$ , образование которых также можно объяснить специфичностью условий получения ГМВ.

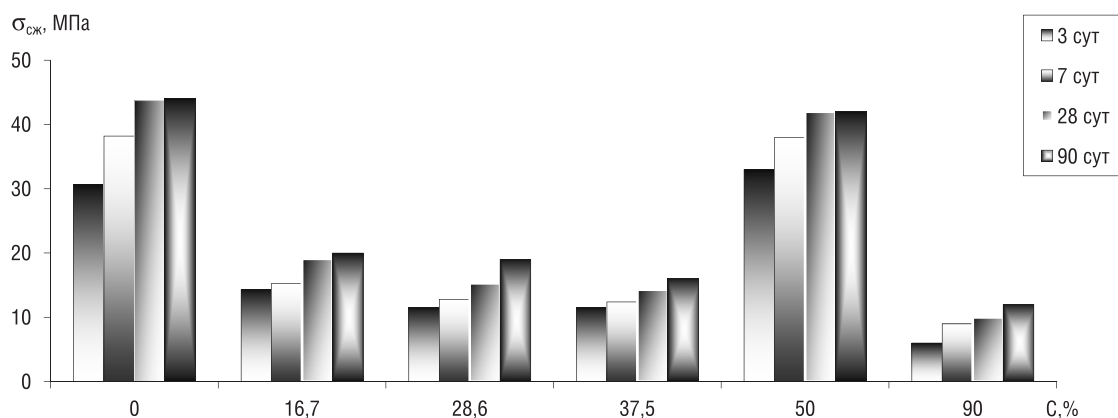


Рис. 2. Влияние содержания гипса (C, %) в ГМВ, полученных по способу 1, на прочность при сжатии

Fig. 2. The influence of the content of gypsum (C, %) in the GMS, obtained by method 1, on the strength of compression

Интересным является факт отсутствия двуводрата гипса и формирование лишь ангидрита в продуктах твердения всех составов, кроме полученного при содержании гипса 50 %, что связано с замедлением в этих условиях гидратации гипсовой составляющей [5, 10]. При получении ГМВ по способу 2 степень трансформации оксида в гидроксихлориды повышается, а большее количество гидроксихлоридных продуктов обеспечивает увеличение их прочностных показателей [8].

На основании данных по увеличению водостойкости смешанных ГМВ, представленных в работах [5, 10], нами были изучены их гидрофизические свойства и влияние на них способа получения ГМВ. При добавлении гипса в затворенное МВ получены составы, характеризующиеся достаточно высокими коэффициентами водостойкости,  $K_v$  – 0,8–0,85 (табл. 1, № 7, 8) и прочностью после водонасыщения – 28,7–32,5 МПа. В составах ГМВ по способу 1 увеличение содержания гипса способствует снижению потери массы образцов после хранения в воде. В этом случае  $K_v$  возрастает до 0,71–0,72, исключением является также образец № 5 с содержанием гипса 50 %, коэффициент водостойкости которого повышается до 0,85 [8]. Таким образом, фазовый состав продуктов твердения, интенсивность гидратации и свойства ГМВ в значительной степени определяются их способом получения, Ж/Т соотношением и содержанием гипса.

На основе смешанных ГМВ оптимальных составов получены многокомпонентные твердеющие ЗС, содержащие в качестве заполнителя отходы галита (ОГ) (рис. 3), пластифицирующие добавки ЛСТ или суперпластификатор СЗ, а при небольших сроках схватывания – замедлитель твердения борную кислоту (рис. 4).

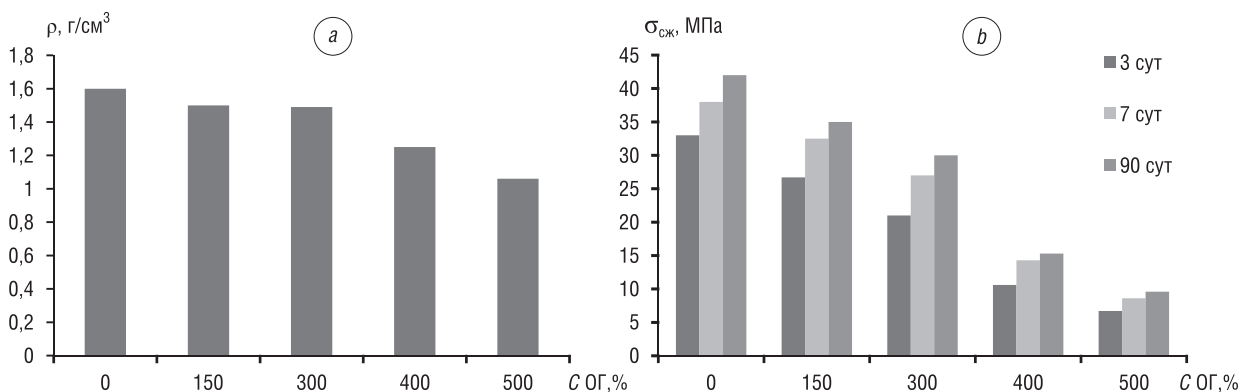


Рис. 3. Влияние содержания ОГ (C, % от АП) на объемную массу ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>) (a) и прочность при сжатии ( $\sigma_{сж}$ , МПа) (b) ЗС на основе ГМВ (MgO:CaSO<sub>4</sub> – 1:1) через 3, 7 и 90 сут твердения

Fig. 3. Effect of HW content (C, % of AP) on bulk density ( $\rho$ , g/cm<sup>3</sup>) (a) and compressive strength ( $\sigma_{сж}$ , МПа) (b) of FM based on GMS (MgO:CaSO<sub>4</sub> – 1:1) after 3, 7 and 90 days of hardening

Свежезатворенные смеси для получения закладок могут быть рассмотрены как неньютоновские жидкости, которые приобретают подвижность после приложения напряжений сдвига выше предела текучести, их скорость сдвига возрастает пропорционально усилию. Они являются вязкопластичными системами, содержащими коагуляционные структуры, состоящие из частиц исходных компонентов и продуктов твердения, распределенных в дисперсионной среде, реологическое поведение ЗС описывается уравнениями Шведова–Бингама [11]. При твердении в ЗС протекают одновременно процессы структурообразования, разрушения и восстановления пространственных сеток, в зависимости от скорости деформирования преобладает тот или иной механизм.

Основными реологическими индикаторами твердеющих структур являются эффективные вязкости и предельные напряжения сдвига: при их падении речь идет о слабой структуре ЗС, при росте – о формировании пространственных коагуляционных структур и связей, плато на реологических кривых свидетельствует о равновесии процессов разрушения и структурообразования [9]. Варьирование способа введения порошкообразных пластификаторов (Пл) оказывает влияние на реологические свойства закладок и их изменение во времени твердения [9]. На рис. 5 представлены результаты изучения влияния способа введения Пл на изменение структурно-реологических характеристик: статическое предельное напряжение сдвига ( $P_{к1}$ , Па) и предел сдвиговой прочности ( $P_m$ , Па) одного из составов ЗС (содержит 10 % гипса, 500 % от АП

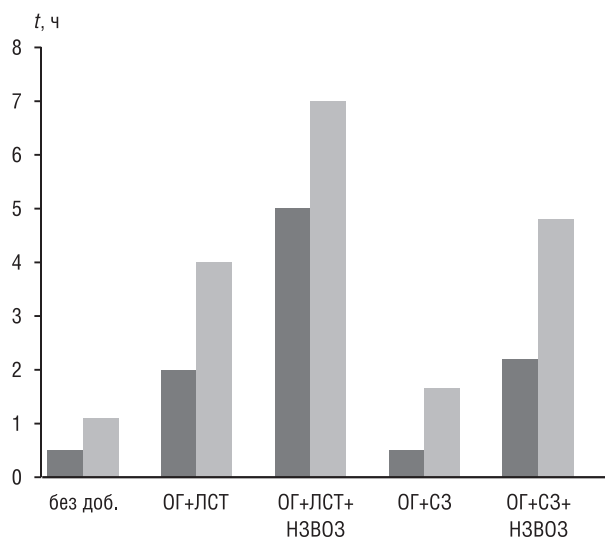


Рис. 4. Влияние добавок Пл (ЛСТ и СЗ) и борной кислоты в ЗС на их сроки схватывания (начало схватывания – 1) и (конец – 2) ( $t$ , ч)

Fig. 4. The effect of Pl additives (LST and C3) and boric acid in the FM on their setting time (start setting – 1) and (setting end – 2) ( $t$ , h)

ность данного способа введения Пл обусловлена блокированием их молекулами высокодисперсных АП и частиц заполнителя и последующим предотвращением агрегации при смешивании с ЖЗ. Кроме того, использование в сухой смеси заполнителя, выполняющего функцию микролеющего тела, обладающего прочностью и твердостью, превосходящими показатели ГМВ, дает возможность усилить его структурообразующее влияние и повысить активность вяжущего [9].

Непластифицированные ЗС на основе ГМВ характеризовались отрицательными величинами  $\zeta$ -потенциалов, которые изменялись незначительно в зависимости от содержания гипса и галитового заполнителя в интервале  $-2,2 \dots -2,5$  мВ. Наибольшие колебания  $\zeta$ -потенциалов фиксирова-

галита, Ж/Т – 0,34–0,38). Близкие значения реологических характеристик ЗС в интервале твердения 0,15–3 ч свидетельствуют о медленном протекании коагуляционного структурообразования. Предварительное растворение Пл в ЖЗ приводит к росту  $P_{к1}$  по сравнению с добавлением в сухую смесь в 2,5–3 раза (рис. 5, а), способ введения Пл влияет в меньшей степени на предел сдвиговой прочности ( $P_m$ ) ЗС (рис. 5, б). Более высокие значения показателей ЗС, содержащих Пл, предварительно растворенные в ЖЗ, обусловлены, вероятно, их более низкой растворимостью в насыщенных хлормagneйных растворах по сравнению с водой, что существенно снижает пластифицирующее действие.

В то же время применение предварительного совместного измельчения порошкообразных Пл с сухими компонентами ЗС обеспечивает их высокую равномерность изменения объема, незначительные деформации при твердении, трещиностойкость и прочность при одноосном сжатии образцов [9]. Более высокая эффектив-

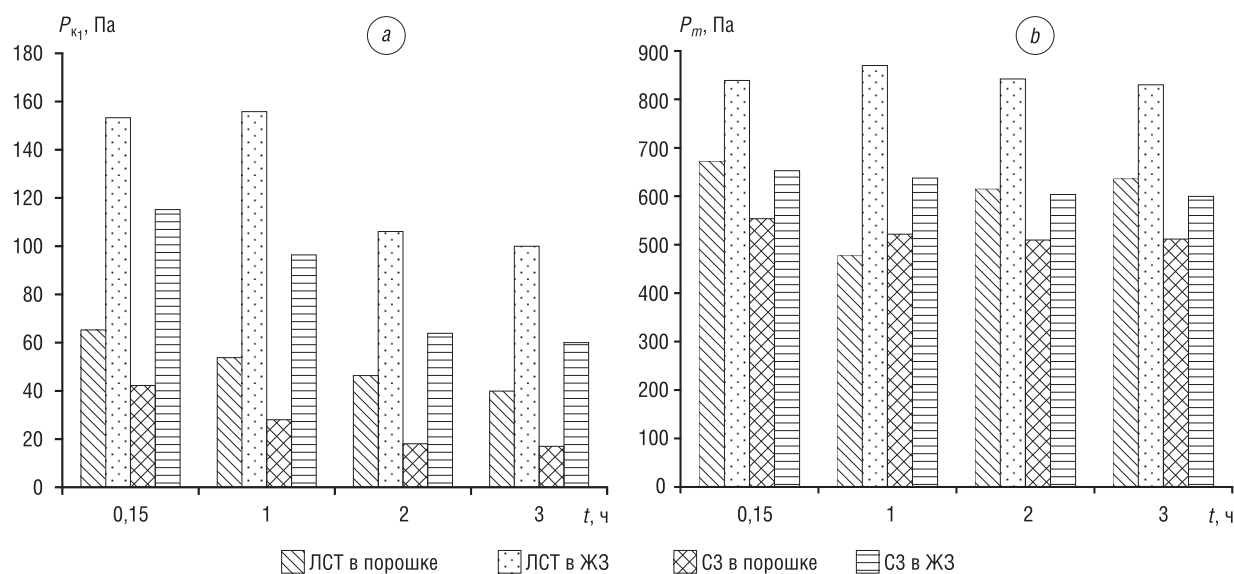


Рис. 5. Влияние способа введения Пл на изменение статического предельного напряжения сдвига,  $P_{к1}$ , Па (а) и предела сдвиговой прочности,  $P_m$ , Па (б) ЗС при твердении ( $t$ , ч)

Fig. 5. Influence of the method of introducing Pl on the change of static ultimate shear stress,  $P_{к1}$ , Pa (a) and shear strength limit,  $P_m$ , Pa (b) of the FM when hardening ( $t$ , h)

лись при введении Пл. Механизм их действия по [12] основан на адсорбционном взаимодействии с тонкодисперсными порошками ЗС, приводящем к росту одноименного заряда поверхности частиц и смещению  $\xi$ -потенциала в отрицательную область. Согласно [12], для ЛСТ характерна большая скорость адсорбции, но невысокое по сравнению с СЗ количество адсорбированного вещества. Нами установлено, что введение ЛСТ способствует большему смещению потенциала в отрицательную область – до  $-8 \dots -12$  мВ (табл. 2, №9, 10), а использование СЗ несмотря на высокий пластифицирующий эффект – к росту  $\xi$ -потенциала до  $-4,2 \dots -4,5$  мВ. Вероятно, его пластифицирующая активность определяется не только электростатическим фактором выталкивания ионов из адсорбционного слоя в диффузный, но и стерическими эффектами в диффузном слое, увеличивающими агрегативную устойчивость и подвижность смесей [13].

