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

ВЕСЦІ
НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК. 2022. Т. 58, № 2

ИЗВЕСТИЯ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК. 2022. Т. 58, № 2

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

Журнал входит в Перечень научных изданий Республики Беларусь для опубликования результатов диссертационных исследований, включен в международную базу данных Scopus и в базу данных Российского индекса научного цитирования (РИНЦ)

Главный редактор

Сергей Александрович Усанов – Отделение химии и наук о Земле Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

Редакционная коллегия

А. В. Бильдюкевич (*заместитель главного редактора*) – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Н. П. Крутько (*заместитель главного редактора*) – Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Я. В. Рощина (*ведущий редактор журнала*) – Издательский дом «Беларуская навука», Минск, Беларусь
В. Е. Агабеков – Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
М. А. Богдасаров – Брестский государственный университет имени А. С. Пушкина, Брест, Беларусь
И. В. Войтов – Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

А. А. Гилеп – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
А. И. Иванец – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Е. Н. Калиниченко – Институт биоорганической 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 – Президиум 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

Редакционный совет

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. Н. Пармон – Сибирское отделение Российской академии наук, Российская Федерация
В. Я. Прушак – Солигорский институт проблем ресурсосбережения с опытным производством, Солигорск, Беларусь
А. В. Рогачев – Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины, Гомель, Беларусь
Чжао Лян – Хэнаньская академия наук, Хэнань, Китай

Адрес редакции:
ул. Академическая, 1, к. 119, 220072, г. Минск, Республика Беларусь.
Тел.: +375 17 272-19-19; e-mail: himvesti@mail.ru
Сайт: vestichem.belnauka.by

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ.
Серия химических наук. 2022. Том 58, № 2.
Выходит на русском, белорусском и английском языках

Редактор *Я. В. Рощина*
Компьютерная верстка *Ю. А. Агейчик*

Подписано в печать 13.05.2022. Выход в свет 26.05.2022. Формат 60×84 $^{1}/_{8}$. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 16,4. Тираж 60 экз. Заказ 88.
Цена: индивидуальная подписка – 12,67 руб., ведомственная подписка – 29,77 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, 2022

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

PROCEEDINGS
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

CHEMICAL SERIES, 2022, vol. 58, no. 2

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, of the international Scopus Database 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 – 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. Bildyukevich (*Associate Editor-in-Chief*) – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Nikolay P. Krutko (*Associate Editor-in-Chief*) – Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Yanina V. Roshchina (*Lead Editor*) – Publishing House "Belaruskaya Navuka", Minsk, Belarus
Vladimir E. Agabekov – Institute of New Materials Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Maksim A. Bogdasarov – Brest State A. S. Pushkin University, Brest, Belarus
Igor V. Voitov – Belarusian State University of Technology, Minsk, Belarus
Andrey A. Gilep – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Andrei I. Ivanets – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Elena N. Kalinichenko – Institute of Bioorganic 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 Science 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
Leszek Marks – University of Warsaw, Warsawa, Poland
Valentin N. Parmon – Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia
Victor Ya. Prushak – Soligorsk Institute of Resource Saving Problems with the Pilot Plant, Soligorsk, Belarus
Alexander V. Rogachev – Francisk Skorina Gomel State University, Gomel, Belarus
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 17 272-19-19; e-mail: himvesti@mail.ru
Website: vestichem.belnauka.by

PROCEEDING OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS.
Chemical series, 2022, vol. 58, no. 2.
Printed in Russian, Belarusian and English languages

Editor *Ya. V. Roshchina*
Computer imposition *Y. A. Aheichyk*

It is sent of the press 13.05.2022. Appearance 26.05.2022. Format 60×84$^{1}/_{8}$. Offset paper.
The press digital. Printed pages 14,88. Publisher`s signatures 16,4. Circulation 60 copies. Order 88.
Price: individual subscription – 12,67 byn., departmental subscription – 29,77 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: F. Scorina Str., 40, 220141, Minsk, Republic of Belarus.

© RUE "Publishing House "Belaruskaya Navuka",
Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series, 2022

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

ЗМЕСТ

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

Куликовская В. И., Николайчук В. В., Бонарцев А. П., Чишанков И. Г., Акулина Е. А., Демьянова И. В., Бонарцева Г. А., Гилевская К. С., Воинова В. В. Формирование микроструктурированных пленок поли-3-оксибутирата с регулируемой топографией поверхности 135

Парфенова М. Д., Воробьева В. П., Луцык В. И. Оценка влияния разложения твердого раствора алюминия на геометрическое строение изобарной фазовой диаграммы Al–Sn–Zn 149

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Крутько В. К., Маслова Л. Ю., Мусская О. Н., Сафронова Т. В., Будейко Н. Л., Кулак А. И. Биоактивная кальцийфосфатная пенокерамика, модифицированная биомиметическим апатитом. 158

КАЛОІДНАЯ ХІМІЯ

Яковец Н. В., Крутько Н. П. Получение стабилизированных концентрированных топливных эмульсий со смешанной органической фазой 169

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

Генарова Т. Н., Лещев С. М., Картузова А. А. Состав тяжелой парафинистой нефти Речицкого месторождения и пиролизного масла полученного из резинотехнических отходов 178

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Фалетров Я. В., Малюгин В. О., Фролова Н. С., Шкуматов В. М. *In silico* оценка новых аффинных взаимодействий метилкумарина с цитохромами Р450 186

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

Ратько А. А., Шевчук В. В., Дуко Ю. В., Колбун Н. В. Получение хелатных форм микроэлементов и бесхлорных водорастворимых азотно-фосфорно-калийных удобрений на их основе 191

Мацукевич И. В., Кулинич Н. В., Тавгень В. В. Разделение железо- и цинксодержащих компонентов пыли газоочисток электросталеплавильных производств 203

Мадаминов О. М., Узаков О. А., Дехканов З. К., Саодатов А. А. Получение тринатрийфосфата обменным разложением аммофоса кальцинированной содой 211

Печенова Г. Г., Черник А. А. Электрохимическая переработка активной массы отработанных марганцево-цинковых химических источников тока 216

Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н. Солевой состав и физико-химические процессы в объеме гранул удобрений на стадии хранения 224

Флейшер В. Л., Черная Н. В., Шашок Ж. С. Особенности применения эмульсий димеров алкилкетенов и модифицированных смоляных кислот в целлюлозных и макулатурных суспензиях для получения высококачественных видов бумаги и картона 237

Позняк Н. И., Шевчук В. В., Осипова Е. О. Совершенствование реагентного режима обогащения полигалитовых руд флотационным методом 251

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

CONTENTS

PHYSICAL CHEMISTRY

Kulikouskaya V. I., Nikalaichuk V. V., Bonartsev A. P., Chyshankou I. G., Akoulina E. A., Demianova I. V., Bonartseva G. A., Hileuskaya K. S., Voinova V. V. Fabrication of microstructured poly(3-hydroxybutyrate) films with controlled surface topography 135

Parfenova M. D., Vorob'eva V. P., Lutsyk V. I. Assessment of effects of aluminum solid solution decomposition on geometric structure of Al–Sn–Zn isobar phase diagram 149

INORGANIC CHEMISTRY

Krut'ko V. K., Maslova L. Yu., Musskaya O. N., Safronova T. V., Budeiko N. L., Kulak A. I. Bioactive calcium phosphate foam ceramics modified by biomimetic apatite 158

COLLOIDAL CHEMISTRY

Yakavets N. V., Krut'ko N. P. Obtaining stabilized concentrated fuel emulsions with a mixed organic phase 169

ANALYTICAL CHEMISTRY

Henarava T. N., Leshchev S. M., Kartuzava A. A. Composition of heavy paraffinic oil from the Rechitsa field and pyrolysis oil obtained from rubber waste 178

BIOORGANIC CHEMISTRY

Faletrov Y. V., Maliugin V. O., Frolova N. S., Shkumatov V. M. *In silico* evaluation of new affine interactions of methylcoumarin with cytochromes P450 186

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

Ratko A. A., Shevchuk V. V., Duko Yu. V., Kolbun N. V. Obtaining chelate forms of microelements and chlorine-free water-soluble nitrogen-phosphorus-potassium fertilizers based on them 191

Matsukevich I. V., Kucinich N. V., Tauhen V. V. Separation of iron and zinc components dust of gas cleaning devices of the electric steelmaking productions 203

Madaminov O. M., Uzakov O. A., Dexkanov Z. K., Saodatov A. A. Obtaining trisodium phosphate by exchange decomposition of ammophos with soda ash 211

Pechenova G. G., Chernik A. A. Electrochemical processing of the active mass of spent manganese-zinc chemical current sources 216

Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N. Salt composition and physicochemical processes in the volume of fertilizer granules at the storage stage 224

Fleisher V. L., Chornaya N. V., Shashok Zh. S. Features of application of alkylketene dimer emulsions and modified resin acids in cellulosic and waste suspensions for obtaining high-quality types of paper and cardboard 237

Pozniak N. I., Shevchuk V. V., Osipova E. O. Improvement of the reagent regime for the flotation enrichment of polyhalite ores 251

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

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ
PHYSICAL CHEMISTRY

УДК 544.72.023+547.313
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-135-148

Поступила в редакцию 31.03.2022
Received 31.03.2022

В. И. Куликовская[1], В. В. Николайчук[1], А. П. Бонарцев[2], И. Г. Чишанков[1], Е. А. Акулина[2], И. В. Демьянова[2], Г. А. Бонарцева [3], К. С. Гилевская[1], В. В. Воинова[2]

[1]Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
[2]Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия
[3]ФИЦ Фундаментальные основы биотехнологии РАН, Москва, Россия

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИ-3-ОКСИБУТИРАТА С РЕГУЛИРУЕМОЙ ТОПОГРАФИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ

Аннотация. Исследована возможность формирования микроструктурированных пленок поли-3-оксибутирата методом «самоорганизации» микрокапель воды с помощью искусственных шаблонов и обратных эмульсий полимера. Установлено, что методом «самоорганизации» можно сформировать упорядоченные микроструктуры поли-3-оксибутирата с гексагональным расположением ячеек регулируемого диаметра от 1 до 4 мкм. Показано, что путем применения обратных эмульсий поли-3-оксибутирата можно получить пористые пленки с заданным размером пор от 0,4 до 3 мкм, при этом структуру пленок и размер пор в них можно регулировать путем изменения концентрации полимера в дисперсионной среде и объемного соотношения фаз. С помощью метода центрифугирования и применения искусственных шаблонов можно создавать точные реплики поли-3-оксибутирата, которые характеризуются высокой степенью однородности по всей площади и отсутствием дефектных областей. Показано, что сформированные микроструктурированные пленки поли-3-оксибутирата с регулируемой топографией поверхности перспективны для использования в качестве скаффолдов для культивирования стволовых клеток.

Ключевые слова: поли-3-оксибутират, пленки, топография, самоорганизация, шаблон, стволовые клетки

Для цитирования. Формирование микроструктурированных пленок поли-3-оксибутирата с регулируемой топографией поверхности / В. И. Куликовская [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 2. – С. 135–148. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-135-148

V. I. Kulikouskaya [1], V. V. Nikalaichuk [1], A. P. Bonartsev[2], I. G. Chyshankou[1], E. A. Akoulina[2], I. V. Demianova[2], G. A. Bonartseva [3], K. S. Hileuskaya[1], V. V. Voinova[2]

[1]Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[2]Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
[3]Research Center of Biotechnology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

FABRICATION OF MICROSTRUCTURED POLY(3-HYDROXYBUTYRATE) FILMS WITH CONTROLLED SURFACE TOPOGRAPHY

Abstract. The possibility of fabrication of microstructured poly-3-hydroxybutyrate films by self-assembly water microdroplets technique, using artificial templates and polymer inverse emulsions has been studied. It has been established that self-assembly water microdroplets technique allows forming ordered microstructures of poly-3-hydroxybutyrate with a hexagonal arrangement of cells with an adjustable diameter from 1 to 4 μm. It has been shown that application of inverse emulsions of poly-3-hydroxybutyrate allows us to fabricate porous films with a pore size in the range from 0.4 to 3 μm, while the structure of the films and the pore size can be controlled by changing the polymer concentration in the dispersion medium and the volume ratio of the phases. Using spin-coating technique and artificial templates, it is possible to obtain poly-3-hydroxybutyrate microstructured replicas, which are characterized by a high degree of uniformity and the absence of defective areas. It has been shown that the formed microstructured poly-3-hydroxybutyrate films with controlled surface topography are promising for use as scaffolds for stem cells.