На различия в адсорбционном взаимодействии Пл при варьировании способов их введения в ЗС указывают изменения величин их  $\zeta$ -потенциалов: при добавлении ЛСТ в ЖЗ  $\zeta$ -потенциал составляет  $\sim (-2$  мВ), в порошок  $\sim (-10$  мВ), что свидетельствует об уменьшении в первом случае адсорбции на твердых частицах закладок. Предварительное растворение ЛСТ в ЖЗ сопровождается ухудшением их физико-механических свойств: объемная масса закладок снижается с  $1,3-1,5$  до  $0,9-1,0$  г/см<sup>3</sup>, 28-суточная прочность при сжатии – с  $15-17$  до  $5-7$  МПа, воздухововлечение (В) возрастает от 6 до 12 %. В отличие от ЛСТ, пластификация СЗ не вызывает существенного роста воздухововлечения, в том и в другом случае оно не превышает 3–5 %, что обусловлено незначительным снижением поверхностного натяжения на границе раздела раствор СЗ–воздух [9].

Однако и в этом случае фиксировались различия в величинах  $\zeta$ -потенциала ЗС, полученных различным способом: Пл в ЖЗ –  $(-1,5$  мВ), в порошок –  $(-4$  мВ). Объемная масса ЗС с СЗ при введении в ЖЗ снижалась с  $1,74$  до  $1,5$  г/см<sup>3</sup>, 28-суточная прочность при сжатии – с 33 до 15 МПа, относительные линейные деформации ( $\Delta \epsilon$ , мм/м) возрастали почти в 4 раза [9]. Суммируя сказанное, можно сделать вывод о меньшей эффективности введения Пл в ЖЗ, сопровождающейся снижением текучести, ростом вязкости, статических и динамических предельных напряжений сдвига, предела сдвиговой прочности, воздухововлечения и относительных линейных деформаций, уменьшением плотности и прочности при одноосном сжатии закладок [9]. РФА показал, что при добавлении Пл в ЖЗ твердение протекает с превалированием гипсовой составляющей, ростом содержания кристаллического ангидрита, тормозящим гидратацию оксида магния.

Как следует из работы [9], большинство полученных нами ЗС характеризуется небольшими статическими и динамическими пределами текучести, соответствующими требованиям [6] к реологическим характеристикам ( $P_{к1}$  и  $P_{к2} \sim 40-200$  Па) и растекаемости ( $13-20$  см) смесей, предназначенных для закладки в выработанные пространства разработанных месторождений солей (табл. 2). При росте Ж/Т соотношений или введении Пл происходит резкое снижение напряжений сдвига, эффективных вязкостей и тиксотропии их свойств. В большей степени это характерно для ЗС, содержащих СЗ, введенный в сухую смесь порошков закладки, в меньшей – в системы с ЛСТ [9]. При использовании комплексного воздействия повышенного Ж/Т соотношения и присутствия СЗ, бингамовский характер течения ЗС переходит в ньютоновский, что согласуется с результатами работы [12]. Несущественные изменения реологических структур ЗС при твердении (иногда даже наблюдалось снижение напряжений сдвига, вязкости и площади гистерезисных петель в диапазоне твердения  $0,15-3$  ч, табл. 2) являются свидетельством небольшой скорости коагуляционного образования, обусловленным медленной адсорбцией Пл на поверхности твердой фазы и затянутым процессом формирования ГМ-структур. Присутствие ОГ в ЗС способствует уширению петель гистерезиса обратного хода реограмм и росту периода их релаксации.

Таким образом, подробное изучение влияния вида, содержания, способа введения пластификаторов и жидкотвердого соотношения ЗС на процесс структурообразования, фазовый состав, электрокинетические, реологические и технологические свойства закладок на основе ГМВ дает возможность получать составы повышенной подвижности, агрегативной устойчивости, прочности, которые максимально удовлетворяют требованиям к смесям, предназначенным для закладки в выработанные пустоты месторождений солей.

Т а б л и ц а 2. Изменение реологических характеристик ЗС при твердении  
 T a b l e 2. Changes in the rheological characteristics of the FM during hardening

| Номер образца | Способ введения Пл | Содержание гипса в АП, % | Содержание ОГ, % от АП | Содержание и вид Пл, % от АП | Ж/Т  | Прочность при сжатии, 28 сут, МПа | ζ-потенциал исходных суспензий, мВ | Время твердения, ч | Реологические характеристики ЗС |               |            |                  |                        |  |
|---------------|--------------------|--------------------------|------------------------|------------------------------|------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------|---------------------------------|---------------|------------|------------------|------------------------|--|
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    |                    | $P_{к1}$ , Па                   | $P_{к2}$ , Па | $P_m$ , Па | $\eta_0$ , мПа·с | $\dot{\eta}_m$ , мПа·с | Площадь петли гистерезиса, $S$ , см <sup>2</sup> |
| 1             | 1                  | –                        | –                      | –                            | 1,4  | 54                                | +1,2                               | 0,15               | 89                              | 100           | 1043       | 53 475           | 716                    | 10   |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 1                  | 15,5                            | 20            | 734        | 9300             | 504                    | 7,9  |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 3                  | 5,8                             | 7             | 618        | 3488             | 424                    | 5,8  |
| 2             | 1                  | 30                       | –                      | –                            | 1,2  | 45                                | –2,2                               | 0,15               | 65,9                            | 75            | 1236       | 39 525           | 848                    | 11,1   |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 1                  | 62                              | 70            | 1700       | 37 200           | 1167                   | 7,5  |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 3                  | 42,6                            | 50            | 928        | 25 570           | 636                    | 4,0  |
| 3             | 1                  | 50                       | –                      | –                            | 1,1  | 65                                | –2,5                               | 0,15               | 77,5                            | 85            | 966        | 46 500           | 663                    | 15,3   |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 1                  | 27                              | 38            | 773        | 16 275           | 530                    | 8,1  |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 3                  | 7,8                             | 15            | 696        | 4 650            | 477                    | 8,2  |
| 4             | 1                  | 50                       | 300                    | –                            | 0,9  | 28                                | –2,4                               | 0,15               | 193,8                           | 300           | 1507       | 116 250          | 1034                   | 22,77  |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 1                  | 120                             | 140           | 1275       | 72 075           | 875                    | 12,51  |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 3                  | 58                              | 74            | 966        | 34 875           | 663                    | 7,04   |
| 5             | 1                  | 50                       | 300                    | 0,5С3                        | 0,8  | 35                                | –4,2                               | 0,15               | 116,3                           | 167           | 1237       | 69 750           | 848                    | 22,2   |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 1                  | 116,3                           | 155           | 1314       | 69 750           | 901                    | 20,6   |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 3                  | 108,5                           | 128           | 1469       | 65 100           | 1007                   | 14,2   |
| 6             | 1                  | 50                       | 300                    | 1С3                          | 0,67 | 38                                | –4,5                               | 0,15               | 34,9                            | 46,5          | 349        | 20 925           | 239                    | 11,2   |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 1                  | 15,5                            | 23            | 267        | 9300             | 183                    | 8  |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 3                  | 15,5                            | 23            | 376        | 9300             | 258                    | 6  |
| 7             | 1                  | 50                       | 300                    | 1С3                          | 2,5  |                                   | –4,2                               | 0,15               | 0                               | 2             | 331        | 35               | 25                     | 2,3  |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 1                  | 0                               | 1,5           | 294        | 190              | 22                     | 1,9  |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 3                  | 2,9                             | 3             | 311        | 190              | 23,7                   | 1,5  |
| 8             | 1                  | 50                       | 300                    | 1,5С3                        | 0,62 | 40                                | –4,3                               | 0,15               | 23,3                            | 31            | 279        | 13 950           | 191                    | 4,9  |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 1                  | 15,5                            | 31            | 419        | 9300             | 287                    | 9,7  |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 3                  | 31                              | 54            | 618        | 18 600           | 424                    | 4,7  |
| 9             | 1                  | 50                       | 300                    | 3ЛСТ                         | 0,73 | 30                                | –8,4                               | 0,15               | 96,9                            | 100           | 1159       | 58 125           | 795                    | 11,3   |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 1                  | 62                              | 65            | 928        | 37 200           | 636                    | 11,1   |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 3                  | 42,6                            | 50            | 812        | 25 575           | 557                    | 9,9  |
| 10            | 1                  | 17                       | 500                    | 5ЛСТ                         | 0,38 | 16                                | –10,0                              | 0,15               | 65,0                            | 70            | 672        | 65 250           | 2240                   | 10,2   |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 1                  | 53,8                            | 55            | 477        | 53 830           | 1589                   | 9,5  |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 3                  | 46,2                            | 49,2          | 615        | 46 140           | 2051                   | 6,7  |
| 11            | 1                  | 17                       | 500                    | 1,5С3                        | 0,34 | 33                                | –4,0                               | 0,15               | 42,0                            | 52            | 554        | 42 220           | 1848                   | 9,4  |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 1                  | 28,0                            | 36            | 522        | 28 000           | 1739                   | 8,1  |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 3                  | 17,0                            | 25            | 512,5      | 18 060           | 1708                   | 5,0  |
| 12            | 2                  | 17                       | 500                    | 5ЛСТ                         | 0,38 | 6                                 | –2,0                               | 0,15               | 153                             | 176           | 839        | 153 200          | 2797                   | 11,5   |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 1                  | 155,8                           | 180           | 870        | 155 700          | 2900                   | 9,9  |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 3                  | 106,1                           | 154,0         | 842        | 106 100          | 2807                   | 7,5  |
| 13            | 2                  | 17                       | 500                    | 1,5 С3                       | 0,34 | 15                                | –1,5                               | 0,15               | 115,2                           | 125           | 653        | 115 200          | 2176                   | 10,5   |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 1                  | 96,4                            | 108           | 638        | 96 400           | 2126                   | 9,8  |
|               |                    |                          |                        |                              |      |                                   |                                    | 3                  | 60,9                            | 79,5          | 600        | 60 870           | 2014                   | 7,2  |

## Список использованных источников

1. Повышение водостойкости магнезиальных вяжущих комплексными фосфорсодержащими добавками / Н. Х. Белоус [и др.] // Технологии бетонов. – 2018. – № 1–2. – С. 12–19.
2. Магнезиальные вяжущие, модифицированные комплексными добавками на основе аморфного кремнезема / Н. Х. Белоус [и др.] // Химическая промышленность. – 2017. – № 5. – С. 239–246.
3. Применение шламов металлургического производства для повышения водостойкости магнезиальных вяжущих / Н. Х. Белоус [и др.] // Современные ресурсосберегающие технологии, проблемы и перспективы : сб. докл. 3 Междунар. науч.-практич. конф., 9–13 ноября 2015 г., Одесса. – Одесса: Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, 2015. – С. 1–8.
4. Савич, О. И. Разработка технологии подготовки гипсосодержащих вяжущих и формирования на их основе закладочных массивов : дис. ... канд. техн. наук / О. И. Савич. – М: МГТУ, 2002. – 123 с.
5. Мирюк, О. А. Вяжущие вещества из техногенного сырья / О. А. Мирюк, И. С. Ахметов. – Рудный: РИИ, 2002. – 250 с.
6. Методические рекомендации по контролю качества закладочных смесей. – Апатиты, 1990. – 89 с.
7. Крупник, Л. А. Улучшение реологических характеристик твердеющих закладочных смесей и упрочнение закладочных массивов добавкой поверхностно-активных веществ / Л. А. Крупник, Н. П. Агапова, Р. С. Абдикалыкова // Вестн. Казах. НИТУ. – 2011. – № 2 (84). – С. 160–165.
8. Смешанные гипсомагнезиальные материалы / Н. Х. Белоус [и др.] // Технологии бетонов. – 2018. – № 5–6. – С. 24–29.
9. Реологические свойства гипсомагнезиальных закладочных смесей / Н. Х. Белоус [и др.] // Сухие строительные смеси. – 2019. – № 1. – С. 34–39.
10. Долгих, О. И. Теплоизоляционные и отделочные материалы на основе смешанных гипсомагнезиальных вяжущих веществ: дис. ... канд. техн. наук / О. И. Долгих. – Барнаул: Алтайский ГТУ им. И. И. Ползунова, 1999. – 187 с.
11. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – М.: Высш. шк., 2004. – 328 с.
12. Collepardi, M. The Influence of Admixtures on Concrete Rheological Properties / M. Collepardi // Cemento. – 1982. – № 4. – P. 217–242.
13. Юхневский, П. И. О механизме пластификации цементных композиций добавками / П. И. Юхневский // Строительная наука и техника. – 2010. – № 1–2. – С. 64–69.