Keywords: poly-3-hydroxybutyrate, films, topography, self-organization, template, stem cells

For citation. Kulikouskaya V. I., Nikalaichuk V. V., Bonartsev A. P., Chyshankou I. G., Akoulina E. A., Demianova I. V., Bonartseva G. A., Hileuskaya K. S., Voinova V. V. Fabrication of microstructured poly(3-hydroxybutyrate) films with

controlled surface topography. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceeding of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2022, vol. 58, no. 2, pp. 135–148 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-135-148

Введение. В настоящее время одним из активно развивающихся направлений в медицине является применение тканеинженерных конструкций, состоящих из полимерных носителей (скаффолдов) и клеток, для формирования новой ткани [1, 2]. Скаффолд должен быть биосовместимым, биодеградируемым, благоприятствовать прикреплению клеток и их дифференциации, а также обеспечивать растущим тканям временную структурную поддержку. В настоящее время имеется ряд данных, что пролиферация и дифференцировка различных клеток млекопитающих на полимерных поверхностях зависит не только от материала носителя, но и от наличия микроструктуры и ее геометрических характеристик. В связи с этим перспективными материалами для клеточной и тканевой инженерии являются полимерные микроструктурированные пленки, размер пор в которых соизмерим с размером клеток [3, 4]. Изменяя размер пор в таких материалах, можно регулировать как адгезию клеток, так и их функциональное состояние. Например, авторы [5] показали возможность направленной остеогенной или миогенной дифференцировки стволовых клеток в зависимости от размера пор в полимерных пленках на основе полистирола и поли(N-додецилакриламид-со-6-акриламидгексановой кислоты). Имеются данные [6], что фибробласты лучше прикрепляются к пленкам с субмикронным размером пор.

Важно, чтобы скаффолд обладал определенным набором функций: механической прочностью, биосовместимостью и биоразлагаемостью [7]. Чаще всего для получения таких скаффолдов применяются синтетические полимеры и сополимеры. Однако отличной альтернативой синтетическим полимерам для создания биоразлагаемых носителей для клеток является микробиологический поли-3-оксибутират (ПОБ). ПОБ получают биотехнологическим путем, что позволяет достичь высокой степени чистоты, задавать и контролировать его физико-химические свойства в процессе биосинтеза. Тонкопленочные материалы из поли-3-оксибутирата обладают высокой механической прочностью, являются биосовместимыми, биоразлагаемыми и характеризуются отсутствием цитотоксичности. Более того, имеются данные, что ПОБ может обладать собственной биологической активностью. Так, он стимулирует остеогенную дифференцировку мезенхимальных стволовых клеток и обладает остеоиндуктивной активностью *in vivo* [8].

В настоящее время для получения микроструктурированных пленок могут использоваться разные методы, которые условно можно разделить на два основных типа, основанные 1) на использовании шаблонов и 2) на принципах самоорганизации. К первым относятся различные виды литографии, которые заключаются в переносе определенного рисунка с одного носителя на другой с применением фотошаблона либо мастера [9]. Главное преимущество этих методов – высокая точность воспроизведения структуры. Недостатком такого подхода является необходимость в шаблоне с требуемой микроструктурой. Широкое применение данного метода может быть ограничено доступностью шаблона с требуемой морфологией, особенно в случае необходимости получения пористых материалов. Перспективным методом формирования пористых полимерных пленок, базирующимся на принципах самоорганизации, является действие влажного воздуха на жидкую полимерную пленку. Этот подход впервые предложил Б. Франкоис для получения высокоупорядоченных пористых пленок со структурой типа пчелиных сот на основе разветвленных полистиролов [10, 11]. В настоящее время данный подход получил широкое распространение для формирования пленок из разных классов полимеров, так как он не требует сложного и дорогостоящего оборудования, позволяет получать пленки быстро и в мягких условиях (атмосферное давление, невысокие температуры) [12].

Цель данной работы – провести сравнительный анализ возможности применения метода «самоорганизации» микрокапель воды и темплатных подходов для формирования микроструктурированных пленок из биотехнологического ПОБ, а также оценить пригодность полученных материалов для использования в качестве скаффолдов для стволовых клеток.

Экспериментальная часть

Синтез поли-3-оксибутирата. Для получения ПОБ с молекулярной массой 350 кДа использовали метод контролируемого биосинтеза с помощью высокоэффективного штамма-продуцента ПОБ *Azotobacter chroococcum* 7Б. Для этого в культуральную среду добавляли регулятор молекулярной массы – 50 мМ ацетата натрия [13]. Штамм-продуцент культивировали в течение 72 ч. Процесс выделения и очистки полимера из биомассы штамма-продуцента включал экстракцию хлороформом, фильтрование, осаждение изопропиловым спиртом, очистку путем нескольких циклов растворение–осаждение и высушивание.

Формирование микроструктурированных пленок ПОБ методом «самоорганизации» микрокапель воды. При формировании пленок методом «самоорганизации» микрокапель воды заданный объем раствора ПОБ в хлороформе (150–300 мкл) наносили на поверхность кремниевой подложки (2×2 $см^2$). Через 5–10 с на полученную жидкую полимерную пленку действовали потоком воздуха с относительной влажностью 75 % и температурой 37 °С. Необходимую влажность воздуха создавали путем его барботирования через насыщенный водный раствор хлорида натрия, температуру которого регулировали с помощью водяного термостата. Поток воздуха подавался перпендикулярно к поверхности жидкой полимерной пленки со скоростью 5 л/мин. Концентрацию раствора ПОБ, наносимого на подложку, варьировали в диапазоне 1–40 мг/мл.

Получение пористых пленок ПОБ с использованием обратных эмульсий. В качестве дисперсионной среды был взят раствор ПОБ в хлороформе с концентрацией 20 и 40 мг/мл, а дисперсионной фазы – дистиллированная вода. В водную фазу также дополнительно вводили 3 мас.% сахарозы. Объемное соотношение раствор ПОБ:вода в эмульсии составляло 1:1 и 7:3. Для получения пленок аликвоту обратной эмульсии наносили на кремниевую подложку и сушили потоком теплого воздуха.

Получение микроструктурированных пленок ПОБ с использованием искусственных шаблонов. В качестве искусственных шаблонов использовали калибровочные решетки для атомно-силового микроскопа: TGX1 (TipsNano) и TGZ3 (TipsNano). Микроструктурированные пленки ПОБ получали методом центрифугирования (10000 об/мин, высокоскоростная центрифуга ЦВ – 01/1, Беларусь) путем нанесения на шаблоны 30–40 мкл раствора полимера в хлороформе с концентрацией 40–100 мг/мл.

Изучение стабильности пленок ПОБ. Стабильность микроструктурированных пленок ПОБ изучали в стерилизующем растворе (70 %-ный этиловый спирт) и натрий-фосфатном буфере (pH 7,4). Для этого образцы пленок помещали в модельную среду и выдерживали в ней. Через определенные промежутки времени пленки доставали, промывали дистиллированной водой, сушили и оценивали изменение морфологии их поверхности методом сканирующей электронной микроскопии.

Сканирующая электронная микроскопия. Морфологию поверхности полученных пленок ПОБ изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для этого образцы пленок, нанесенных на подложку, напыляли платиной (Smart Coater) и анализировали на микроскопе JCM-6000Plus (JEOL, Japan) в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении 5–15 кВ.

Атомно-силовая микроскопия. Атомно-силовые микрофотографии (АСМ) пленок ПОБ получали в контактном режиме на приборе NanoScope III MultiMode (Veeco, США). Условия сканирования: скорость 3–5 Гц, кантилевер с золотым отражающим покрытием и константой жесткости 0,11 Н/м (TipsNano). Полученные АСМ-изображения анализировали с помощью инструментов программного обеспечения NanoScope 5.31r1.

Определение краевого угла смачивания покрытий. Краевой угол смачивания (Θ) микроструктурированных пленок ПОБ определяли методом неподвижной капли по диаметру и высоте капли дистиллированной воды объемом 5 мкл, нанесенной на образец. Изображение капель воды на поверхности исследуемых образцов получали с помощью цифровой оптической камеры «ЛЭМТ» (БелОМО, Беларусь). Полученные изображения анализировали при помощи специали-

зированного программного обеспечения SEM, позволяющего рассчитать углы смачивания поверхности с погрешностью ± 0,5º.

Культивирование клеток на поверхности микроструктурированных пленок. Для исследования возможности использования структурированных пленок в качестве подложки для роста клеток, мезенхимальные стволовые клетки (МСК) культивировали на выбранных пленках в течение 5 сут. МСК были выделены из 3-дневных крыс линии Вистар по стандартной методике [14]. Полученные клетки культивировали до 3-го пассажа в стандартной среде DMEM с включением 10 % эмбриональной телячьей сыворотки и 1 % антибиотика. После чего МСК помещали на образцы в количестве 3000 клеток на лунку 96-луночной плашки. После культивирования в течение 2 и 5 сут образцы подготавливали к сканирующей электронной микроскопии путем дегидрирования с помощью этилового спирта и ацетона в различной концентрации с последующим высушиванием в гексаметилдисилазане.

Результаты и их обсуждение

Формирование микроструктурированных пленок ПОБ методом «самоорганизации» микрокапель воды. Формирование пористых полимерных пленок методом «самоорганизации» микрокапель воды заключается в том, что на подложку наносят раствор полимера в не смешивающимся с водой органическом растворителе, который должен растечься по поверхности и таким образом сформировать жидкую полимерную пленку. Далее на эту пленку действуют потоком теплого влажного воздуха, являющегося осадителем для полимера, при этом одновременно протекает несколько процессов. Во-первых, в процессе испарения органического растворителя поверхность жидкой полимерной пленки охлаждается, что сопровождается увеличением поверхностной концентрации полимера. Охлаждение поверхности также способствует конденсации на ней микрокапель воды из подаваемого воздуха. Далее эти микрокапли воды погружаются в жидкую полимерную пленку под действием силы тяжести, удерживаясь в ней силами поверхностного натяжения, и в результате термокапиллярной конвекции Бенара–Марангони укладываются в плотную гексагональную упаковку. Такой упаковке соответствует наименьшая площадь межфазной поверхности и, следовательно, наименьшая поверхностная энергия. После полного испарения растворителя на поверхности подложки остается пористая полимерная пленка с гексагональной симметрией ячеек, часто называемая в литературе «сотоподобная» структура. Таким образом, ключевые требования к растворителю – это его летучесть и способность не смешиваться с водой. Для ПОБ хорошими растворителями, удовлетворяющие этим требованиям, являются хлороформ ($t_{кип}$ = 61,2 ºС) и дихлорметан ($t_{кип}$ = 39,6 ºС). Однако предварительные исследования показали, что использование растворов ПОБ в дихлорметане для получения микроструктур методом «самоорганизации» микрокапель воды приводит к формированию сплошных неструктурированных пленок, по-видимому, из-за его быстрого испарения. Поэтому для изучения влияния параметров процесса на структуру пленок ПОБ в качестве растворителя использовали хлороформ.