## References

1. Belous N. Kh., Rodtsevich S. P., Opanasenko O. N., Krutko N. P., Shevchuk V. V. Increase of water resistance of magnesium binders with complex phosphorus-containing additives. *Tekhnologii betonov* [Concrete Technologies], 2018, no 1–2, pp. 12–19 (in Russian).
2. Belous N. Kh., Rodtsevich S. P., Opanasenko O. N., Krutko N. P., Smychnik A. D. Magnesia binders modified with complex additives based on amorphous silica. *Khimicheskaya promyshlennost' = Industry & Chemistry*, 2017, no. 5, pp. 239–246 (in Russian).
3. Belous N. Kh., Rodtsevich S. P., Opanasenko O. N., Krutko N. P., Smychnik A. D. The use of sludge from metallurgical production to improve the water resistance of magnesia binders. *Sovremennye resursoberegayushchie tekhnologii, problemy i perspektivy : sb. dokl. 3 Mezhdunar. nauch.-praktich. konf., 9–13 noyabrya 2015 g., Odessa* [Modern resource-saving technologies, problems and prospects: Collection of papers of the 3rd International Scientific and Practical Conference, November 9–13, 2015, Odessa, Odessa National University I. I. Mechnikov, 2015, pp. 1–8 (in Russian).
4. Savich O. I. *Development of technology for the preparation of gypsum-containing binders and the formation of backfill arrays on their basis*. Moscow, MSTU, 2002. 123 p. (in Russian).
5. Miryuk O. A., Akhmetov I. S. *Binding agents from man-made materials*. Rudny, RII Publ., 2002. 250 p. (in Russian).
6. *Guidelines for quality control of filling mixtures*. Apatity, 1990. 89 p. (in Russian).
7. Krupnik L. A., Agapova N. P., Abdikalykov R. S. Improvement of the rheological characteristics of hardening backfill mixtures and hardening of backfill arrays by the addition of surfactants. *Vestnik KazNITU = Vestnik KazNRTU*, no. 2(84), pp. 160–165 (in Russian).
8. Belous N. Kh., Rodtsevich S. P., Opanasenko O. N., Krutko N. P., Shevchuk V. V. Mixed Gypsum-Magnesium Materials. *Tekhnologii betonov* [Concrete Technologies], 2018, no. 5–6, pp. 24–29 (in Russian).
9. Belous N. Kh., Rodtsevich S. P., Dudarev D. E., Opanasenko O. N., Krutko N. P., Shevchuk V. V. Rheological properties of gypsum-magnesia backfill mixtures. *Sukhie stroitel'nye smesi* [Dry building mixtures], 2019, no. 1, pp. 34–39 (in Russian).
10. Dolgikh O. I. *Thermal insulation and finishing materials based on mixed hypomagnesia binders*. – Barnaul: Altai State Technical University. I. I. Polzunova, 1999. 187 p. (in Russian).
11. Schukin E. D., Pertsov A.V., Amelina E. A. *Colloid Chemistry*. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2004. 328 p. (in Russian).
12. Collepardi M. The Influence of Admixtures on Concrete Rheological Properties. *Cemento*, 1982, no. 4, pp. 217–242.
13. Yuhnevskii P. I. On the Mechanism of Plasticization of Cement Compositions by Additives. *Stroitel'naya nauka i tekhnika* [Building Science and Technology], 2010, no. 1–2, pp. 64–69 (in Russian).

### Информация об авторах

*Белоус Наталия Хасеньевна* – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: belous2788247@yandex.ru

*Родцевич София Павловна* – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: rodtsevich@igic.bas-net.by

*Опанасенко Ольга Николаевна* – д-р хим. наук, зав. лаб. нефтяных и органоминеральных дисперсий, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ionch@igic.bas-net.by

*Крутько Николай Павлович* – академик, д-р хим. наук, зав. отделом композиционных материалов, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

*Шевчук Вячеслав Владимирович* – член-корреспондент, д-р хим. наук, зав. отделом минеральных удобрений, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

### Information about the authors

*Natalia Ch. Belous* – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: belous2788247@yandex.ru

*Sofia P. Rodtsevich* – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rodtsevich@igic.bas-net.by

*Olga N. Opanasenko* – D. Sc. (Chemistry), Head of the Laboratory of Oil and Organic-Mineral Dispersions, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ionch@igic.bas-net

*Nikolay P. Krutko* – Academician, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department of Composite Materials, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

*Viacheslav V. Shevchuk* – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department of Mineral Fertilizers, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru



ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 661.8.092.82 : 678.745.842

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-369-376>

Поступила в редакцию 11.06.2019

Received 11.06.2019

**Д. Н. Давлюд, П. Д. Воробьёв, Д. В. Чередниченко, Н. П. Крутько, Е. В. Лаевская,  
Е. В. Воробьёва, С. В. Буча**

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

## **ПОЛИАКРИЛАМИДНЫЕ ФЛОКУЛЯНТЫ В ПРОЦЕССАХ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СОЛЕВЫХ ДИСПЕРСИЙ МИНЕРАЛЬНЫХ РУД**

**Аннотация.** Описаны особенности флокуляции солевых (хлориды калия и натрия) дисперсий глины полиакриламидом, катионными и анионными сополимерами акриламида, включая влияние содержания флокулянта, концентрации твердой фазы в дисперсии, способа растворения полимеров в воде или солевом растворе на скорость осаждения и плотность флокул. Установлено, что наибольшей флокулирующей способностью по отношению к глинисто-солевой дисперсии обладает полиакриламид, наименьшей – катионные сополимеры. Показано, что в концентрированных дисперсиях глины флокуляция начинается при более низком содержании флокулянта и происходит в узком интервале концентраций полимера. Скорость осаждения глины в солевой дисперсии увеличивается на 15–20 % при введении флокулянта в две стадии, возрастает в 1,5 раза при поочередном введении катионного, затем анионного флокулянта. Отмечено, что растворы полимеров, приготовленные с использованием концентрированных солевых растворов хлоридов калия и натрия, обеспечивают более высокую эффективность флокуляции глины по сравнению с растворами полимеров, приготовленными на воде.

**Ключевые слова:** полиакриламид, сополимер, глина, флокуляция, скорость осаждения, плотность флокул

**Для цитирования.** Полиакриламидные флокулянты в процессах фазового разделения солевых дисперсий минеральных руд / Д. Н. Давлюд [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 369–376. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-369-376>

**D. N. Davlyud, D. V. Cherednichenko, P. D. Varabyou, N. P. Krutko, E. V. Layeuskaya, E. V. Vorobieva, S. V. Bucha**

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

## **POLYACRYLAMIDE FLOCCULANTS IN PHASE SEPARATION PROCESSES OF MINERAL ORE SALT DISPERSIONS**

**Abstract.** The features of clay-saline (potassium and sodium chlorides) dispersions flocculation using polyacrylamide and its cationic and anionic copolymers are described, including the effect of flocculant concentration, solid concentration in dispersion, method of polymer dissolution in water or saline solution on the sedimentation rate and flocculation density. It is shown that polyacrylamide has the highest flocculating ability towards clay-saline dispersion, and cationic copolymers – the lowest effect. It is shown that in concentrated clay dispersions flocculation starts at lower flocculant dose rate and occurs in a narrow range of polymer concentrations. The sedimentation rate of clay in salt dispersion increases by 15–20 % with the introduction of flocculant in two stages, and by 50 % times – with consequent dosing of cationic and anionic flocculant. It is also stated that polymer solutions prepared using concentrated salt solutions of potassium and sodium chlorides provide a higher efficiency of clay flocculation in comparison with solutions of polymers prepared in water.

**Keywords:** polyacrylamide, copolymer, clay, flocculation, sediment density, sedimentation rate

**For citation.** Davlyud D. N., Cherednichenko D. V., Varabyou P. D., Krutko N. P., Layeuskaya E. V., Vorobieva E. V., Bucha S. V. Polyacrylamide flocculants in phase separation processes of mineral ore salt dispersions. *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 369–376 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-369-376>

**Введение.** В процессе переработки калийных руд минералы и глинистые примеси в жидкой фазе образуют глинисто-солевые суспензии – полидисперсные коллоидные системы. Вследствие высокоразвитой удельной поверхности частиц глинистые примеси оказывают отрицательное влияние на стадии процесса обогащения калийных руд, их присутствие снижает селективность флотационного разделения компонентов руды [1, 2]. Выделение глинистых примесей из руды – одна из наиболее значимых технологических стадий, а эффективность процессов сгущения и обезвоживания глинистых дисперсий существенно влияет на экономику процесса

обогащения, поскольку частицы глины способны удерживать большое количество насыщенного солевого раствора, который выводится с глинисто-солевыми шламами из технологического процесса. Кроме того, глинисто-солевые шламы, как отход калийного производства, – главные источники засоления окружающей среды [3].

Флокуляция коллоидных частиц является основой фазового разделения дисперсий и используется в различных отраслях: для концентрирования и обезвоживания суспензий в рудно-углеобогащении, в процессах очистки питьевых и сточных вод от дисперсных примесей, для улучшения фильтрационных характеристик осадков и т. д. [4]. Флокулянты на основе полиакриламида и сополимеров акриламида находят широкое применение в современных технологиях обесшламливания на предприятиях калийной промышленности, где выделение глинистой дисперсной фазы осуществляется из насыщенного солевого раствора хлоридов калия и натрия [5].

Высокая концентрация соли в глинистой дисперсии приводит к сжатию двойного электрического слоя частиц, а также к изменению конформационного состояния макромолекул флокулянтов. Ионы электролита нейтрализуют поверхностный заряд ионогенных макромолекул и усиливают гидрофобные взаимодействия между неполярными фрагментами полимерной цепи. Флокуляция в таких системах происходит преимущественно посредством механизма мостикообразования [6, 7].

Флокулянты вводят в дисперсную систему обычно в виде разбавленных водных растворов. Для солевых дисперсий глины более целесообразно использовать солевые растворы флокулянтов. Для этого необходимо изучить процесс растворения полимеров в солевом растворе, состав которого соответствует составу дисперсионной среды, т. е. в концентрированном растворе хлоридов калия и натрия. В литературе несмотря на значительное количество публикаций по вопросам флокуляции полимерами [6–9], практически нет данных о растворении акриламидных полимеров в концентрированных растворах солей, влиянии состава растворителя на флокулирующую способность полимеров в отношении солевых дисперсий глины и поведении акриламидных (со)полимеров в солевых гетерогенных системах. Недостаток научных данных препятствует решению актуальных прикладных проблем и разработке новых технологий обогащения минеральных руд.

В работе приведены результаты исследований флокуляции солевых дисперсий глины полиакриламидом и сополимерами акриламида в зависимости от типа и концентрации флокулянта, состава растворителя полимеров и способа введения флокулянтов в дисперсию.

**Экспериментальная часть.** Для исследований в качестве флокулянтов использовали полиакриламид (ПА), анионные сополимеры акриламида с акрилатом натрия, содержащие 10 (AC<sub>10</sub>), 20 (AC<sub>20</sub>) и 40 (AC<sub>40</sub>) % анионных групп с молекулярной массой (ММ)  $14 \cdot 10^6$ , катионный сополимер акриламида с метилхлоридом диметиламинопропилакриламида с ММ  $6 \cdot 10^6$ , содержащий 10 (KC<sub>10</sub>), 20 (KC<sub>20</sub>) и 40 (KC<sub>40</sub>) % ионогенных групп (Solenis, США).

Растворение полимеров проводили в водных растворах хлоридов калия (KCl) и натрия (NaCl) с концентрацией 3,4 моль/л, а также в воде при одинаковых условиях (температура, время и скорость перемешивания). Для проведения экспериментов использовали свежеприготовленные растворы флокулянтов (концентрация 0,5 мас.%). Для приготовления глинисто-солевой дисперсии использовали модельные образцы глины ОАО «Беларуськалий», отмытые от солей и высушенные при 110 °С с характеристиками: содержание частиц менее 2 м – 62 %, (2–3) м – 32 %; плотность – 2,5 г/см<sup>3</sup>; удельная поверхность – 14,3 м<sup>2</sup>/г и каолин Sigma-Aldrich (марка 18616, Германия): содержание частиц размером менее 1 м – 32 %, (1–2) м – 35 %, (2–3) м – 28 %, плотность – 2,8 г/см<sup>3</sup>, удельная поверхность по низкотемпературной адсорбции азота – 15 м<sup>2</sup>/г. Глинисто-солевые дисперсии готовили на солевых растворах с концентрацией хлоридов натрия и калия 3,4 моль/л. После введения глины (каолина) в солевой раствор суспензию выдерживали в течение 24 ч.

Эксперименты по флокуляции проводили в мерных цилиндрах. В глинисто-солевую дисперсию вводили приготовленный раствор флокулянта. Концентрацию флокулянта в дисперсии рассчитывали по отношению к твердой фазе. После введения раствора флокулянта дисперсию десятикратно перемешивали дисковой мешалкой с отверстиями. Скорость осаждения определяли по времени изменения границы раздела между осветленной и концентрированной фазой дисперсии.