Согласно полученным экспериментальным данным, метод «самоорганизации» микрокапель воды позволяет формировать микроструктурированные пленки ПОБ с регулируемой структурой. Как видно на рис. 1, морфология пленок зависит от концентрации ПОБ в растворе. Так, при использовании разбавленных растворов (1 мг/мл) формируются пленки нерегулярной структуры, размер ячеек в которых равен 4,0±2,1 мкм (рис. 1, *a*). При увеличении концентрации ПОБ до 5 мг/мл образуются пленки с однородными порами диаметром 3,6±0,2 мкм, при этом для таких образцов характерна доменная структура и в рамках каждого домена наблюдается строгое упорядоченное гексагональное расположение пор (рис. 1, *b*). При дальнейшем увеличении концентрации ПОБ в растворе сохраняется тенденция к снижению как среднего диаметра пор, так и размера упорядоченных доменов (табл. 1, рис. 1). При содержании ПОБ в растворе 40 мг/мл выраженная доменная структура пленок исчезает (рис. 1, *e*), а средний размер пор имеет минимальное значение: 1,2±0,2 мкм (табл. 1, рис. 1, *e*). Таким образом, можно сделать вывод, что повышение концентрации ПОБ в растворе способствует снижению среднего диаметра ячеек.

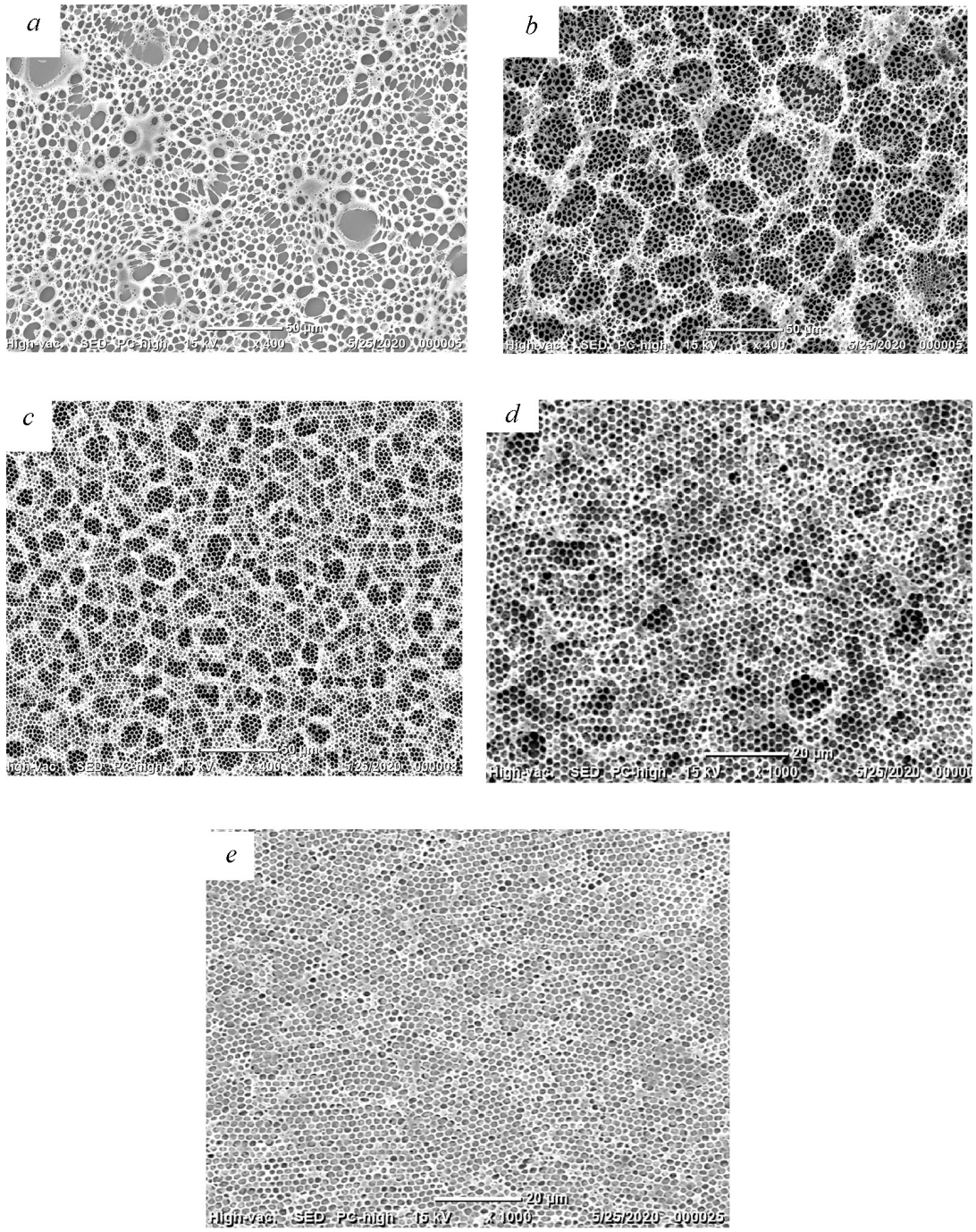


Рис. 1. СЭМ-изображения пленок ПОБ, сформированных из растворов с концентрацией 1 (*a*), 5 (*b*), 10 (*c*), 20 (*d*) и 40 (*e*) мг/мл (наносимый объем – 300 мкл)

Fig. 1. SEM images of PHB films formed from solutions with concentrations of 1 (*a*), 5 (*b*), 10 (*c*), 20 (*d*) and 40 (*e*) mg/mL (applied volume is of 300 μL)

Т а б л и ц а 1. **Характеристики микроструктурированных пленок ПОБ**

T a b l e 1. **Characteristics of microstructured PHB films**

Показатель	Концентрация ПОБ, мг/мл				
	1	5	10	20	40
Диаметр пор, мкм	4,0±2,1	3,6±0,2	2,5±0,8	2,2±0,2	1,2±0,2
Размер доменов, мкм	–	26,5±0,2	15,0±2,1	10,0±1,8	–

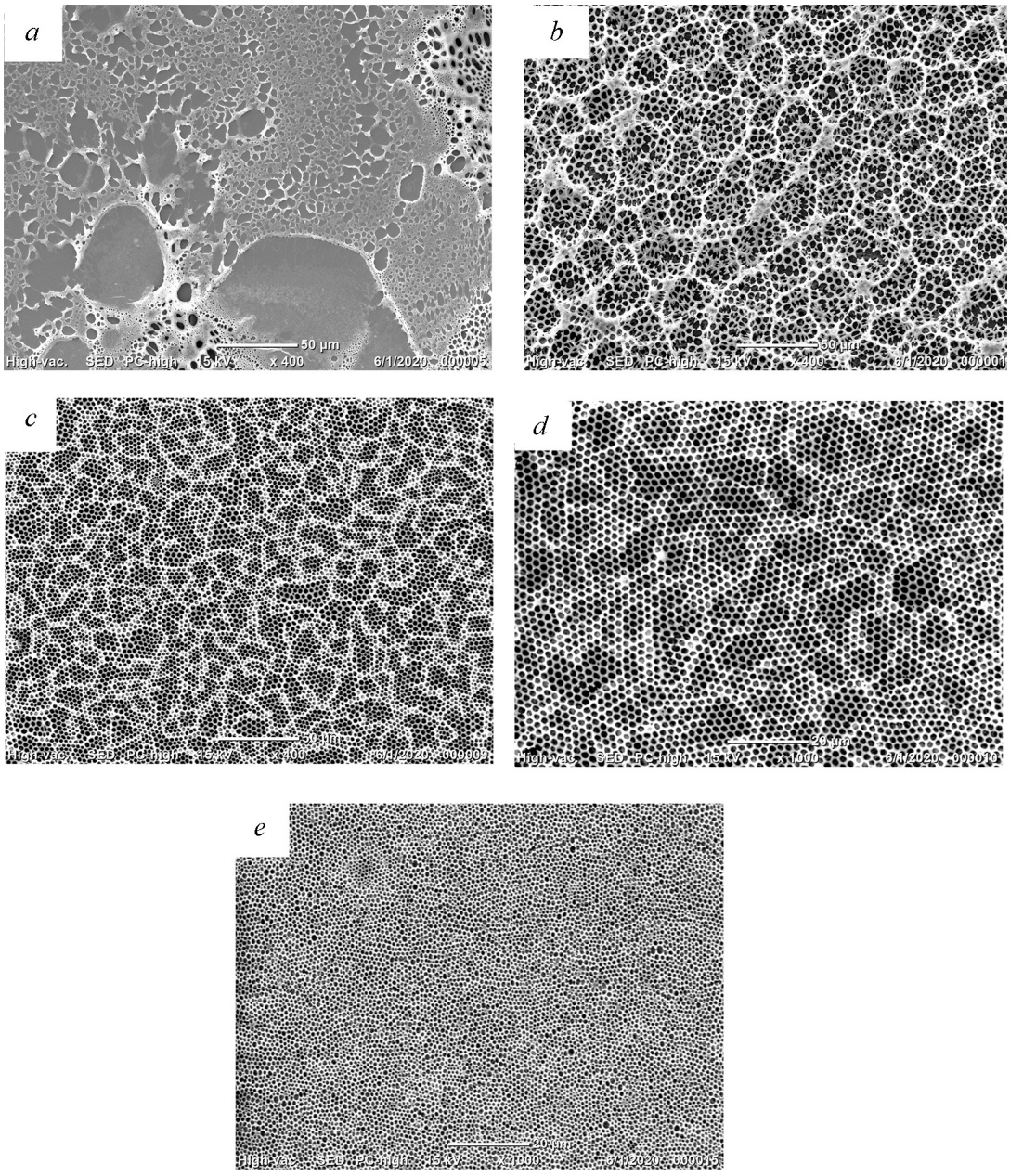


Рис. 2. СЭМ-изображения пленок ПОБ, сформированных из растворов с концентрацией 1 (*a*), 5 (*b*), 10 (*c*), 20 (*d*) и 40 (*e*) мг/мл (наносимый объем – 150 мкл)

Fig. 2. SEM images of PHB films formed from solutions with concentrations of 1 (*a*), 5 (*b*), 10 (*c*), 20 (*d*) and 40 (*e*) mg/mL (applied volume is of 150 µL)

Т а б л и ц а 2. **Углы смачивания микроструктурированных пленок ПОБ (град)**

T a b l e 2. **Wetting angles of microstructured PHB films (deg)**

Концентрация ПОБ, мг/мл	Объем наносимого раствора, мкл	
	300	150
40	74,5	77,8
20	77,4	77,2
10	94,9	82,2
5	100,2	81,4

Эти результаты хорошо согласуются с полученными нами ранее данными, что для пленок на основе карбоксилированной нитроцеллюлозы и поли-L-лактида повышение концентрации приводит к снижению размера пор [14, 15]. Авторы [16] также продемонстрировали аналогичную тенденцию для пленок на основе разветвленных полимеров. Можно предположить, что чем выше концентрация полимера в сформированной жидкой полимерной пленке, тем быстрее полимер осаждается на поверхности микрокапель воды, обеспечивая стабилизацию и препятствуя их укрупнению за счет коалесценции.

Изучено влияние объема раствора ПОБ, наносимого на подложку, на структуру формируемых пленок. При снижении объема разбавленного раствора ПОБ (1 мг/мл), наносимого на подложку площадью 2×2 см^2, в 2 раза (до 150 мкл) наблюдается образование островковых пленок с редкими и нерегулярными порами (рис. 2, *a*), что обусловлено, по-видимому, недостатком полимера для формирования сплошного покрытия. При увеличении концентрации до 5 мг/мл формируется микроструктурированная пленка, для которой, как и в случае 300 мкл, характерна доменная структура (рис. 1, *b* и 2, *b*). При дальнейшем увеличении концентрации ПОБ сохраняется тенденция к снижению среднего диаметра ячеек, который составляет 2,7±0,6, 2,0±0,2 и 1,0±0,1 мкм для пленок, полученных из растворов ПОБ с концентрацией 10, 20 и 40 мг/мл, соответственно. При этом следует отметить, что выраженная доменная структура характерна для пленок, сформированных из растворов, содержащих 5–20 мг/мл ПОБ (рис. 2). Таким образом, в изученном диапазоне (150–300 мкл) объем раствора ПОБ, наносимый на подложку, не оказывает существенного влияния на структуру формируемых пленок, наблюдается только небольшое снижение среднего диаметра ячеек с уменьшением содержания ПОБ в растворе.