Вязкость растворов полимеров измеряли в стеклянном вискозиметре Оствальда–Пинкевича ( $d = 1,5 \text{ мм}$ ) при  $T = (25 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$ . По экспериментальным данным определяли характеристическую вязкость  $[\eta]$ , по формуле (1) – сегмент Куна ( $L_c$ ). Параметр  $L_c$  рассчитывали для концентраций флокулянтов ниже концентрации кроссовера ( $C^*$ ), т. е. для случая, когда макромолекулы в растворе движутся независимо друг от друга [10].

$$L_c = \frac{0,33\mu}{b\Phi \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right)} \cdot \frac{[\eta]}{V_k^{1/3}}, \quad (1)$$

где  $\mu$  – молярная масса мономерного звена акриламидного полимера, кг/моль;  $b = 1,54 \cdot 10^{-10}$  – длина связи C–C в основной цепи макромолекулы, м;  $\varphi = 109^\circ$  – валентный угол между ковалентными связями основной цепи;  $V_k$  – объем макромолекулярного клубка,  $\text{м}^3$  [11].

Измерение размеров флокул проводили в разбавленных суспензиях с низким содержанием дисперсной фазы (0,5 мас.%), при концентрации флокулянта 0,2 % [8]. Авторы [12] предложили рассматривать оседание флокул как дискретных частиц и рассчитывать их плотность, используя модифицированное уравнение Стокса. Принимая во внимание сферичность флокул, равную 0,8, и то, что флокулы оседают в ламинарном режиме, эффективная плотность флокулы ( $\text{г/см}^3$ ) была рассчитана по следующей формуле:

$$\rho = \frac{135\mu_w V_s}{4gd_f^2}, \quad (2)$$

где  $d_f$  – диаметр флокул, см;  $V_s$  – скорость оседания частиц, см/с;  $\mu_w$  – динамическая вязкость среды  $\text{Н} \cdot \text{с/м}^2$ ;  $g$  – ускорение свободного падения.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Скорость осаждения глины, как видно из рис. 1, с увеличением концентрации полимера возрастает, достигает максимального значения и далее не меняется. Чем выше содержание твердой фазы в дисперсии, тем больше крутизна подъема кривой  $V(C)$  и выше скорость агрегации. Наиболее низкая скорость осаждения наблюдается при введении катионного полиэлектролита, высокая – в случае ПА.

В некоторых работах исследователи указывают [6, 7], что зависимость скорости осаждения от концентрации флокулянта проходит через максимум, т. е. после достижения некоторой концентрации флокулянта система стабилизируется. Снижение скорости осаждения и стабилизацию дисперсии с увеличением количества полимера объясняют тем, что макромолекулы, адсорбированные на частицах дисперсной фазы, образуют плотный защитный слой, препятствующий

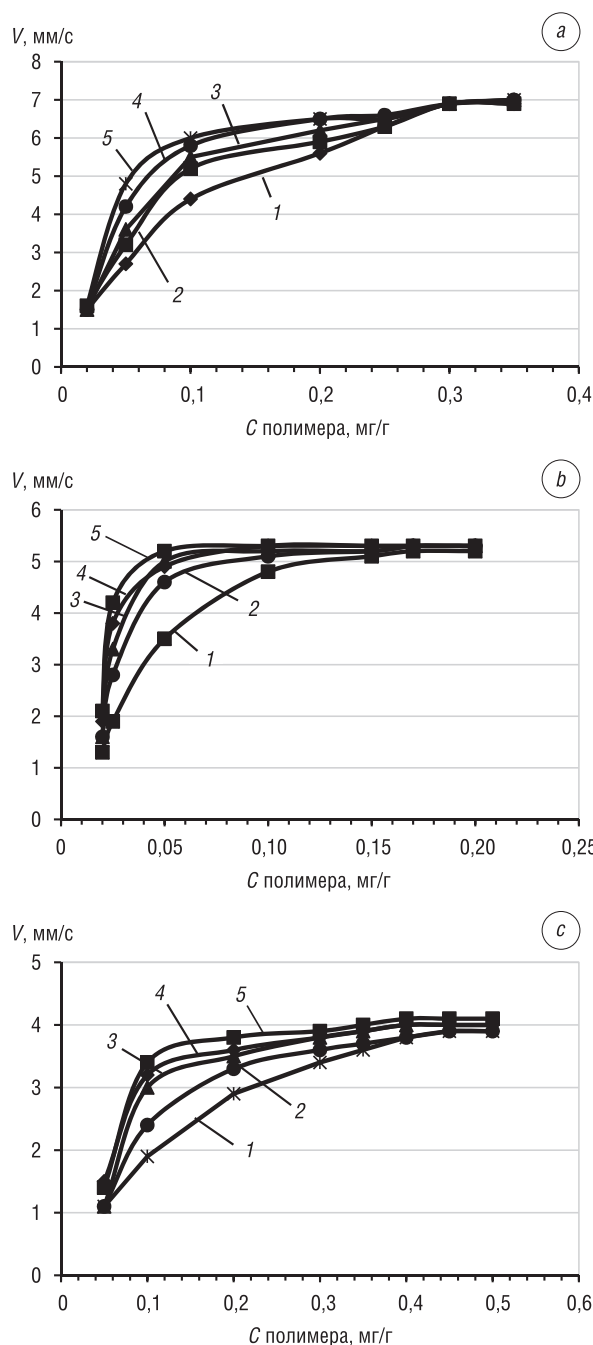


Рис. 1. Скорость осаждения глины в глинисто-солевой дисперсии при введении ПА (а),  $AC_{10}$  (б) и  $KC_{10}$  (с) в зависимости от ее концентрации, г/л: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50

Fig. 1. Sedimentation rate of clay in clay-saline dispersion using PA (a),  $AC_{10}$  (b) and  $CC_{10}$  (c) depending on its concentration, g/L: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50

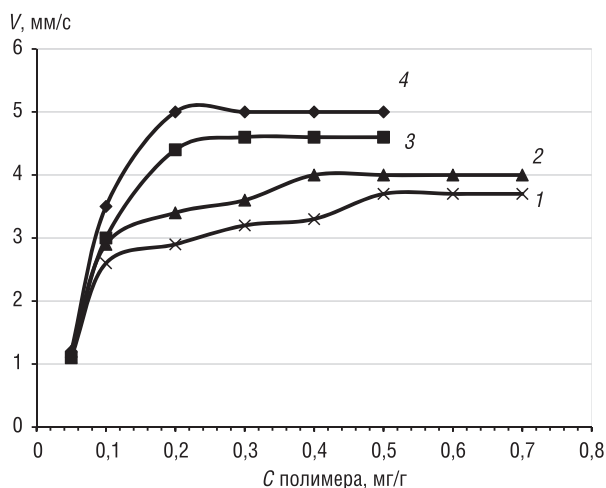


Рис. 2. Скорость осаждения глины в глинисто-солевой дисперсии (концентрация твердой фазы 40 г/л) при введении полиэлектролитов: 1 –  $KC_{40}$ , 2 –  $KC_{20}$ , 3 –  $AC_{40}$ , 4 –  $AC_{20}$   
 Fig. 2. Sedimentation rate of clay in clay-saline dispersion (concentration of the solid phase 40 g/L) using polyelectrolytes: 1 –  $CC_{40}$ , 2 –  $CC_{20}$ , 3 –  $AC_{40}$ , 4 –  $AC_{20}$

на высокая скорость осаждения. Во втором случае (концентрация твердой фазы около 40 г/л) для эффективного отделения жидкости необходима, кроме агрегации дисперсной фазы, определенная структура осадка. Поскольку резкий рост скорости осаждения наблюдается в достаточно узком интервале изменения концентрации полимера, мы изучили поведение разбавленной и концентрированной дисперсии глины (10 и 40 г/л соответственно) в области низких концентраций полимера, чтобы найти область начала флокуляции. Скорость осаждения глины без добавок полимера очень низкая, при низких концентрациях полимера (0,01–0,02 мг/г глины) время осаждения составляет 80–90 с. Эксперименты по осаждению в этом интервале концентраций полимеров проводили не менее трех раз и усредняли результаты измерений, отличающиеся не более чем на 2 с.

Как видно из рис. 3, в дисперсии с содержанием твердой фазы 10 г/л при введении полимера в количестве около 0,01 мг/г время осаждения скачкообразно уменьшается на 20–40 с.

Максимальное изменение скорости осаждения наблюдается для ПА, для полиэлектролитов время осаждения уменьшается в 1,2–1,8 раза. В дисперсии с содержанием глины 40 г/л время

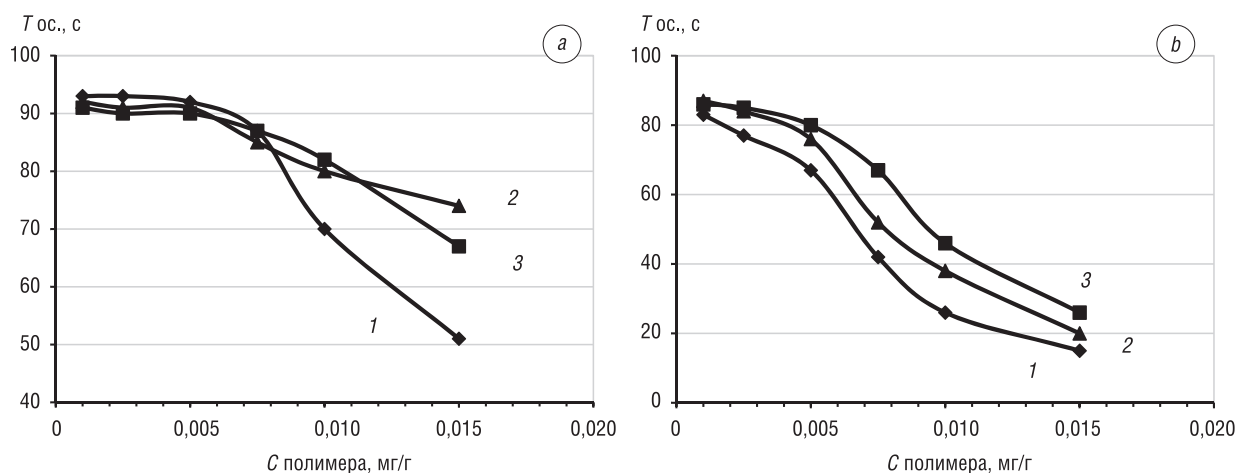


Рис. 3. Время осаждения глины в глинисто-солевой дисперсии с содержанием твердой фазы 10 г/л (а) и 40 г/л (б) при введении флокулянта: 1 – ПА, 2 –  $AC_{10}$ , 3 –  $KC_{10}$

Fig. 3. Clay sedimentation time in clay-saline dispersion with a solid content of 10 g/L (a) and 40 g/L (b) using flocculant: 1 – ПА, 2 –  $AC_{10}$ , 3 –  $CC_{10}$

агрегации частиц и образованию флокул [7]. В исследуемой системе скорость осаждения глинисто-солевой дисперсии не зависит от концентрации введенного полимера при его содержании выше 0,2 мг/г глины для анионных сополимеров акриламида и более 0,4 мг/г глины для КС (рис. 1).

Значения максимальной скорости осаждения глины анионными и катионными сополимерами с разным количеством ионогенных групп близки (рис. 2), что можно объяснить практически одинаковыми размерами клубков макромолекул в солевых растворах, рассчитанными нами по данным вискозиметрии.

В условиях калийного производства флокуляция глины проводится на двух стадиях технологического процесса – при концентрировании (сгущение) и фазовом разделении (обезвоживание) глинисто-солевой суспензии. В первом случае (концентрация твердой фазы около 10 г/л) жидкая фаза не отделяется и важ-

осаждения уменьшается при более низкой концентрации полимера (менее 0,005 мг/г), максимально для ПА, менее всего – для катионного полиэлектролита. Уменьшение времени осаждения глины в несколько раз свидетельствует о взаимодействии молекул полимера, адсорбированных на поверхности частиц. Флокулирующая способность полимеров в солевой дисперсии глины убывает в следующем порядке: ПА → АС<sub>10</sub> → АС<sub>20</sub> → АС<sub>40</sub> → КС<sub>10</sub> → КС<sub>20</sub> → КС<sub>40</sub>.

Эффективность флокуляции солевой дисперсии глины (содержание твердой фазы 40 г/л) возрастает в среднем на 20 % при поочередном добавлении флокулянта (в две стадии) по сравнению с однократным введением полимеров (рис. 4). По-видимому, режим последовательного введения флокулянта влияет на процесс образования адсорбционного слоя на поверхности частиц и его строение, приводит к формированию более плотного осадка глины по сравнению с однократным введением (таблица).

Флокуляция низкоконцентрированной дисперсии глины (содержание глины 10 г/л) при введении полимера в две стадии протекает аналогично процессу для дисперсии с более высоким содержанием твердой фазы (40 г/л): скорость осаждения возрастает в среднем на 15 % и практически не зависит от количества полимера, добавленного на первой и второй стадиях.

Скорость осаждения увеличивается при введении на первой стадии катионного, затем анионного полиэлектролитов с одинаковым содержанием ионогенных групп (10 %): экспериментальные данные для всех соотношений компонентов в такой смеси превышают аддитивные (рис. 5). Рассчитанное среднее отклонение значений скорости осаждения максимально для соотношения компонентов в смеси 1 : 1 и составляет 50 %.