Экспериментально показано, что повышение температуры подаваемого воздуха выше 40 ºС приводит к формированию сплошных пленок, что обусловлено, по-видимому, быстрым испарением хлороформа еще до процесса конденсации микрокапель воды на поверхности жидкой полимерной пленки.

Известно, что наличие микроструктуры поверхности оказывает влияние на ее гидрофильность. Поэтому для полученных пленок ПОБ были определены углы смачивания водой (табл. 2). По сравнению с гладкой пленкой ПОБ для всех полученных микроструктур наблюдалось увеличение угла смачивания от 66,8 до 74,5–100,2º. При этом следует отметить, что чем больше был размер ячеек, тем большее значение принимал угол смачивания. Такое поведение полученных микроструктурированных пленок ПОБ можно объяснить с помощью модели Касье–Бакстера [18], согласно которой пористую пленку можно рассматривать как двухкомпонентную систему, в которой вторым компонентом является воздух с углом контакта 180°. Такая система будет иметь больший угол смачивания по сравнению с гладкой пленкой из того же полимера.

Получение пористых материалов на основе ПОБ с использованием обратных эмульсий. Получение пористых пленок не растворимых в воде полимеров с помощью обратных эмульсий основано на том, что после нанесения такой эмульсии на подложу и испарения органического растворителя микрокапли дисперсионной фазы (воды) могут выступать шаблоном формирующихся пор. Для получения пористых пленок в качестве дисперсионной среды был взят раствор ПОБ в хлороформе, а дисперсионной фазы – дистиллированная вода. Согласно полученным данным, критическими параметрами, влияющими на структуру формирующихся пленок, являются концентрация ПОБ и объемное соотношение фаз в эмульсии (рис. 3). Так, при соотношении раствор ПОБ:вода = 1:1 формирование пористых пленок наблюдается только при концентрации ПОБ = 40 мг/мл (рис. 3, *b*). Размер пор в таких структурах находится в диапазоне 1–3 мкм. Введение в водную фазу сахарозы (3 мас.%) приводит в случае использования раствора ПОБ с концентрацией 40 мг/мл (рис. 3, *d*) к снижению размера формируемых пор до субмикронных значений (0,4–0,5 мкм) и не оказывает влияния на структуру пленки из разбавленного ПОБ (рис. 3, *c*). Показано, что при увеличении объема дисперсионной фазы до 70 % пористые пленки можно получить как из разбавленных, так и из концентрированных растворов ПОБ (рис. 3, *e, f*). При этом такие структуры характеризуются редко расположенными порами субмикронного размера.

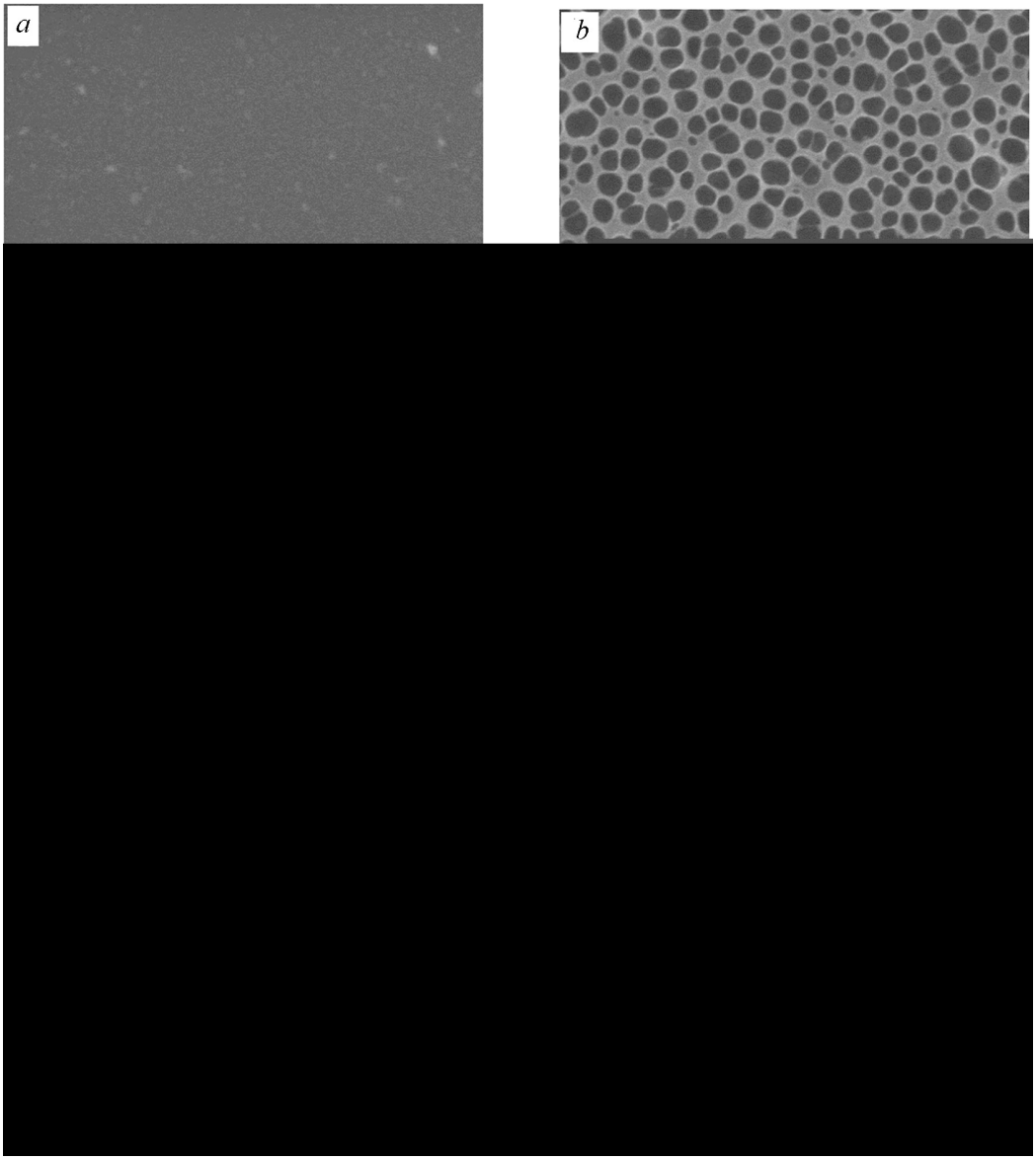


Рис. 3. СЭМ-изображения пленок ПОБ, полученных без (*a*, *b*) и в присутствии сахарозы (*c–f*).
Концентрация ПОБ: 20 (*a*, *c*, *e*) и 40 (*b*, *d*, *f*) мг/мл. Объемное соотношение раствор ПОБ : вода = 1:1 (*a–d*) и 7:3 (*e*, *f*)

Fig. 3. SEM images of PHB films obtained without (*a*, *b*) and in the presence of sucrose (*c–f*).
PHB concentration is 20 (*a*, *c*, *e*) and 40 (*b*, *d*, *f*) mg/mL. The volume ratio "PHB solution: water" = 1:1 (*a–d*) and 7:3 (*e*, *f)*

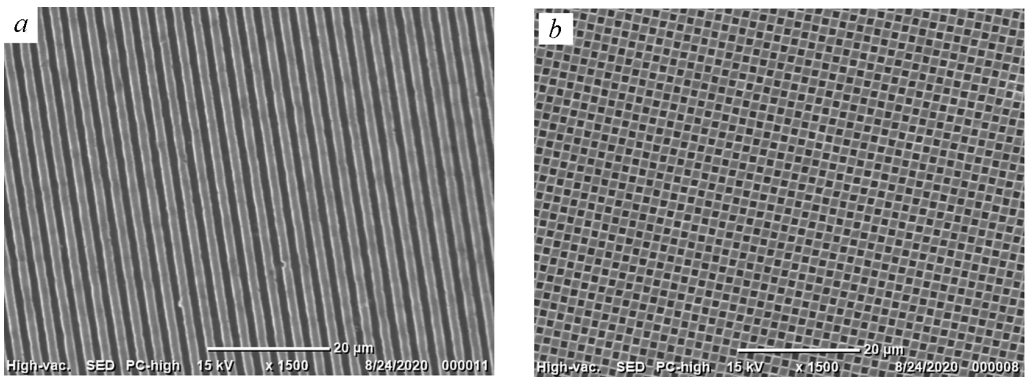


Рис. 4. СЭМ-изображения пленок ПОБ, полученных с шаблонов TGZ3 (*a*) и TGX1 (*b*)

Fig. 4. SEM images of PHB films obtained from templates TGZ3 (*a*) and TGX1 (*b*)

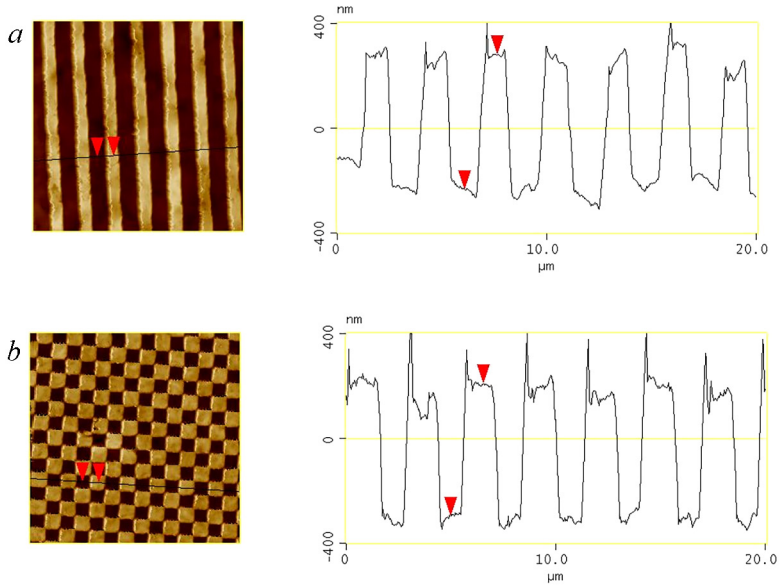


Рис. 5. АСМ-изображения и профиль сечения пленок ПОБ, полученных с шаблонов TGZ3 (*a*) и TGX1 (*b*)

Fig. 5. AFM images of PHB films obtained from templates TGZ3 (*a*) and TGX1 (*b*)

Таким образом, путем использования обратных эмульсий ПОБ можно формировать пористые пленки с регулируемым размером ячеек от 0,4 до 3 мкм.

Получение микроструктурированных пленок ПОБ с использованием искусственных шаблонов. В качестве шаблона для получения микроструктурированных пленок ПОБ были использованы калибровочные решетки для атомно-силового микроскопа производства TipsNano. Как видно на СЭМ-микрофотографиях (рис. 4), ПОБ формирует хорошо воспроизводимые реплики с микроструктурированных поверхностей, при этом структура таких пленок является однородной по большой площади без выраженных дефектов. Более детально структура пленок изучена методом АСМ (рис. 5). Согласно АСМ-данным, для пленок, представляющих собой чередующиеся параллельные полосы, высота выступов составляет ~ 510–520 нм, а ширина выступов и впадин – 1,2 и 1,8 мкм соответственно (рис. 5, *a*). Следует отметить, что согласно паспортным данным для исходного шаблона TGZ3, высота выступа составляет 520 нм, а ширина выступа и впадин – по 1,5 мкм. Таким образом, при переносе структуры высота элементов остается неизменной, но наблюдается незначительное увеличение расстояния между выступами, что может быть обусловлено формированием полимерного слоя толщиной около 0,15 мкм на элементах исходного шаблона при получении реплики. Для пленок ПОБ, полученных с шаблона TGX1, характерно наличие «столбиков» высотой ~ 0,5 мкм и шириной – 1,5 мкм, расстояние между соседними элементами составляет 1,3 мкм, что также близко к исходным параметрам шаблона (рис. 5, *b*).