Изменение последовательности введения полиэлектролитов (на первой стадии анионный, затем катионный полиэлектролит) ухудшает эффективность флокуляции: отклонение от аддитивных значений в таком варианте составляет 22,6 %. Поочередное введение полиакриламида, затем катионного или анионного сополимера акриламида практически не увеличивает скорость осаждения глины по сравнению с двукратным введением отдельных полимеров. Замена КС<sub>10</sub> в первом слое на полиэлектролит с большим содержанием катионных групп (КС<sub>20</sub> или КС<sub>40</sub>) приводит

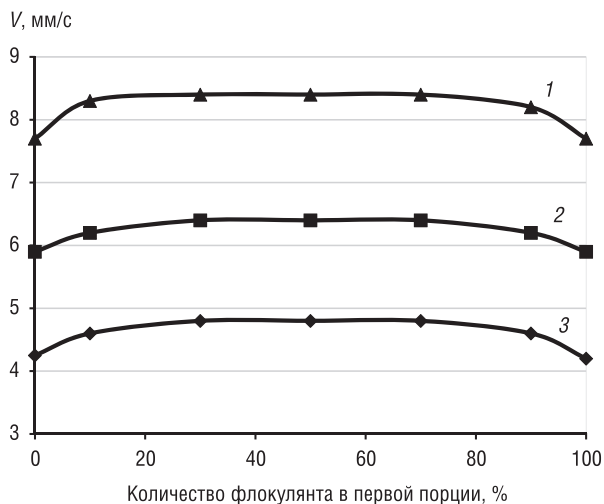


Рис. 4. Скорость осаждения глины в солевой дисперсии при последовательном введении флокулянтов ( $C_{пол} = 0,12$  мг/г глины): 1 – ПА; 2 – АС<sub>10</sub>; 3 – КС<sub>10</sub>

Fig. 4. Clay sedimentation rate in salt dispersion using sequential dosing of flocculants ( $C_{polymer} = 0.12$  mg/g clay): 1 – PA; 2 – АС<sub>10</sub>; 3 – КС<sub>10</sub>

**Скорость осаждения и высота осадка глины при однократном и поочередном (двукратном, равными порциями) введении флокулянтов (концентрация полимера 0,12 мг/г)**

**Sedimentation rate and height of clay sediment with single and alternate (double, equal portions) dosing of flocculants (polymer concentration 0.12 mg / g)**

| Флокулянт        | Скорость осаждения, мм/с |                 | Высота осадка, мм |                 |
|------------------|--------------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
|                  | Однократно               | Последовательно | Однократно        | Последовательно |
| ПА               | 7,0                      | 8,4             | 25                | 23              |
| КС <sub>10</sub> | 4,0                      | 4,9             | 27                | 25              |
| АС <sub>10</sub> | 5,3                      | 6,4             | 28                | 26              |

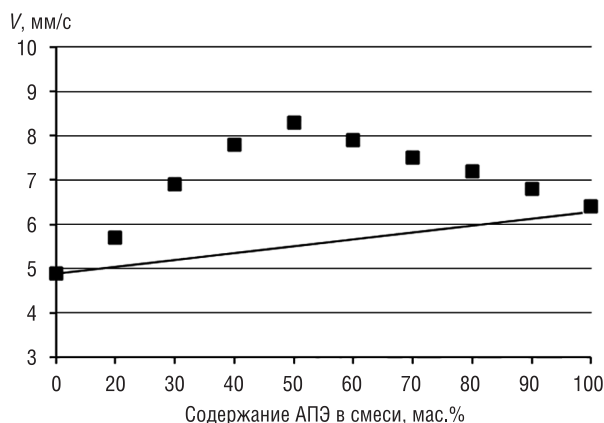


Рис. 5. Зависимость скорости осаждения глины при поочередном введении КС<sub>10</sub> и АС<sub>10</sub>: точки – экспериментальные данные

Fig. 5. Clay sedimentation rate vs. dose of polymer using alternate dosing of КС<sub>10</sub> and АС<sub>10</sub>: points show experimental data



Рис. 6. Изображение флокул каолина, полученных в системе с ПА (двукратное увеличение)

Fig. 6. Image of kaolin flocs obtained in system with PA (double magnification)

к уменьшению скорости осаждения. Синергетический эффект флокуляции сохраняется, так же как и в случае с подложкой из  $KC_{10}$ , но уменьшается с 50 до 37 и 30 % соответственно.

Флокуляция солевой дисперсии глины при прочих одинаковых условиях зависит от способа приготовления растворов флокулянтов. Растворы полимеров, приготовленные с использованием концентрированных солевых растворов хлоридов калия и натрия, состав которых соответствует составу жидкой фазы солевой дисперсии, обеспечивают более высокую эффективность флокуляции по сравнению с растворами полимеров, приготовленными на воде. Полученные результаты объясняются различием конформационного состояния макромолекул: при растворении полимеров в солевых растворах эффективный объем и гидродинамический радиус макромолекул больше, чем в воде, что способствует адсорбции макромолекул на частицах глины и улучшает флокуляцию [10].

Плотность образующихся в солевой дисперсии флокул влияет на скорость осаждения. На рис. 6 приведено изображение каолиновых флокул, которые были получены в глинисто-солевых дисперсиях с содержанием дисперсной фазы 0,5 мас.% (концентрация полимера 0,2 %). В дисперсиях хлорида натрия размер флокул (см) составил 0,26; 0,28; 0,32; в дисперсиях хлорида калия – 0,22; 0,24; 0,32 соответственно для ПА,  $AC_{20}$  и  $AC_{40}$ .

На рис. 7 приведены показатели плотности флокул в зависимости от длины сегмента Куна ( $L_c$ ), который характеризует подвижность звеньев полимерной цепи. Полимеры с данным показателем менее 10 нм относятся к гибкоцепным [9]. Как следует из рис. 7, макромолекулы полимеров в растворах хлоридов натрия и калия можно отнести к гибкоцепным полимерам. Снижение гибкости полимерной цепи уменьшает количество контактов групп полимера с частицами каолина, что приводит к уменьшению плотности флокул.

Флокулирующая способность неионогенного полимера (ПА) в отношении солевой дисперсии глины выше по сравнению с анионными сополимерами. Плотность флокул выше в растворах хлорида калия, чем хлорида натрия, а также при флокуляции неионогенным флокулянтном и уменьшается с увеличением ионогенных групп в макромолекулах АС. Высокая концентрация

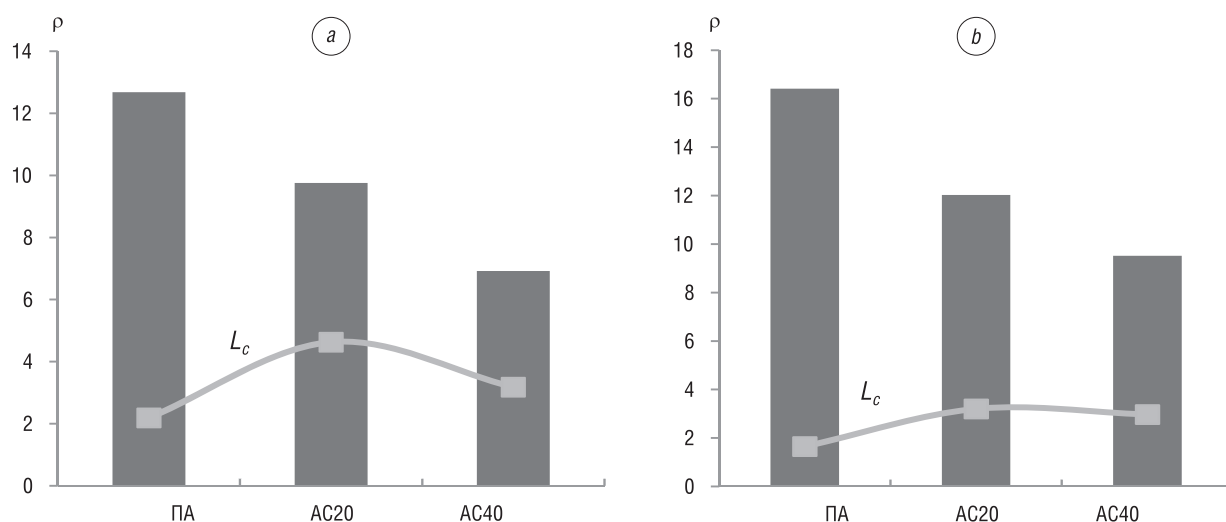


Рис. 7. Плотность флокул ( $\rho$ ,  $g/cm^3 \cdot 10^3$ ) в зависимости от показателя гибкости полимера ( $L_c$ , нм). Дисперсионная среда и растворитель для полимеров (3,4 моль/л): *a* – хлорид натрия; *b* – хлорид калия

Fig. 7. The density of flocs ( $\rho$ ,  $g/cm^3 \cdot 10^3$ ) depending on the index of flexibility of the polymer ( $L_c$ , nm). Dispersion medium and solvent for polymers (3.4 mol/L): *a* – sodium chloride; *b* – potassium chloride

соли в дисперсии приводит к экранированию поверхностных зарядов макромолекул сополимеров. Вероятно, в случае  $AC_{40}$  электростатическое отталкивание между карбоксилатными группами и каолином больше по сравнению с  $AC_{20}$ , макромолекулы более развернуты и лучше взаимодействуют с частицами каолина, что подтверждается увеличением размеров флокул. При увеличении размеров флокул и уменьшении их плотности скорость осаждения уменьшается, что приводит к снижению флокулирующей способности.

**Заклучение.** Таким образом, флокулирующее действие полиакриламидных (со)полимеров в солевой дисперсии глины зависит от типа флокулянта, количества полимера; содержания глины в дисперсии (в более концентрированных дисперсиях глины флокуляция начинается при более низком содержании флокулянта и происходит в узком интервале концентраций полимера). Скорость осаждения увеличивается на 15–20 % при добавлении одного и того же флокулянта в две стадии и в 1,5 раза при поочередном введении разнозарядных (катионного, затем анионного) полиэлектролитов. Плотность флокул выше в растворах хлорида калия, чем хлорида натрия, а также при флокуляции неионогенным флокулянтom и уменьшается с увеличением ионогенных групп в макромолекулах сополимеров. Полученные результаты использованы для обоснования концентрации, точек ввода и режимов дозирования флокулянтов в процессах сгущения и обезвоживания глинисто-солевых дисперсий на ОАО «Беларуськалий».

### Список использованных источников

1. Печковский, В. В. Технология калийных удобрений / В. В. Печковский, Х. М. Александрович, Г. Ф. Пинаев ; под ред. В. В. Печковского. – Минск : Вышэйш. школа, 1968. – 264 с.
2. Технология флотационного обогащения калийных руд / Н. Н. Тетерина [и др.] ; под ред. Н. Н. Тетериной. – Пермь : Соликам. типогр., 2002. – 484 с.
3. Чумаков, Л. С. Охрана природы / Л. С. Чумаков. – Минск : Совр. шк., 2003. – 300 с.
4. Wei-ying, L. Concerning methods of coagulation and flocculation in water-treatment / L. Wei-ying // *Ind. Water and Wastewater*. – 2001. – Vol. 32, № 2. – P. 37–39.
5. Куренков, В. Ф. Полиакриламидные флокулянты / В. Ф. Куренков // *Соросов. образоват. журн.* – 1997. – № 7. – С. 57–63.
6. Особенности формирования полиэлектролитных комплексов на основе полиакриламидных соединений в процессе флокуляции глинисто-солевых дисперсий / П. Д. Воробьев [и др.] // *Коллоид. журн.* – 2007. – Т. 69, № 5. – С. 552–556.
7. Кинетика и механизм флокуляции суспензий бентонита и каолина полиэлектролитами и прочность образующихся флокул / Ш. Барань [и др.] // *Коллоид. журн.* – 2009. – Т. 71, № 3. – С. 291–298.
8. Влияние анионных и катионных флокулянтов Праестолов на флокуляцию суспензий каолина / В. Ф. Куренков [и др.] // *ЖПХ*. – 1999. – Т. 72, № 11. – С. 1892–1896.
9. Баран, А. А. Флокуляция суспензий каолина катионными полиэлектролитами / А. А. Баран, Д. Грегори // *Коллоид. журн.* – 1996. – Т. 58, № 1. – С. 13–18.
10. Реологические свойства и концентрационные переходы в водно-солевых растворах полиакриламида и анионных (со)полимеров акриламида / Д. Н. Давлюд [и др.] // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси*. – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 69–76.
11. Манжай, В. Н. Новые возможности турбореометрического метода исследования разбавленных растворов полимеров / В. Н. Манжай, Н. Л. Климова // *Известия Томского политехнического университета*. – 2006. – Т. 309, № 6. – С. 85–87.
12. Tambo, N. Physical Aspects of Flocculation Process II. Contact Flocculation / N. Tambo, Y. Watanabe // *Water Research*. – 1979. – Vol. 13, N. 5. – P. 441–448. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(79\)90036-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(79)90036-8)

### References

1. Pechkovskii V. V., Aleksandrovich H. M., Pinaev G. F. *Potassium Fertilizer Technology*. Minsk, Vysheishaya shkola Publ., 1968, 264 p. (in Russian).
2. Kirichenko L. N., Sabirov R. H., Skvirskii L. Ya., Teterina N. N. *Potash ore concentration flotation technology*. Perm, Solikamsk Print., 2002. 484 p. (in Russian).
3. Chumakov L. S. *Nature Preservation*. Minsk, Sovremennaya shkola Publ., 2003. 300 p. (in Russian).
4. Wei-ying L. Concerning methods of coagulation and flocculation in water-treatment. *Ind. Water and Wastewater*, 2001, vol. 32, no. 2. pp. 37–39.
5. Kurenkov V. F. Polyacrylamide flocculants. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal = Soros Educational Journal*, 1997, no. 7. pp. 57–63 (in Russian).
6. Vorob'ev P. D., Krut'ko N. P., Vorob'eva E. V., Cherednichenko D. V., Basalyga I. I. Peculiarities of the formation of polyacrylamide compound-based polyelectrolyte complexes in the course of the flocculation of clay-salt dispersions. *Colloid Journal*, 2007, vol. 69, no 5, pp. 552–556. <https://doi.org/10.1134/s1061933x07050031>

7. Baran' Sh., Mesarosh R., Kozakova I., Shkvarla I. Kinetics and mechanism of flocculation of suspensions of bentonite and kaolin by polyelectrolytes and the strength of the floccules formed. *Colloid Journal*, 2009, vol. 71, no. 3, pp. 285–292. <https://doi.org/10.1134/s1061933x09030016>

8. Kurenkov V. F., Snigirev S. V., Len'ko O. A., Churikov F. I. The influence of anionic and cationic Flocculants Praestols on the flocculation of kaolin suspensions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 1999, vol. 72, no. 11, pp. 1892–1896 (in Russian).