Устойчивость микроструктурированных пленок ПОБ при стерилизации и в фосфатном буфере. Микроструктурированные пленки ПОБ с регулируемой топографией поверхности обладают большим потенциалом применения для изучения влияния структуры полимерного носителя на адгезию клеток и их функциональное состояние. В связи с этим важное значение имеет стабильность получаемых образцов ПОБ в процессе стерилизации и в среде для культивирования клеток. В качестве объекта исследования для оценки устойчивости при стерилизации и в фостатном буфере были взяты пленки ПОБ, полученные с помощью эмульсий, с субмикронным размером пор. Для стерилизации пленок было предложено использовать 70 %-ный раствор этилового спирта, так как в лабораторных условиях предпочтительно применять методы обеззараживания на основе дезинфицирующих растворов. Исследование стабильности в фосфатном буфере обусловлено тем, что он используется в качестве основы для получения среды для культивирования клеток.

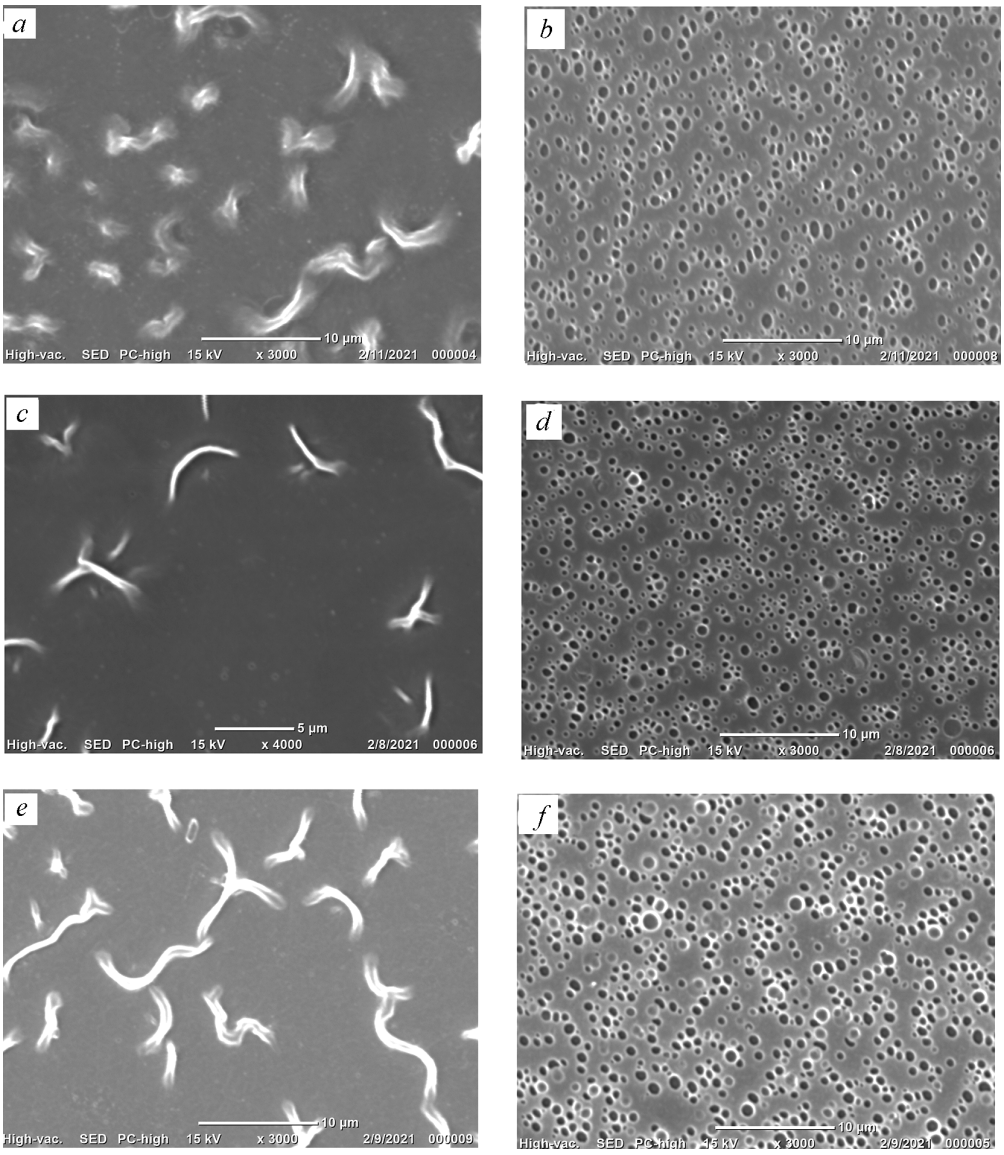


Рис. 6. СЭМ-изображения сплошной (*a*, *c*, *d*) и пористой (*b*, *d*, *f*) пленок ПОБ до (*a*, *b*) и после выдерживания в стерилизующем растворе (*c*, *d*) и фосфатном буфере (*e*, *f*)

Fig. 6. SEM images of flat (*a*, *c*, *d*) and porous (*b*, *d*, *f*) PHB films before (*a*, *b*) and after exposure to sterilizing solution (*c*, *d*) and phosphate buffer (*e*, *f*)

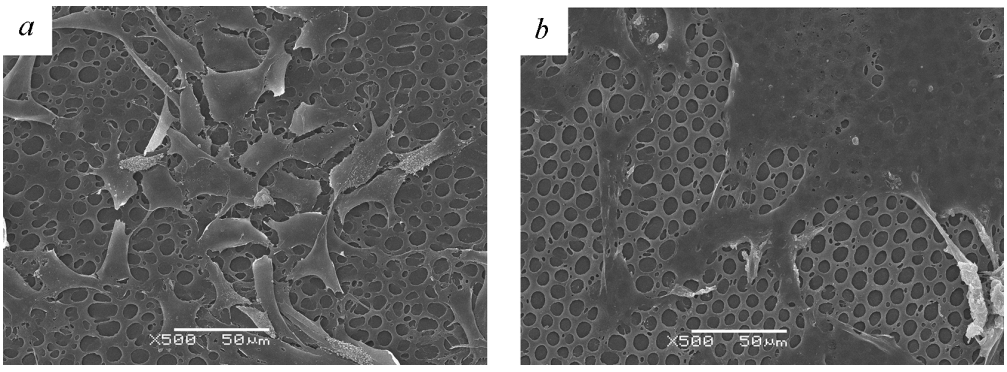


Рис. 7. СЭМ-изображения МСК на структурированных пленках ПОБ на 2-е (*a*) и 5-е (*b*) сутки

Fig. 7. SEM images of MSCs on structured PHB films on 2 (*a*) and 5 (*b*) days

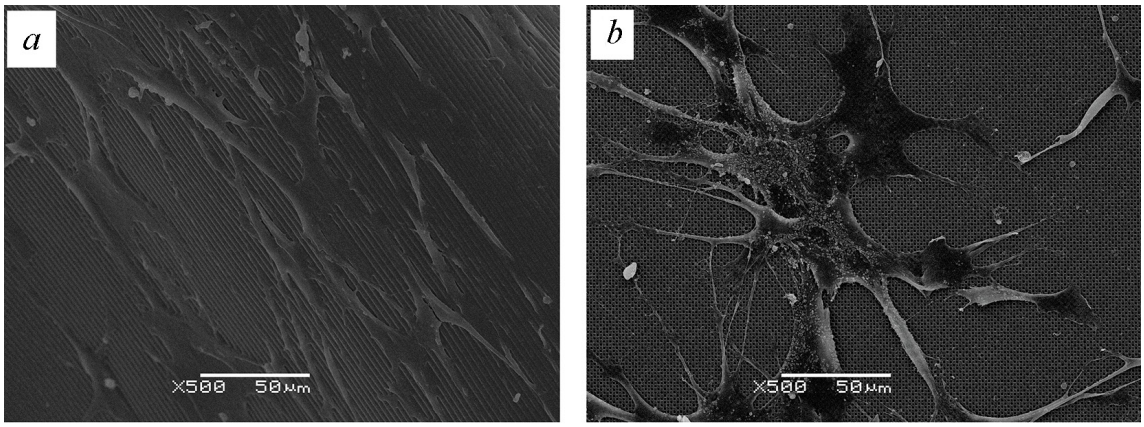


Рис. 8. СЭМ-изображения МСК на структурированных пленках, полученных с шаблонов TGZ3 (*a*) и TGX1 (*b*)

Fig. 8. SEM images of MSCs on structured films obtained from templates TGZ3 (*a*) and TGX1 (*b*)

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 6), полученные пленки являются полностью устойчивыми как в фосфатном буфере, так и в стерилизующем растворе (70 % этанол), что подтверждает возможность их применения в качестве скаффолдов для клеток. Как видно из рис. 6, при выдерживании в изучаемых средах структура пленок не претерпевает изменений и остается идентичной исходной.

Оценка возможности применения микроструктурированных пленок ПОБ для культивирования стволовых клеток. Показана принципиальная возможность использования пористых пленок ПОБ в качестве носителей для МСК. В качестве объектов исследования были выбраны пленки ПОБ, полученные методом «самоорганизации» микрокапель воды, а также с помощью искусственных шаблонов. Выбор пленок для клеточных экспериментов связан с тем, что именно эти образцы имели упорядоченные элементы структуры с микронными размерами.

Согласно результатам СЭМ-анализа (рис. 7), МСК не только хорошо прикрепляются к поверхности пористых пленок ПОБ, но и распластываются, при этом видно, что клетки стремятся как можно лучше покрыть поверхность образцов и иногда даже своими выростами залезают в поры. На основании этого можно сделать вывод, что поверхность таких образцов благоприятна для культивирования клеток.

Также показана возможность использования для поддержания клеток пленок ПОБ, имеющих регулярную структуру шаблонов (рис. 8). На изображениях видно, что структура пленок ПОБ влияет на ориентацию расположения клеток на их поверхности. На пленках с рельефом в виде чередующихся параллельных полос (шаблон TGZ3) клетки вытягиваются вдоль полос, в то время как на пленках со столбиками (шаблон TGX1) направление ориентации клеток не выражено, клетки более распластаны во все стороны, формирование выростов более выражено (рис. 8).

Заключение. Таким образом, показано, что на основе ПОБ можно сформировать микроструктурированные пленки с регулируемой топографией с использованием как темплатных методов, так и метода «самоорганизации». При этом за счет применения искусственных шаблонов можно получать реплики ПОБ со сложной топографией поверхности, размеры структурных элементов в которых с высокой точностью повторяют исходный шаблон. Для получения пористых пленок рациональнее применять метод «самоорганизации» микрокапель воды или использовать обратные эмульсии ПОБ. При этом в случае необходимости формирования пленок с микронными размерами пор лучшим выбором является метод «самоорганизации» микрокапель воды. Он позволяет формировать пленки с гексагональным расположением ячеек и их диаметром в диапазоне от 1 до 4 мкм. При необходимости получить пленки ПОБ с порами субмикронной величины (0,4–0,5 мкм) целесообразность использовать его обратные эмульсии. Продемонстрировано,

что варьирование структуры пленок ПОБ позволяет изменять смачиваемость их поверхности. Сформированные микроструктурированные пленки ПОБ устойчивы в стерилизующем растворе и фосфатном буфере. На примере МСК показано, что поверхность микроструктурированных пленок ПОБ благоприятна для их адгезии, поэтому они имеют высокий потенциал использования в качестве скаффолдов для культивирования различных типов животных пленок.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке БРФФИ (грант № X20P-165) и РФФИ (грант № 20-54-00021) (в части получения очищенного поли-3-оксибутирата и культивирования МСК на структурированных пленках) и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (в части биосинтеза поли-3-оксибутирата). В работе использовано оборудование ЦКП «Электронная микроскопия в науках о жизни» МГУ им. М. В. Ломоносова (уникальное оборудование «Трехмерная электронная микроскопия и спектроскопия») и ФИЦ биотехнологии РАН.

Acknowledgements. This work has been supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research, grant No. X20P-165 and the Russian Foundation for Fundamental Research, grant No. 20-54-00021 (in terms of obtaining purified poly-3-hydroxybutyrate and cultivating MSCs on structured films) and within the framework of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (in terms of the biosynthesis of poly-3-hydroxybutyrate). The work used the equipment of the Center for Collective Use "Electron Microscopy in the Life Sciences" of Lomonosov Moscow State University (unique equipment "Three-dimensional electron microscopy and spectroscopy") and FRC Biotechnology RAS.

Список использованных источников

1. Additive manufacturing techniques for the production of tissue engineering constructs / C. Mota [et al.] // Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine. – 2015. – Vol. 9, N 3. – P. 174–190. https://doi.org/10.1002/term.1635

2. L'Heureux, N. Clinical translation of tissue-engineered constructs for severe leg injuries / N. L'Heureux, D. Letourneur // Annals of Translational Medicine. – 2015. – Vol. 3, N 10. – P. 134. https://doi.org/10.3978/j.issn.2305-5839.2015.05.03

3. Preparation and characterization of macroporous (D,L-lactic acid) film for tissue engineering scaffold / Sh. Shi [et al.] // International journal of nanomedicine. – 2010. – Vol. 5. – P. 1049–1055. https://doi.org/10.2147/IJN.S13169

4. Robust and hydrophilic polymeric films with honeycomb pattern and their cell scaffold applications / L. Li [et al.] // Journals of Materials Chemistry. – 2009. – Vol. 19. – P. 2789–2796. https://doi.org/10.1039/B820279F

5. Honeycomb-shaped surface topography induces differentiation of human mesenchymal stem cells (hMSCs): uniform porous polymer scaffolds prepared by the breath figure technique / T. Kawano [et al.] // Biomaterial Sciences. – 2014. – Vol. 2. – P. 52–56. https://doi.org/10.1039/c3bm60195a

6. Honeycomb-Structured Porous Films from Polypyrrole-Containing Block Copolymers Prepared via RAFT Polymerization as a Scaffold for Cell Growth Danelle / D. Beattie [et al.] // Biomacromolecules. – 2006. – Vol. 7. – P. 1072–1082. https://doi.org/10.1021/bm050858m

7. 3D bioactive composite scaffolds for bone tissue engineering / G. Turnbull [et al.] // Bioactive Materials. – 2018. – Vol. 3. – P. 278–314. https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2017.10.001

8. Применение полиоксиалканоатов в медицине и природные функции поли-3-оксибутирата / А. П. Бонарцев [и др.] // Acta Naturae. – 2019. – Vol. 11, N 41. – P. 4–16.

9. Braun, H. G. Microprinting – a new approach to study competitive structure formation on surfaces / H. G. Braun, E. Meyer // Macromolecular Rapid Commun. – 1999. – Vol. 20. – P. 325–327. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3927(19990601)20:6< 325::AID-MARC325> 3.0.CO;2-R

10. François, B. Polymer films with a self-organized honeycomb morphology / B. François, O. Pitois, J. François // Advance Material. – 1995. – Vol. 7. – P. 1041–1044. https://doi.org/10.1002/adma.19950071217

11. Widawski, G. Self-organized honeycomb morphology of star-polymer polystyrene films / G. Widawski, M. Rawiso, B. François // Nature. – 1994. – Vol. 369. – P. 387–389. https://doi.org/10.1038/369387a0

12. Multiple interfaces in self-assembled breath figures / L. Sh. Wan [et al.] // Chemical Communications. – 2014. – Vol. 50. – P. 4024–4039. https://doi.org/10.1039/c3cc49826c

13. Biosynthesis of poly(3-hydroxybutyrate) copolymers by Azotobacter chroococcum 7B: A precursor feeding strategy / A. P. Bonartsev [et al.] // Preparative Biochemistry and Biotechnology. – 2017. – Vol. 47. – P. 173–184. https://doi.org/10.1080/10826068.2016.1188317

14. Poly(3-hydroxybutyrate)/hydroxyapatite/alginate scaffolds seeded with mesenchymal stem cells enhance the regeneration of critical-sized bone defect / A. V. Volkov [et al.] // Materials Science and Engineering: C, Materials for biological application. – 2020. – Vol. 114. – P. 110991. https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110991

15. Influence of the conditions of formation of nitrocellulose honeycomb-structure films on their morphology / V. I. Shadrina [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – Vol. 83. – P. 1318–1323. https://doi.org/10.1134/S1070427210070281

16. Fabrication and characterization of ultrathin spin-coated poly(L-lactic acid) films suitable for cell attachment and curcumin loading / V. I. Kulikouskaya [et al.] // Biomedical Materials. – 2020. – Vol. 15. – article 065022. https://doi.org/10.1088/1748-605X/aba40a

17. Honeycomb-Structured Microporous Films Made from Hyperbranched Polymers by the Breath Figure Method / W. Dong [и др.] // Langmuir. – 2009. – Vol. 25. – P. 173–178. https://doi.org/10.1021/la802863m

18. Nagayama, G. Intermediate wetting state at nano/microstructured surfaces / G. Nagayama, D. Zhang // Soft Matter. – 2020. – Vol. 16. – P. 3514–3521. https://doi.org/10.1039/C9SM02513H

References

1. Mota C., Puppi D., Chiellini F., Chiellini E. Additive manufacturing techniques for the production of tissue engineering constructs. *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 2015, vol. 9 (3), pp. 174–190. https://doi.org/10.1002/term.1635

2. L'Heureux N., Letourneur D. Clinical translation of tissue-engineered constructs for severe leg injuries. *Annals of translational medicine*, 2015, vol. 3(10), pp. 134. https://doi.org/10.3978/j.issn.2305-5839.2015.05.03

3. Shi Sh., Wang X. H., Guo G., Fan M., Huang M. J., Qian Z. Y. Preparation and characterization of macroporous (D,L-lactic acid) film for tissue engineering scaffold. *International journal of nanomedicine,* 2010, vol. 5, pp. 1049–1055. https://doi.org/10.2147/IJN.S13169

4. Li L., Chen C., Li J., Zhang A., Liu X., Xu B., Gao S., Jin G., Ma Z. Robust and hydrophilic polymeric films with honeycomb pattern and their cell scaffold applications. *Journals of materials chemistry,* 2009, vol. 19, pp. 2789–2796. https://doi.org/10.1039/B820279F

5. Kawano T., Sato M., Yabu H., Shimomura M. Honeycomb-shaped surface topography induces differentiation of human mesenchymal stem cells (hMSCs): uniform porous polymer scaffolds prepared by the breath figure technique. *Biomaterial Sciences,* 2014, vol. 2, pp. 52–56. https://doi.org/10.1039/c3bm60195a

6. Beattie D., Wong K. H., Williams Ch., Poole-Warren L. A., Davis T. P., Barner-Kowollik Ch., Stenzel M. H. Honeycomb-Structured Porous Films from Polypyrrole-Containing Block Copolymers Prepared via RAFT Polymerization as a Scaffold for Cell Growth Danelle. *Biomacromolecules*. 2006, vol. 7, pp. 1072–1082. https://doi.org/10.1021/bm050858m

7. Turnbull G., Clarke J., Picard F., Riches P., Jia L., Han F., Li B., Shu W. 3D bioactive composite scaffolds for bone tissue engineering. *Bioactive Materials,* 2018, vol. 3, pp. 278–314. https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2017.10.001

8. Bonartsev A. P., Bonartseva G. A., Reshetov I. V., Kirpichnikov M. P., Shaitan K. V. Application of polyhydroxyalkanoates in medicine and the biological activity of natural poly(3-hydroxybutyrate). *Acta Naturae,* 2019, vol. 11, no. 41, pp. 4–16. https://doi.org/10.32607/20758251-2019-11-2-4-16

9. Braun H.-G., Meyer E. Microprinting – a new approach to study competitive structure formation on surfaces. *Macromolecular Rapid Communications,* 1999, vol. 20, pp. 325–327. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3927(19990601)20:6<325::AID-MARC325>3.0.CO;2-R

10. François B., Pitois O., François J. Polymer films with a self-organized honeycomb morphology. *Advance Material,* 1995, vol. 7, pp. 1041–1044. https://doi.org/10.1002/adma.19950071217

11. Widawski G., Rawiso M., François B. Self-organized honeycomb morphology of star-polymer polystyrene films. *Nature,* 1994, vol. 369, pp. 387–389. https://doi.org/10.1038/369387a0.

12. Wan L.-Sh., Zhu L.-W., Ou Y., Xu Zh.-K. Multiple interfaces in self-assembled breath figures. *Chemical Communications,* 2014, vol. 50, pp. 4024–4039. https://doi.org/10.1039/c3cc49826c

13. Bonartsev A. P., Zharkova I. I., Yakovlev S. G., Myshkina V. L., Mahina T. K., Voinova V. V., Zernov A. L., Zhuikov V. A., Akoulina E. A., Ivanova E. V., Kuznetsova E. S., Shaitan K. V., Bonartseva G. A. Biosynthesis of poly(3-hydroxybutyrate) copolymers by Azotobacter chroococcum 7B: A precursor feeding strategy. *Preparative Biochemistry and Biotechnology,* 2017, vol. 47, pp. 173–184. https://doi.org/10.1080/10826068.2016.1188317

14. Volkov A. V., Muraev A. A., Zharkova I. I., Voinova V. V., Akoulina E. A., Zhuikov V. A., Khaydapova D. D., Chesnokova D. V., Menshikh K. A., Dudun A. A., Makhina T. K., Bonartseva G. A., Asfarov T. F., Stamboliev I. A., Gazhva Y. V., Ryabova V. M., Zlatev L. H., Ivanov S. Y., Shaitan K. V., Bonartsev A. P. Poly(3-hydroxybutyrate)/hydroxyapatite/alginate scaffolds seeded with mesenchymal stem cells enhance the regeneration of critical-sized bone defect. Materials Science and Engineering: C, *Materials for biological application,* 2020, vol. 114, pp. 110991. https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110991

15. Shadrina V. I., Bashmakov I. A., Gracheva E. A., Agabekov V. E., Kaputskii F. N. Influence of the conditions of formation of nitrocellulose honeycomb-structure films on their morphology. *Russian Journal of Applied Chemistry,* 2010, vol. 83, pp.1318–1323. https://doi.org/10.1134/S1070427210070281

16. Kulikouskaya V., Chyshankou I., Pinchuk S., Vasilevich I., Volotovski I., Agabekov V. Fabrication and characterization of ultrathin spin-coated poly(L-lactic acid) films suitable for cell attachment and curcumin loading. *Biomedical Materials,* 2020, vol. 15, article 065022. https://doi.org/10.1088/1748-605X/aba40a

17. Dong W., Zhou Y., Yan D., Mai Y., He L., Jin C. Honeycomb-Structured Microporous Films Made from Hyperbranched Polymers by the Breath Figure Method. *Langmuir,* 2009, vol. 25, pp. 173–178. https://doi.org/10.1021/la802863m

18. Nagayama G., Zhang D. Intermediate wetting state at nano/microstructured surfaces. *Soft Matter,* 2020, vol. 16, pp. 3514–3521. https://doi.org/10.1039/C9SM02513H

Информация об авторах

Куликовская Виктория Игоревна – канд. хим. наук, доцент, зам. директора. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kulikouskaya@gmail.com

ORCID 0000-0001-6505-3929

Николайчук Виктория Викторовна – магистрант, мл. науч. сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vica10bcn@gmail.com

Чишанков Игнат Геннадьевич – мл. науч. сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: chishankov_ignat@mail.ru

Гилевская Ксения Сергеевна – канд. хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: k_hilevskay@mail.ru