9. Baran A. A., Gregori D. Flocculation of kaolin suspensions with cationic polyelectrolytes. *Colloid Journal*, 1996, vol. 58, no. 1, pp. 13–18 (in Russian).

10. Davlyud D. N., Vorobieva E. V., Layeuskaya E. V., Krutko N. P., Vorobiev P. D., Cherednichenko D. V. Rheological properties and concentration cross-overs of polyacrylamide and anionic (co)polymers of acrilamide in aqueous-salt solutions. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 4, pp. 69–76 (in Russian)

11. Manzhay V. N., Klimova N. L. New features of the turbo method for studying dilute polymer solutions. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2006, vol. 309, no. 6, pp. 85–87 (in Russian).

12. Tambo N., Watanabe Y. Physical Aspects of Flocculation Process II. Contact Flocculation. *Water Research*, 1979, vol. 13, no. 5, pp. 441–448. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(79\)90036-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(79)90036-8)

### Информация об авторах

*Давлюд Дарья Николаевна* – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [davlud.d@tut.by](mailto:davlud.d@tut.by)

*Воробьев Павел Дмитриевич* – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). e-mail: [pdvc@tut.by](mailto:pdvc@tut.by)

*Чередниченко Денис Викторович* – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). e-mail: [cherednichenko\\_dv@tut.by](mailto:cherednichenko_dv@tut.by)

*Крутько Николай Павлович* – академик, д-р хим. наук, профессор, ген. директор ГНПО «Химические продукты и технологии» (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). e-mail: [krutko@igic.bas-net.by](mailto:krutko@igic.bas-net.by)

*Лаевская Елена Васильевна* – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). e-mail: [layeuskaya@gmail.com](mailto:layeuskaya@gmail.com)

*Воробьева Елена Викторовна* – д-р хим. наук, доцент, зав. лаб. полимерсодержащих дисперсных систем, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [evorobieva@igic.bas-net.by](mailto:evorobieva@igic.bas-net.by)

*Буча Светлана Васильевна* – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). e-mail: [bucha1003@gmail.com](mailto:bucha1003@gmail.com)

### Information about the authors

*Daria N. Davlyud* – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [davlud.d@tut.by](mailto:davlud.d@tut.by)

*Pavel D. Vorobiev* – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [pdvc@tut.by](mailto:pdvc@tut.by)

*Denis V. Cherednichenko* – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [cherednichenko\\_dv@tut.by](mailto:cherednichenko_dv@tut.by)

*Nikolay P. Krutko* – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director General of the State Research and Production Association “Chemical Products and Technologies» (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [krutko@igic.bas-net.by](mailto:krutko@igic.bas-net.by)

*Elena V. Layeuskaya* – Ph. D. (Engineering), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [layeuskaya@gmail.com](mailto:layeuskaya@gmail.com)

*Elena V. Vorobieva* – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory of Polymer-Containing Disperse Systems, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [evorobieva@igic.bas-net.by](mailto:evorobieva@igic.bas-net.by)

*Sviatlana V. Bucha* – Junior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [bucha1003@gmail.com](mailto:bucha1003@gmail.com)



ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК [546.41'264 + 546.46'264] : 542.655.05

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-377-384>

Поступила в редакцию 11.06.2019

Received 11.06.2019

**И. В. Шестак, А. Д. Воробьев, Д. В. Чередниченко, Е. В. Воробьева, Е. В. Лаевская,  
М. А. Астахова**

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

## **ИНГИБИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАРБОНАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ ПОЛИАКРИЛАТОМ НАТРИЯ**

**Аннотация.** Известно, что при использовании воды в технологических целях, в частности, в системах оборотного водоснабжения предприятий в качестве охлаждающей жидкости в процессе постоянного нагревания и охлаждения происходит образование нерастворимых осадков, чаще всего карбонатов кальция, на стенках теплообменников, что приводит к большому количеству проблем, вплоть до остановок производства для очистки оборудования. Для предотвращения образования отложений необходимо применять ингибиторы осадкообразования. В работе в качестве ингибитора осадкообразования исследовали полиакрилат натрия. Изучен состав, морфология, ИК-спектры осадка карбоната кальция, полученного в отсутствие и в присутствии полиакрилата натрия. Установлено, что влияние полиакрилата натрия на механизм кристаллизации карбонатного осадка зависит от pH исходного раствора. Результаты ИК-спектроскопии, РФА и снимки, полученные электронной микроскопией, свидетельствуют об участии молекул полимера в формировании кристаллической структуры карбонатного осадка.

**Ключевые слова:** осадкообразование, ингибиторы отложений, водорастворимые полимеры, системы оборотного водоснабжения

**Для цитирования.** Ингибирование процесса кристаллизации карбонатов кальция и магния полиакрилатом натрия / И. В. Шестак // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, №3. – С. 377–384. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-377-384>

**I. V. Shestak, A. D. Vorobiev, D. V. Cherednichenko, E. V. Vorobyova, E. V. Laevskaya, M. A. Astakhova**

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

## **INHIBITION OF CALCIUM AND MAGNESIUM CARBONATE CRYSTALLIZATION WITH SODIUM POLYACRYLATE**

**Abstract.** It is known that when water are used for technological purposes, in circulating water supply systems of enterprises as a coolant during continuous heating and cooling, the formation of insoluble precipitates, most often calcium carbonates, occurs on the walls of heat exchangers, which leads to a large number of problems, even production can be stopped for cleaning equipment. To prevent the formation of salts, it is necessary to use precipitation inhibitors. Sodium polyacrylate was investigated as a precipitation inhibitor. The composition, morphology and IR spectra of calcium carbonate precipitate obtained in the absence and in the presence of sodium polyacrylate were studied. It was established that the effect of sodium polyacrylate on the mechanism of crystallization of carbonate sediment depends on the pH of the initial solution. The results of IR spectroscopy, X-ray diffraction analysis and images obtained by electron microscopy indicate the participation of polymer molecules in the formation of the crystalline structure of the carbonate precipitate.

**Keywords:** precipitation, precipitation inhibitors, water-soluble polymers, circulating water supply systems

**For citation.** Shestak I. V., Vorobiev A. D., Cherednichenko D. V., Vorobyova E. V., Laevskaya E. V., Astakhova M. A. Inhibition of calcium and magnesium carbonate crystallization with sodium polyacrylate. *Vesti Natsyonal'nai akademii nauk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 377–384 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-377-384>

**Введение.** Образование минеральных отложений в оборотных охлаждающих системах предприятий химической, нефтехимической, энергетической отраслей является следствием кристаллизации солей из пересыщенных растворов. Согласно мнению ряда авторов [1–3], пересыщенный раствор представляет собой ультрамикрорегетогенную систему (промежуточное состояние между истинным и коллоидным раствором), в объеме которой непрерывно происходит образование и распад микрородышей кристаллической фазы. Движущей силой их образования является величина пересыщения, определяемая как разность между текущей и равновесной концентрацией.

В ходе самопроизвольного осаждения карбоната кальция из пересыщенных растворов скорость роста кристаллов оказывает влияние на кристаллическую структуру. Для регулирования роста кристаллов карбонатов используют соединения, ингибирующие кристаллизацию, влияющие на кристаллическую структуру осадка солей.

В настоящее время в качестве ингибиторов часто используют фосфонаты (соли фосфоновых кислот), механизм действия которых основан на явлении «порогового» (или субстехиометрического) эффекта, характеризующего способность данных соединений задерживать (ингибировать) выделение твердой фазы из пересыщенных растворов карбоната кальция при очень низком содержании их в системе. Сорбируясь на зародышевых центрах кристаллизации и искажая кристаллическую решетку карбоната кальция, фосфонаты препятствуют росту и агломерации кристаллов. В присутствии указанных соединений растворы даже при очень высокой степени пересыщения могут длительное время находиться в стабильном состоянии [4–6]. Несмотря на высокую эффективность фосфонатов, их использование нередко приводит к отрицательным последствиям (образование осадка в теплообменном оборудовании), что обусловлено сложной зависимостью процесса ингибирования от мольного соотношения ингибитора и осадкообразующих катионов. Существенным препятствием для использования фосфонатов является их негативное влияние на биологическое состояние природных водотоков (эвтрофикация), куда они попадают с водой, сбрасываемой из систем оборотного водоснабжения. В связи с этим актуальной задачей является поиск новых эффективных и экологически безопасных реагентов-ингибиторов.

В последние годы интерес исследователей вызывают карбоксилсодержащие полимеры, в частности соли полиакриловой кислоты (полиакрилаты) [7, 8]. В литературе недостаточно сведений о механизме их ингибирующего действия, поведении в условиях оборотных охлаждающих систем и влиянии на водно-химическое состояние и свойства циркулирующей воды. Целе направленное регулирование водно-химического состояния оборотных систем с использованием высокоэффективных и экологически безопасных ингибиторов осадкообразования позволит сократить потребление воды и решить ряд технологических проблем.

В настоящей работе обсуждаются результаты исследования влияния кристаллизации полиакрилата натрия на процесс кристаллизации карбонатов кальция и магния в щелочном растворе при различных значениях pH и повышенной температуре.

**Экспериментальная часть.** В экспериментах использовали 1 М водные растворы  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaHCO}_3$  и 0,1 М раствор  $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , приготовленные из солей квалификации ч.д.а. Суммарная концентрация ионов кальция и магния в растворе составляла 0,1 моль/л. Осаждение карбонатов проводили при постоянном соотношении  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ , равном 3,7. Величину pH раствора регулировали введением растворов соляной кислоты и гидроксида натрия. Смесь солей перемешивали, нагревали и термостатировали ( $80 \pm 5$  °С, 3 ч), затем образовавшийся осадок отфильтровывали, сушили при комнатной температуре. Полиакрилат натрия (ПА, молекулярная масса 5100, Aldrich) использовали в виде водного раствора, добавляя в растворы хлоридов кальция и магния в количестве, обеспечивающем их содержание в системе 0,1 мг/дм<sup>3</sup>.

Запись дифрактограмм осуществляли при помощи дифрактометра «Дрон-2» с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  излучения (40 КВт при скорости записи 5 град/мин). Первичную обработку дифрактограмм проводили при помощи программного пакета «WinXrow» и базы рентгенографических порошковых стандартов «JCPDS PDF2», количественное содержание идентифицированных фаз определяли с использованием программы бесстандартного количественного анализа многофазных порошковых образцов «Quan», входящих в состав программного продукта «WinXrow».

ИК-спектры поглощения образцов были сняты на инфракрасном Фурье спектрометре «Protégé 460» фирмы Nicolet в КВт с разрешением 4 см<sup>-1</sup>, накоплением 128. Разделение спектрального профиля на индивидуальные полосы (Фурье-деконволюция) и математическое разложение перекрытых спектральных кривых на лоренцевы компоненты проводили с помощью программного обеспечения OMNIC и Origin 7.5. Оптимизацию параметров разложенных индивидуальных полос при фиксированном положении их максимумов проводили с использованием коэффициента корреляции  $R^2$ , позволяющего судить о допустимой степени точности.

Поверхность и структуру образцов карбонатных осадков исследовали на сканирующем электронном микроскопе с низковакуумным режимом работы JSM-5610 6 LV (Япония) при определенном увеличении.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Ранее было показано, что в процессе кристаллизации карбоната кальция при повышенной температуре (80 °С) в присутствии ионов магния основными полиморфными модификациями карбоната кальция являются магнезиальный кальцит и арагонит [9]. Полиморфный состав карбоната кальция, осажденного в присутствии ионов магния, обусловлен способностью магния взаимодействовать с отрицательно заряженными участками поверхности образующихся кристаллов, изоморфно замещать кальций в его кристаллической решетке с образованием магнезиального кальцита. Влияние магния проявляется в изоморфном замещении ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в гексагональной кристаллической решетке кальцита на магний, что приводит к изменению скорости роста и формы кристаллов. Термодинамическая стабильность магнезиального кальцита определяется соотношением ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  и при определенных условиях способствует осаждению арагонита как наиболее стабильной фазы [10].