ORCID 0000-0002-3121-0014

Бонарцев Антон Павлович – канд. биол. наук, доцент. Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Ленинские горы, д. 1, стр. 12, 199234, Москва, Российская Федерация). E-mail: ant_bonar@mail.ru

ORCID 0000-0001-5894-9524

Бонарцева Гарина Александровна – канд. биол. наук, вед. науч. сотрудник. ФИЦ Фундаментальные основы биотехнологии РАН (Ленинский проспект, д. 33, стр. 2, 119071, Москва, Российская Федерация). E-mail: bonar@inbi.ras.ru

Акулина Елизавета Александровна – мл. науч. сотрудник. Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Ленинские горы, д. 1, стр. 12, 199234, Москва, Российская Федерация). E-mail: akoulinaliza@gmail.com

ORCID 0000-0002-2560-624X

Демьянова Ирина Валерьевна – мл. науч. сотрудник. Московский государственный университета им. М. В. Ломоносова (Ленинские горы, д. 1, стр. 12, 199234, Москва, Российская Федерация). E-mail: irinydem@yandex.com

ORCID 0000-0002-5208-8775

Воинова Вера Владимировна – канд. биол. наук, ст. науч. сотрудник. Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Ленинские горы, д. 1, стр. 12, 199234, Москва, Российская Федерация). E-mail: veravoinova@mail.ru

ORCID 0000-0002-0253-6461

Information about the authors

Kulikouskaya Viktoryia I. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Deputy Director. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kulikouskaya@gmail.com

ORCID 0000-0001-6505-3929

Nikalaichuk Viktoryia V. – Master student, Junior Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vica10bcn@gmail.com

Chyshankou Ihnat G. – Junior Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chishankov_ignat@mail.ru

Hileuskaya Kseniya S. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Leading Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: k_hilevskay@mail.ru

ORCID 0000-0002-3121-0014

Bonartsev Anton P. – Ph. D. (Biology), Associate Professor. Lomonosov Moscow State University (1, Bld. 12, Leninskie gory, 119071, Moscow, Russian Federation). E-mail: ant_bonar@mail.ru

ORCID 0000-0001-5894-9524

Bonartseva Garina A. – Ph. D. (Biology), Senior Researcher. Research Center of Biotechnology of the Russian Academy of Sciences (33, Bld. 2, Leninsky Ave, 119071, Moscow, Russian Federation). E-mail: bonar@inbi.ras.ru

Akoulina Elizaveta A. – Junior Researcher. Lomonosov Moscow State University (1, Bld. 12, Leninskie gory, 119071, Moscow, Russian Federation). E-mail: akoulinaliza@gmail.com

ORCID 0000-0002-2560-624X

Demianova Irina V. – Junior Researcher. Lomonosov Moscow State University (1, Bld. 12, Leninskie gory, 119071, Moscow, Russian Federation). E-mail: irinydem@yandex.com

ORCID 0000-0002-5208-8775

Voinova Vera V. – Ph. D. (Biology), Senior Researcher. Lomonosov Moscow State University (1, Bld. 12, Leninskie gory, 119071, Moscow Russian Federation). E-mail: veravoinova@mail.ru

ORCID 0000-0002-0253-6461

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 544.344.015.3
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-149-157

Поступила в редакцию 02.03.2022
Received 02.03.2022

М. Д. Парфенова, В. П. Воробьева, В. И. Луцык

Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ, Россия

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА АЛЮМИНИЯ НА ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ИЗОБАРНОЙ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ Al–Sn–Zn

Аннотация. Представлена трехмерная (3D) компьютерная модель изобарной фазовой диаграммы Al–Sn–Zn. Показано, что *T–x–y* диаграмма состоит из 64 поверхностей и 25 фазовых областей. Рассмотрены особенности фазовой диаграммы двойной системы Al–Zn, связанные с распадом твердого раствора алюминия, и их влияние на геометрическое строение поверхностей ликвидуса и солидуса в тройной системе, формируемой этой системой при добавлении олова. Проведен критический анализ опубликованных данных и обсуждаются ошибки в визуализации тех фрагментов *T–x* диаграммы Al–Zn, в которых затрагиваются фазовые области, формируемые с участием новых твердых растворов алюминия, появившихся после распада исходного твердого раствора. Для построения 3D модели использовали литературные данные, а в основу оценки ее качества положены изо- и политермические разрезы из тех же первоисточников.

Ключевые слова: фазовые диаграммы, компьютерное моделирование, бессвинцовые припои, алюминий, олово, цинк

Для цитирования. Парфенова, М. Д. Оценка влияния разложения твердого раствора алюминия на геометрическое строение изобарной фазовой диаграммы Al–Sn–Zn / М. Д. Парфенова, В. П. Воробьева, В. И. Луцык // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 2. – С. 149–157. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-149-157

M. D. Parfenova, V. P. Vorob'eva, V. I. Lutsyk

Institute of Physical Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russia

ASSESSMENT OF EFFECTS OF ALUMINUM SOLID SOLUTION DECOMPOSITION ON GEOMETRIC STRUCTURE OF Al–Sn–Zn ISOBAR PHASE DIAGRAM

Abstract. Three-dimensional (3D) computer model of the Al–Sn–Zn isobaric phase diagram is presented. It is shown that the *T–x–y* diagram consists of 64 surfaces and 25 phase regions. Features of Al–Zn binary system phase diagram related to decomposition of aluminum solid solution and its influence on geometric structure of liquidus and solidus surfaces in the ternary system, formed by this binary system and tin, are considered. Critical analysis of the published data was carried out and errors in visualization of those fragments of the Al–Zn *T–x* diagram, in which phase regions are formed with the participation of new aluminum solid solutions, appeared after the decomposition of the initial solid solution, are discussed. To design this 3D model, literary data were used, and the assessment of its quality is based on isopleths and isothermal sections from the same primary sources.

Keywords: phase diagrams, computer simulation, lead-free solders, aluminum, tin, zinc

For citation. Parfenova M. D., Vorob'eva V. P., Lutsyk V. I. Assessment of effects of aluminum solid solution decomposition on geometric structure of Al–Sn–Zn isobar phase diagram. *Vestsi Natsyyanal`nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series,* 2022, vol. 58, no. 2, pp. 149–157 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-149-157

Введение. Сплавы тройной системы Al–Sn–Zn рассматриваются в качестве альтернативных свинецсодержащим припоям [1–3]. Кроме того, система Al–Zn интересна своей сверхпластичностью, возникающей в результате образования жидкоподобных слоев на границах зернистости [4]. Поскольку алюминий не образует никаких интерметаллидов с цинком, связь между элементами микроструктуры слабая. Тенденция к расслаиванию подтверждается появлением разрыва смешиваемости в гомогенной твердой фазе [5, 6]. Согласно [7], это расслаивание обычно ошибочно интерпретировалось как результат перитектической реакции L+(Al)→β-Al, где твердый раствор β-Al представляет собой метастабильную, богатую цинком фазу (FCC_phase).

© Парфенова М. Д., Воробьева В. П., Луцык В. И., 2022

Цель настоящей работы – дать подробное описание разложения твердого раствора алюминия в бинарной системе с цинком и показать влияние этого разложения на геометрическое строение тройной системы с оловом. А также на основе данных, представленных в [8–12], построить 3D компьютерную модель изобарной фазовой диаграммы Al–Sn–Zn, которая должна корректно описывать взаимодействие в системе, чтобы ее можно было применять на практике.

Методы. В работе [9] описание системы Al–Sn–Zn представлено, кроме образующих ее двойных систем, в виде таблицы нонвариантных реакций, *x–y* проекции ликвидуса, двух изотермических разрезов при 200 и 300 °C, трех политермических разрезов при 1, 3 и 10 ат.% постоянном содержании алюминия (два последних разреза в [9] ошибочно указаны как построенные при фиксированном количестве олова). В работе [11] показан политермический разрез при 3 мас.% алюминия и изотермические разрезы при 300 и 250 °C. В [12] дана схема фазовых реакций, *x–y* проекция ликвидуса, те же два изотермических разреза, что и в [9], а также политермический разрез при 50 ат.% алюминия (рис. 4, *б*).

Все три бинарные системы, формирующие тройную систему Al–Sn–Zn (A–B–C), по ликвидусу являются эвтектическими [8, 9]. Система Al–Sn (A–B) отличается сложной формой солидуса непосредственно вблизи алюминия, и ретроградная линия заметного влияния на геометрическое строение систем как двойных, так и тройной не оказывает. При низких (около 13 °C) температурах в системах Al–Sn (A–B) и Sn–Zn (B–C) проявляется полиморфизм олова.

Основной особенностью бинарной системы Al–Zn (A–C), существенно влияющей на строение и ее тройной системы с оловом тоже, является разложение твердого раствора алюминия в системе с цинком. В одних публикациях оба раствора обозначаются как α и α' [13], в других – как α и β [14]. В работе [3] исходный твердый раствор называют $(Al)_{fcc}$, а образовавшиеся под кривой распада новые – как $(Al)_{fcc1}$ и $(A1)_{fcc2}$. В статье [15] нет обозначений фаз, есть лишь (Al) и (Zn).

Чтобы подчеркнуть разложение твердого раствора алюминия на два новых твердых раствора, в работе [14] показаны дополнительные фазовые области. Для этого двухфазная область первичной кристаллизации алюминия разбивается (штриховой линией) надвое, в одной выделяется один твердый раствор – α, а в другой – второй твердый раствор – β. А область непосредственно твердого раствора алюминия делят на Al-α и β, для чего на *T–x* диаграмме искусственно проводят линию, которая отделяет область β (что само по себе некорректно).

Еще один некорректный вариант *T–x* диаграммы Al–Zn, нарушающий правило фаз, представлен в [16, 17]. По их версии получается, что алюминий распадается не на два, а на три твердых раствора: α, α' и β. Область под кривой распада делится горизонтальной линией (не имеющей физического смысла) на две области: α+α' и α+β. Область первичной кристаллизации алюминия тоже делят на две части: L+α, L+β, подводя снизу под L+α двухфазную область α+β, а под L+β – область гомогенности β, как в [14], и подводят к кривой распада две линии, так что в одной точке (не нонвариантной, не имеющей физического смысла) сходятся пять линий.

В работе [9] применяется система обозначений компонентов и соединений, отражающая их кристаллическую решетку, единое название FCC_A1 используется как для собственно алюминия, так и для обоих его новых твердых растворов, не различая их. Это затрудняет понимание и строения *T–x* диаграммы Al–Zn, и особенностей фазовых превращений, имеющих место в этой системе.

Четкое и ясное представление обо всей фазовой диаграмме, включая ее поверхности, фазовые области, возможные фазовые превращения, можно получить, построив трехмерную (3D) компьютерную модель *T–x–y* диаграммы Al–Sn–Zn [18]. Построение 3D модели фазовой диаграммы обычно проходит через три этапа: доведение схемы фазовых реакций до схемы моно- и нонвариантных состояний, построение прототипа *T–x–y* диаграммы, ее трансформация в модель реальной системы.