Согласно данным РФА, приведенным в табл. 1, пространственная структура кристаллического осадка карбоната кальция и магния обогащена арагонитом при значениях pH 7,5 и 8,5, а повышение pH до 9,5 приводит к уменьшению его содержания. Это обусловлено тем, что при увеличении значения pH возрастает содержание карбонат-ионов в растворе вследствие диссоциации ионов  $\text{HCO}_3^-$  и более высокой скорости кристаллизации карбонатов по сравнению с бикарбонатами. По мере повышения значения pH и с увеличением концентрации карбонат-ионов соотношение  $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$  приближается к стехиометрическому, соответственно скорость зародышеобразования увеличивается, а скорость роста кристаллов снижается, что проявляется в изменении формы и размеров кристаллических частиц. Аналогичная тенденция к снижению количества фазы арагонита и соответственно увеличению магнезиального кальцита наблюдается в присутствии полиакрилата натрия. По данным РФА (табл. 1), при pH 7,5 введение ПА практически не влияет на содержание фазы магнезиального кальцита, однако приводит к снижению количества арагонита в 1,5 раза.

При pH 8,5 содержание арагонита в образцах, осажденных в растворе с полимером, уменьшается в 2,6 раза. В случае pH раствора 9,5 количество арагонита в осадках практически одинаково. При кристаллизации из растворов процессы распределения атомов в структуре карбонатных кристаллов контролируются составом кристаллизационной среды, а их внутреннее строение отражает особенности зарождения и роста в соответствии с законами ростовой анатомии [2, 11]. Наличие карбонатной группы играет существенную роль при формировании кристаллической структуры, поскольку степень искажения карбонатного иона чувствительна к локальному окружению. Геометрически и энергетически неэквивалентное распределение атомов на поверхности кристаллов в процессе их роста является причиной ростовой диссимметризации.

Согласно [3, 11], в неискаженной  $\text{CO}_3^{2-}$ -группе все связи C—O эквивалентны, тогда как при взаимодействии кислородных атомов карбонатной группы с окружающими их атомами эквивалентность связей C—O и симметрия карбонатной группы нарушаются. Отличие симметрии карбонатной группы, связанной с другими группами или ионом металла, от несвязанного карбонатного иона находит отражение в положении колебательных частот иона  $\text{CO}_3^{2-}$  в ИК-спектрах соединений [12–14].

**Таблица 1. Фазовый состав кристаллов карбоната кальция и магния (%) в зависимости от pH раствора и присутствия полиакрилата натрия**

**Table 1. The phase composition of crystals of calcium and magnesium carbonate (%) depending on the pH of the solution and the presence of sodium polyacrylate**

| Полимер<br>(0,1 мг/л) | Фазовый состав карбоната кальция и магния (%) |                            |   |                      |   |
|-----------------------|---|----------------------------|---|----------------------|---|
|                       | $\text{CaCO}_3$<br>арAGONIT                   | $\text{CaCO}_3$<br>ватерит | $(\text{CaMg})\text{CO}_3$<br>магнези-<br>альный<br>кальцит | MgO<br>пери-<br>клаз | $\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$<br>$\cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| pH 7,5                |   |                            |   |                      |   |
| Без полимера          | 68  | –                          | 32  | –                    | –   |
| ПА                    | 45  | –                          | 34  | 21                   | –   |
| pH 8,5                |   |                            |   |                      |   |
| Без добавок           | 52  | –                          | 31  | 17                   | –   |
| ПА                    | 20  | –                          | 80  | –                    | –   |
| pH 9,5                |   |                            |   |                      |   |
| Без добавок           | 17  | –                          | 79  | –                    | 4   |
| ПА                    | 18  | 18                         | 64  | –                    | –   |

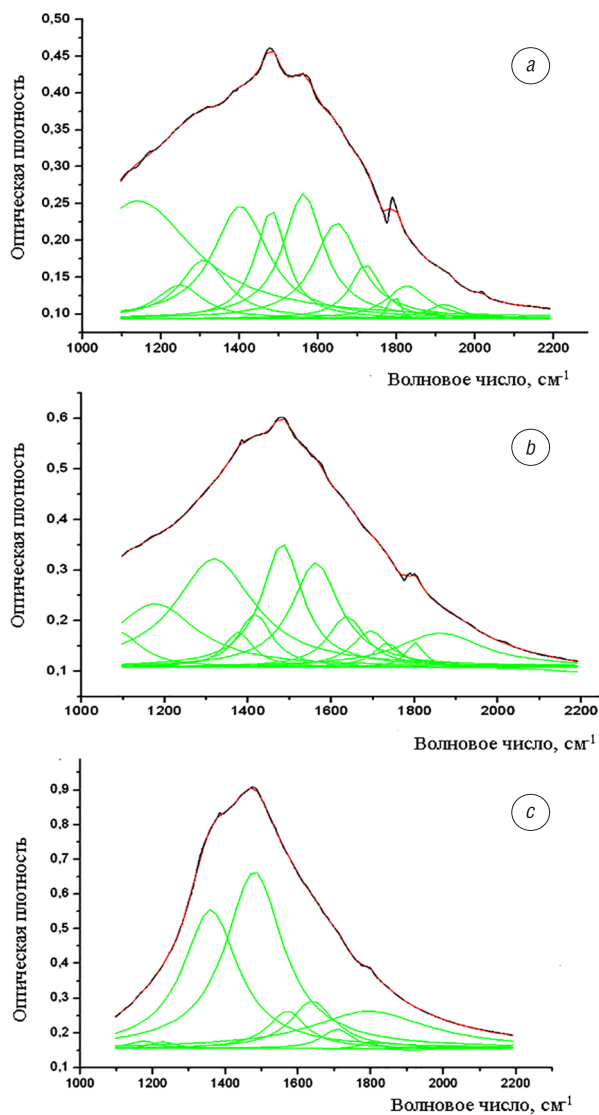


Рис. 1. Спектральные модели карбонатов, полученных в присутствии ПА, pH: *a* – 7,5; *b* – 8,5; *c* – 9,5

Fig. 1. Spectral models of carbonates obtained in the presence of PA, pH: *a* – 7,5; *b* – 8,5; *c* – 9,5

Т а б л и ц а 2. Характеристики спектрального профиля области поглощения 2200–1000 см<sup>-1</sup> (число лоренцевых компонент *n* и значения коэффициента корреляции *R*)

Table 2. Characteristics of the spectral profile of the absorption region of 2200–1000 cm<sup>-1</sup> (the number of Lorentz components *n* and the values of the correlation coefficient *R*)

| Образец карбонатов кальция и магния | pH раствора | <i>n</i> | <i>R</i> <sup>2</sup> |
|-------------------------------------|-------------|----------|-----------------------|
| Без полимера                        | 7,5         | 12       | 0,99985               |
|                                     | 8,5         | 9        | 0,99955               |
|                                     | 9,5         | 6        | 0,99992               |
| В присутствии ПА                    | 7,5         | 16       | 0,99977               |
|                                     | 8,5         | 14       | 0,99989               |
|                                     | 9,5         | 11       | 0,99995               |

Для карбонатов наиболее характерными полосами поглощения являются полосы, соответствующие валентным колебаниям аниона CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> в области 1550–1400 см<sup>-1</sup>. Отличие спектра осадка, полученного при различных значениях pH при отсутствии полимера, обусловлено увеличением количества карбонат-ионов в растворе и снижением содержания бикарбонат-ионов с ростом pH. Контур области карбонатного поглощения формируется в результате наложения нескольких близко расположенных конформационно-чувствительных полос, что вызывает необходимость применения методов разделения спектрального профиля на индивидуальные полосы. Результаты обработки спектров представлены на рис. 1 и в табл. 2. Из приведенных в табл. 2 данных видно, что число компонент *n*, характеризующих структурные дефекты в кристаллах, уменьшается с ростом pH, тогда как в присутствии полимера мало зависит от pH.

Изменение спектрального профиля области поглощения 2200–1000 см<sup>-1</sup> карбонатных осадков при увеличении pH и при введении полиакрилата натрия можно объяснить следующим образом. Отличие симметрии карбонатной группы, связанной с другими группами или ионом металла, от симметрии несвязанного карбонатного иона находит отражение в положении колебательных частот иона CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Карбонатный ион в монодентатной форме (рис. 2, *a*) характеризуется наличием валентных колебаний связи (C–O) в областях 1530–1470 и 1370–1300 см<sup>-1</sup>; бидентатной форме (рис. 2, *b*) – в областях 1630–1590, 1280–1260 см<sup>-1</sup>. Колебательные частоты полос поглощения, характеризующих образование в системе минерально-органических соединений (рис. 2, *c*), находятся в областях 1870–1790, 1020–970 см<sup>-1</sup> [14, 15].

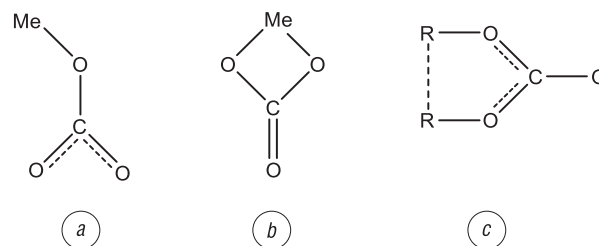


Рис. 2. Схематическое изображение карбонатного иона в монодентатной (*a*), бидентатной (*b*) и минерально-органической (*c*) формах

Fig. 3. Schematic representation of carbonate ion in the form of monodentate (*a*), bidentate (*b*) and mineral-organic (*c*)

Анализ ИК-спектров карбоната кальция после разложения на лоренцевы компоненты и расчет интегральных интенсивностей полос поглощения, характеризующих колебания карбонатных ионов, показали, что осадки, полученные без полиакрилата, при повышении pH от 7,5 до 9,5 полоса поглощения карбонатов в монодентатной форме (1480  $\text{cm}^{-1}$ ) возрастает в 12,4 раза (табл. 3). Существенное увеличение интенсивности колебаний монодентатных карбонатных ионов может быть обусловлено как дополнительно введенным количеством катионов, так и ростом числа водородных связей при увеличении pH.

В случае кристаллизации карбоната кальция в присутствии ПА тенденция роста интегральной интенсивности указанной полосы сохраняется и ее увеличение составляет 6,9 раза при изменении pH от 7,5 до 9,5. Интенсивность данной полосы поглощения при использовании ПА по сравнению с образцами без полимера увеличивается в 2 раза при pH 7,5, в 3,5 раза при повышении pH до 8,5 (табл. 3).

В присутствии полиакрилата в спектрах карбонатных осадков появляются полосы, характерные для минерально-органической формы карбонатов, что свидетельствует об участии полимера в формировании кристаллических осадков. По-видимому, благодаря наличию связи металл–кислород карбоксилатный анион встраивается в кристаллическую решетку, ограничивая участие молекул  $\text{CaCO}_3$  в формировании кристаллов.

Т а б л и ц а 3. Спектральные характеристики образцов карбонатов, полученных без полимера и в присутствии полиакрилата натрия ( $X_c$ ,  $\text{cm}^{-1}$  – частота максимума;  $A$  – интегральная интенсивность полосы поглощения)

Table 3. The spectral characteristics of carbonate samples obtained without polymer and in the presence of sodium polyacrylate ( $X_c$ ,  $\text{cm}^{-1}$  is the frequency of the maximum;  $A$  is the integrated intensity of the absorption band)

| Образец осадка карбоната | Полоса поглощения, $\text{cm}^{-1}$ |       |       |      |       |      |
|--------------------------|-------------------------------------|-------|-------|------|-------|------|
|                          | 1480                                |       | 1780  |      | 1560  |      |
|                          | $X_c$                               | $A$   | $X_c$ | $A$  | $X_c$ | $A$  |
| Без полимера             |                                     |       |       |      |       |      |
| pH 7,5                   | 1472                                | 11,1  |       |      |       |      |
| pH 8,5                   | 1483                                | 12,8  |       |      |       |      |
| pH 9,5                   | 1478                                | 137,9 |       |      |       |      |
| ПА                       |                                     |       |       |      |       |      |
| pH 7,5                   | 1480                                | 21,9  | 1794  | 1,5  | 1563  | 33,8 |
| pH 8,5                   | 1481                                | 45,2  | 1801  | 4,0  | 1563  | 45,4 |
| pH 9,5                   | 1479                                | 152,0 | 1796  | 65,8 | 1570  | 21,6 |

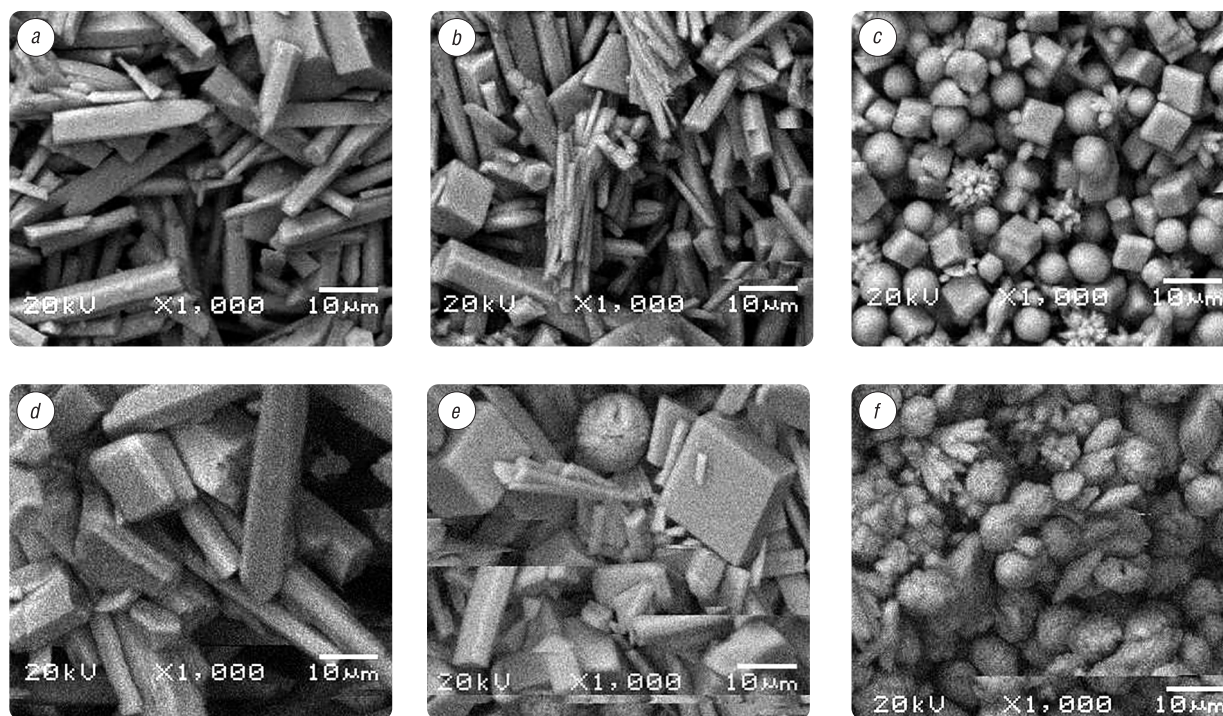


Рис. 3. Изображение ( $\times 1000$ ) осадка карбонатов, полученного при pH 7,5 (a); 8,5 (b); 9,5 (c) без полимера и в присутствии ПА (d, e, f)

Fig. 3. Image ( $\times 1000$ ) of carbonate precipitate obtained at pH 7.5 (a); 8.5 (b); 9.5 (c) without polymer and in the presence of PA (d, e, f)

Кроме того, известна [16] способность карбоксильных групп к хемосорбционному замещению карбонатного иона, что ингибирует перекристаллизацию арагонита в кальцит.

Некоторое уменьшение интегральной интенсивности полосы  $1560\text{ см}^{-1}$  (табл. 3), характеризующей валентное колебание связи  $\text{C}=\text{O}$  в карбоксилат-анионе полиакрилата натрия, является следствием увеличения степени комплексообразования с катионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  [15, 16], кроме того, высокой скорости кристаллизации карбонатного осадка при 9,5 и формирования значительного количества метастабильных кристаллов (в данных условиях – магнезиального кальцита). Скорость диффузии молекул полимера и их адсорбции на поверхности формирующейся кристаллической фазы ниже скорости кристаллизации карбонатов, в связи с чем присутствие полимера не может существенно повлиять на механизм кристаллизации в щелочном растворе при pH 9,5.

Из рис. 3 видно, что в системе без полимера при pH 7,5 и 8,5 образуются вытянутые игольчатые кристаллы, а при pH 9,5 – кубические, шарообразные и в виде звездочек. Различие структуры карбонатов кальция и магния, полученного при pH 7,5 и 8,5 в присутствии ПА выражается в увеличении размера частиц игольчатой формы при pH 7,5 и появлении кубических и шарообразных кристаллов при pH 8,5. В осадке, полученном при pH 9,5 в присутствии полимера, практически нет кристаллов кубической формы, появляются частицы овальной формы.

**Заключение.** Сопоставление результатов РФА и электронной микроскопии с данными ИК-спектроскопии позволили сделать следующее заключение. В процессе кристаллизации карбоната кальция при повышенной температуре ( $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и в присутствии ионов магния формируются две основные фазы: арагонит и магнезиальный кальцит. Повышение pH раствора от 7,5 до 9,5 в отсутствие полимера инициирует образование кристаллической фазы магнезиального кальцита и приводит к изменению формы кристаллов.

Характер влияния полиакрилата натрия на механизм кристаллизации карбонатного осадка зависит от pH исходного раствора. При pH 7,5 и 8,5 присутствие полимера приводит к резкому увеличению количества кристаллической фазы – магнезиального кальцита. Согласно результатам ИК-спектроскопии, переход от pH 7,5 к 8,5 в присутствии полиакрилата характеризуется существенным изменением спектральных характеристик – числа лоренцевых компонент и интегральной интенсивности полос поглощения, соответствующих колебаниям карбонат-ионов и карбоксилатных ионов полиакрилата, что свидетельствует об участии молекул полимера в формировании кристаллической структуры карбонатного осадка. При повышении pH до 9,5 влияние полиакрилата на механизм кристаллизации карбоната кальция ослабляется, что обусловлено высокой скоростью кристаллизации карбонат-ионов и низкой активностью молекул полимера в процессе формирования кристаллической фазы.

#### Список использованных источников

1. Ридер, Р. Дж. Карбонаты: минералогия и химия / Р. Дж. Ридер. – М.: Мир, 1987. – 494 с.
2. Штукенберг, А. Г. Формирование пространственных неоднородностей в распределении изоморфных компонентов при кристаллизации твердых растворов : дис. ... докт. геол.-минерал. наук : 25.00.05 / А. Г. Штукенберг. – Санкт-Петербург, 2009. – 373 с.
3. Массовая кристаллизация в неорганических системах: учеб. пособие / Т. А. Ларичев [и др.]. – Кемерово: Кузбассвуиздат, 2006. – 176 с.
4. Elliot, M. N. Scale control by threshold treatment / M. N. Elliot // *Desalination*. – 1970. – Т. 8, № 2. – С. 221–236. [https://doi.org/10.1016/s0011-9164\(00\)80231-3](https://doi.org/10.1016/s0011-9164(00)80231-3)
5. Чаусов, Ф. Ф. Влияние кристаллической структуры солей на эффективность ингибирования их кристаллизации органофосфонатами / Ф. Ф. Чаусов // *Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология*. – 2008. – Т. 51, № 5. – С. 63–67.
6. Westin, K. J. Crystal growth of aragonite and calcite in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid / K. J. Westin, Å. C. Rasmuson // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – Vol. 282, № 2. – С. 359–369. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.029>
7. Taylor, J. J. Adsorption of sodium polyacrylate in high solids loading calcium carbonate slurries / J. J. Taylor, W. M. Sigmond // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2010. – Vol. 341, № 2. – С. 298–302. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.048>
8. Reddy, M. M. Calcite Crystal Growth Rate Inhibition by Polycarboxylic Acids / M. M. Reddy, A. R. Hoch // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2001. – Vol. 235, № 2. – С. 365–370. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7378>
9. Влияние полиакриловой кислоты и полиэтиленгликоля на кристаллизацию карбонатов кальция и магния / И. В. Шестак [и др.] // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси*. – 2010. – Т. 54, № 2. – С. 80–84.
10. Amjad, Z. Performance of anionic polymers as precipitation inhibitors for calcium phosphonates: the influence of cationic polyelectrolytes / Z. Amjad, R. W. Zuhl, J. A. Thomas-Wohlever // *Advances in Crystal Growth Inhibition Technologies*. – Springer, 2002. – P. 71–83. [https://doi.org/10.1007/0-306-46924-3\\_6](https://doi.org/10.1007/0-306-46924-3_6)

11. Gomez-Morales, J. Nucleation of calcium carbonate at different initial pH conditions / J. Gomez-Morales, J. Torrent-Burgues, R. Rodriguez-Clemente // *Journal of Crystal Growth*. – 1996. – Vol. 169, №2. – С. 331–338. [https://doi.org/10.1016/s0022-0248\(96\)00381-8](https://doi.org/10.1016/s0022-0248(96)00381-8)
12. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
13. Vagenas, N. V. Quantitative analysis of synthetic calcium carbonate polymorphs using FT-IR spectroscopy / N. V. Vagenas, A. Gatsouli, C. G. Kontoyannis // *Talanta*. – 2003. – Vol. 59, No. 4. – P. 831–836. [https://doi.org/10.1016/s0039-9140\(02\)00638-0](https://doi.org/10.1016/s0039-9140(02)00638-0)
14. Литтл, Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Л. Литтл. – М.: Мир, 1969. – 514 с.
15. Дехант, И. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке. – М.: Химия. 1976, – 472 с.
16. McCluskey, P.H. Infrared spectral studies of various metal polyacrylates / P.H. McCluskey, R.L. Snyder, R. A. Condrate // *J.Sol. St.Chem.* – 1989. – Vol. 83, No. 2. – P. 332–339. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90183-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90183-7)

## References

1. Reeder R. J. *Carbonates: mineralogy and chemistry*. Mineralogical Society of America, 1983. 394 p. <https://doi.org/10.1515/9781501508134>
2. Shtukenberg A. G. Formation of spatial inhomogeneities in the distribution of isomorphic components during solidification of solid solutions. St. Petersburg, 2009. 373 p. (in Russian).
3. Larichev T. A., Sotnikova L. V., Sechkarev B. A., Breslav Yu. A., Utekhin A. N., *Mass crystallization in inorganic systems*. Kemerovo, Kuzbassvuzuzdat Publ., 2006. 176 p. (in Russian).
4. Elliot M. N. Scale control by threshold treatment. *Desalination*, 1970, vol. 8, no. 2, pp. 221–236. [https://doi.org/10.1016/s0011-9164\(00\)80231-3](https://doi.org/10.1016/s0011-9164(00)80231-3)
5. Chausov F. F. The influence of the crystal structure of salts on the effectiveness of inhibiting their crystallization by organophosphonates. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Seriya "Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya" = Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*, 2008, vol. 51, no. 5, pp. 63–67. (in Russian).
6. Westin K. J., Rasmuson Å. C. Crystal growth of aragonite and calcite in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, vol. 282, no 2, pp. 359–369. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.029>
7. Taylor J. J., Sigmund W. M. Adsorption of sodium polyacrylate in high solids loading calcium carbonate slurries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, vol. 341, no. 2, pp. 298–302. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.048>
8. Reddy M. M., Hoch A. R. Calcite Crystal Growth Rate Inhibition by Polycarboxylic Acids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, vol. 235, no. 2, pp. 365–370. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7378>
9. Shestak I. V., Vorobyova E. V., Basalyga I. I., Krutko N. P., Kulbitskaya L. V. Effect of polyacrylic acid and polyethylene glycol on crystallization of calcium and magnesium carbonates. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2010, vol. 54, no. 2, pp. 80–84 (in Russian).
10. Amjad Z., Zuhl R. W., Thomas-Wohlever J. A. Performance of anionic polymers as precipitation inhibitors for calcium phosphonates: the influence of cationic polyelectrolytes. *Advances in Crystal Growth Inhibition Technologies*. Springer, 2002, pp. 71–83. [https://doi.org/10.1007/0-306-46924-3\\_6](https://doi.org/10.1007/0-306-46924-3_6)
11. Gomez-Morales J., Torrent-Burgues J., Rodriguez-Clemente R. Nucleation of calcium carbonate at different initial pH conditions. *Journal of Crystal Growth*, 1996, vol. 169, no. 2, pp. 331–338. [https://doi.org/10.1016/s0022-0248\(96\)00381-8](https://doi.org/10.1016/s0022-0248(96)00381-8)
12. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4th ed. John Wiley Sons, 1986. 245 p.
13. Vagenas N. V., Gatsouli A., Kontoyannis C. G. Quantitative analysis of synthetic calcium carbonate polymorphs using FT-IR spectroscopy. *Talanta*, 2003, vol. 59, no.4, pp. 831–836. [https://doi.org/10.1016/s0039-9140\(02\)00638-0](https://doi.org/10.1016/s0039-9140(02)00638-0)
14. Little L. *Infrared spectra of adsorbed species*. New York, Academic Press, 1966.
15. Dehant J., Danz R., Kimmmer W., Schmolke R. *Infrared spectroscopy of polymers*. Moscow, Himiya Publ., 1976. 472 p. (in Russian).
16. McCluskey P. H., Snyder R. L., Condrate R. A. Infrared spectral studies of various metal polyacrylates. *Journal of Solid State Chemistry*, 1989, vol. 83, no. 2, pp. 332–339. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90183-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90183-7)

## Информация об авторах

*Шестак Ирина Васильевна* – канд. техн. наук, науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Irishka.Shestak@gmail.com

*Воробьев Артем Дмитриевич* – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tommy.vrb@gmail.com

## Information about the authors

*Irina V. Shestak* – Ph. D. (Engineering), Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Irishka.Shestak@gmail.com

*Artyom D. Vorobiev* – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tommy.vrb@gmail.com

*Чередниченко Денис Викторович* – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: cherednichenko\_dv@tut.by

*Воробьёва Елена Викторовна* – д-р хим. наук, доцент, зав. лаб. полимерсодержащих дисперсных систем, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by

*Лаевская Елена Васильевна* – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: layeuskaya@gmail.com

*Астахова Марина Александровна* – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: marina88ama@gmail.com

*Denis V. Cherednichenko* – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: cherednichenko\_dv@tut.by

*Elena V. Vorobieva* – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory of Polymer-Containing Disperse Systems, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by

*Elena V. Layeuskaya* – Ph. D. (Engineering), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: layeuskaya@gmail.com

*Marina A. Astakhova* – Junior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: marina88ama@gmail.com