В конструируемой 3D модели фазовой диаграммы Al–Sn–Zn исходные металлы Al, Sn, Zn обозначаются соответственно как A, B, C, низкотемпературная полиморфная модификация

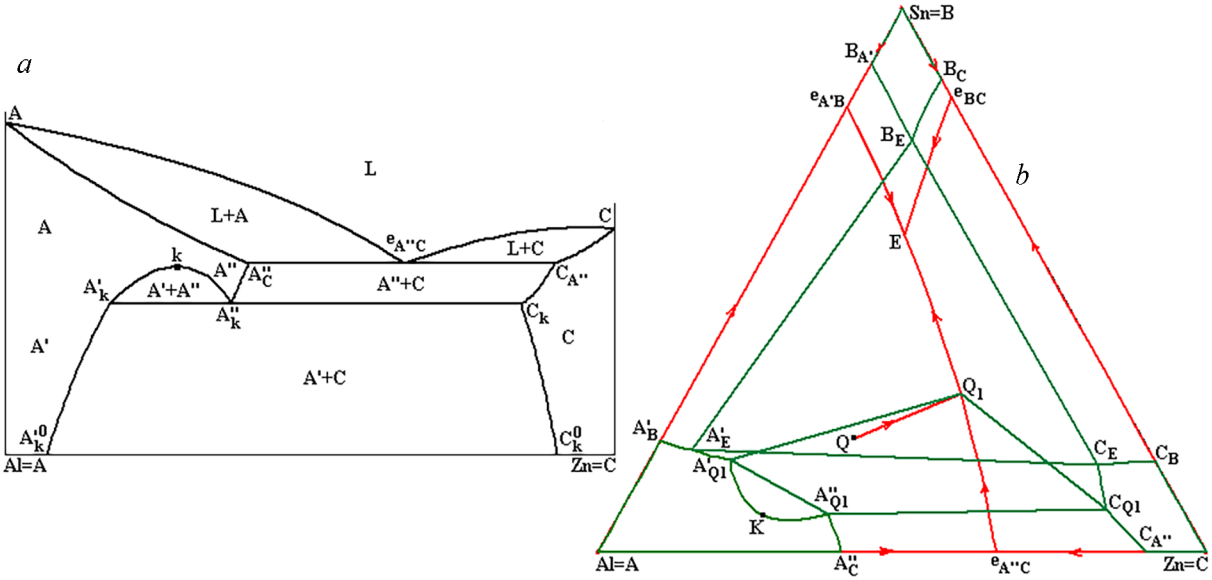


Рис. 1. 3D модель прототипа *T*–*x*–*y* диаграммы Al–Sn–Zn (A–B–C):
T–*x* диаграмма Al–Zn (A–C) (*a*), *x*–*y* проекция ликвидуса, солидуса
и нонвариантных комплексов A'_{Q1}–Q_1–C_{Q1}–A''_{Q1} и A'_E–B_E–C_E, соответствующих реакциям Q_1 и E (*b*)

Fig. 1. 3D model of the Al–Sn–Zn (A–B–C) *T*–*x*–*y* diagram prototype:
Al–Zn (A–C) *T*–*x* diagram (*a*), *x*–*y* projection of liquidus, solidus
and invariant complexes A'_{Q1}–Q_1–C_{Q1}–A''_{Q1} and A'_E–B_E–C_E, according to reactions Q_1 and E (*b*)

Т а б л и ц а 1. **Схема моно- и нонвариантных состояний**

T a b l e 1. **Scheme of uni- and invariant states**

A-B	A-B-C	A-C	B-C
	L+A'→A'' (~350) QQ_1, KA'_{Q1}, KA''_{Q1}	L→A''+C (380.9) $e_{A''C}Q_1$, $A''_CA''_{Q1}$, $C_{A''}C_{Q1}$	
	Q_1 (278): L+A''→A'+C		
L→A'+B (229.2) $e_{A'B}E$, $A'_BA'_E$, $B_{A'}B_E$	L+A'+C Q_1E, $A'_{Q1}A'_E$, $C_{Q1}C_E$	A''→A'+C (277.2) $Q_1A'_k$, $A''_{Q1}A''_k$, $C_{Q1}C_k$	
	E (195.4): L→A'+B+C		L→B+C (198.3) $e_{BC}E$, B_CB_E, C_BC_E
	A'+B+C $A'_EA'_{Q2}$, B_EB_{Q2}, C_EC_{Q2}		
B+A'→B1 (22.8) $B_{Q2}p^B_{A'B1}$, $A'_{Q2}A'_{B1}$, $B1_{Q2}B1_{A'}$	Q_2 (22.3): A'+B→B1+C		B→B1+C (12.7) $B_{Q2}e^B_{B1C}$, $B1_{Q2}B1_C$, $C_{Q2}C_{B1}$
	A'+B1+C $A'_{Q2}A'^0_{Q2}$, $B1_{Q2}B1^0_{Q2}$, $C_{Q2}C^0_{Q2}$		

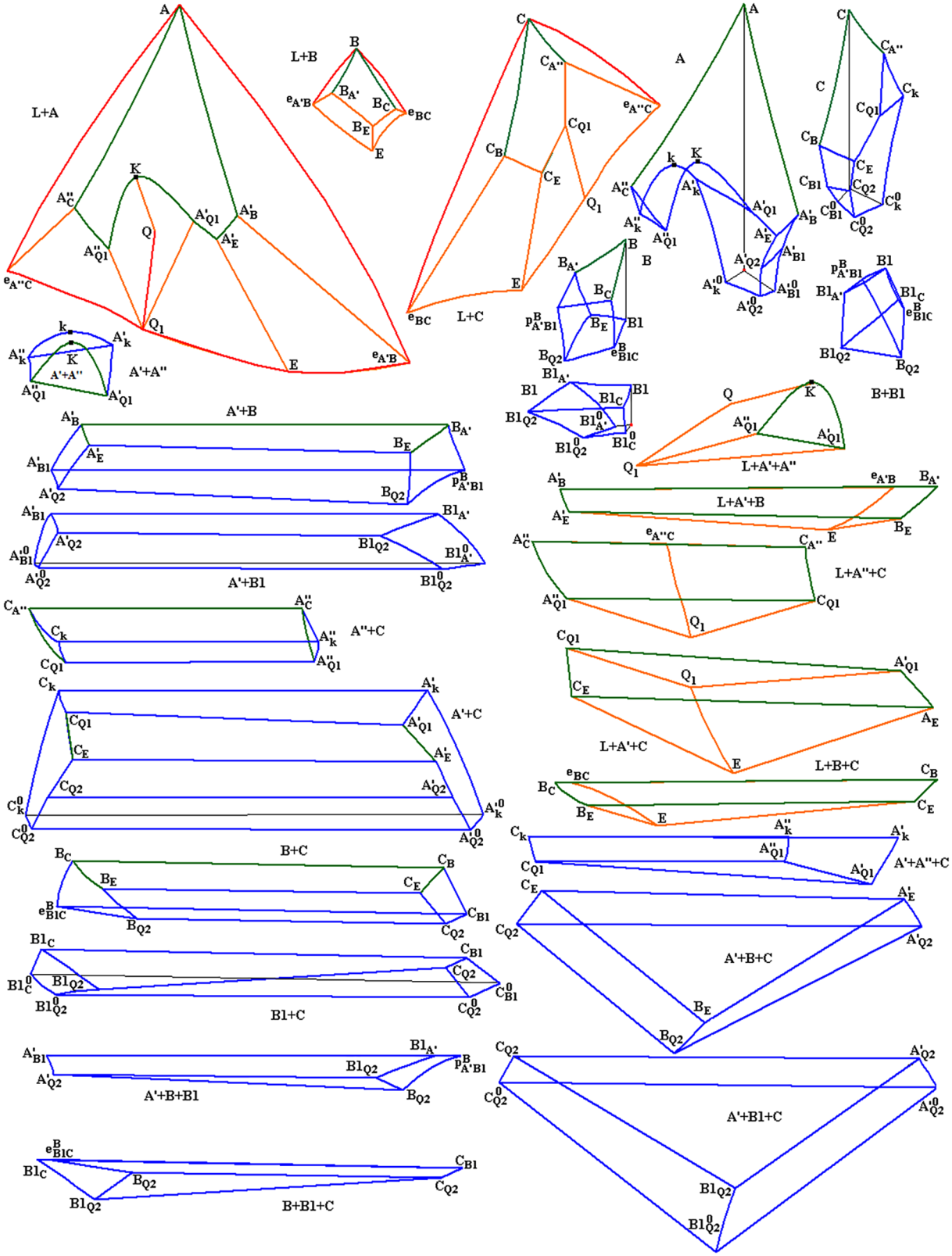


Рис. 2. Фазовые области прототипа *T*–*x*–*y* диаграммы Al–Sn–Zn (A–B–C)

Fig, 2. Phase regions of the Al–Sn–Zn (A–B–C) *T*–*x*–*y* diagram prototype

олова (B) – как B1, а два твердых раствора алюминия (A), на которые он распадается в системе с цинком, как A' и A'' (рис. 1, *a*).

Поскольку все бинарные системы эвтектические, то логично было бы ожидать, что и формируемая ими тройная система тоже эвтектическая. Однако схема фазовых реакций [12] и рисунки проекции ликвидуса [9, 12] показывают, что на ликвидусе тройной системы имеют место не одно, а два нонвариантных превращения. Из составляемой при этом схемы моно- и нонвариантных состояний (табл. 1) видно, что переход от одного твердого раствора алюминия (A'') к другому (A') – квазиперитектического типа (Q_1: L+A''→ A'+C), в котором участвуют, как и в двойной системе Al–Zn (A–C), расплав L, а в тройной системе еще и цинк (C). Этому переходу предшествует аналогичный моновариантный переход вдоль линии QQ_1 – складки на поверхности ликвидуса Al (рис. 1, *b*). На поверхности солидуса складке соответствует линия $A'_{Q1}KA''_{Q1}$, две части которой – $A'_{Q1}K$ и KA''_{Q1} – вместе со складкой QQ_1 являются направляющими линейчатых поверхностей – границ трехфазной области L+A'+A''. Точка K сопряжена с Q и имеет одинаковую с ней температуру.

Граничная у поверхности ликвидуса Zn (C) линия, следующая из двойной эвтектики $e_{A''C}$ в тройную эвтектику E, прерывается точкой Q_1, так что на участке $e_{A''C}Q_1$ идет эвтектическая реакция L→ A''+C, а на участке Q_1E – эвтектическая реакция с другим твердым раствором алюминия: L→ A'+C.

Кроме этого, в бинарной системе Al–Zn (A–C) в области твердого раствора после завершения эвтектической кристаллизации происходит при 277,2 °C эвтектоидная реакция A''→ A'+C между двумя твердыми растворами алюминия и в присутствии цинка [9] (рис. 1, *a*).

Таким образом, *T–x–y* диаграмма имеет три поверхности ликвидуса, в том числе одну со складкой QQ_1. Им соответствуют три поверхности солидуса, включая одну с дугой $A'_{Q1}KA''_{Q1}$, сопряженной с этой складкой. С каждой из пяти моновариантных линий на ликвидусе – $e_{A'B}E$, $e_{BC}E$, Q_1E, $e_{A''C}Q_1$, QQ_1 – связана своя пара линий на солидусе, так что образованные ими триады формируют пятнадцать линейчатых поверхностей – границ пяти трехфазных областей L+A'+B, L+B+C, L+A'+C, L+A''+C, L+A'+A''.

В субсолидусе происходит нонвариантный полиморфный переход между двумя модификациями олова (B), который, судя по соотношениям температур предшествующих ему (E при 195,4 °C и B+A'→ B1 при 22,8 °C) и последующей (B→ B1+C при 12,7 °C) фазовых реакций, квазиперитектоидного типа – Q_2: A'+B→ B1+C (табл. 1). Он завершает кристаллизацию в системе.

Разложение твердого раствора алюминия на два твердых раствора A' и A'' в системе Al–Zn происходит в двухфазной области $A'_kkA''_k$ (рис. 2). Сопряжение линий соответственно $A'_kA'_{Q1}$, kK, $A''_kA''_{Q1}$ задает поверхность сольвуса, ограничивающую область A'+A'' распада твердого раствора алюминия, а также трехфазную область A'+A''+C с линейчатыми границами, заданными линиями $A'_kA'_{Q1}$, $A''_kA''_{Q1}$, C_kC_{Q1}. Таким образом, в субсолидусе тройной системы формируются пять трехфазных областей. Кроме уже упомянутой области A'+A'', в состав *T–x–y* диаграммы входят двухфазные области A'+B, A'+B1, A'+C, A''+C, а также B+B1, B+C, B+B1.

Итак, *T–x–y* диаграмма Al–Sn–Zn состоит из 64 поверхностей и 25 фазовых областей, из них три поверхности ликвидуса и три солидуса, две поверхности трансуса и 14 сольвуса относятся к нелинейчатым поверхностям; кроме них на диаграмме присутствуют 30 линейчатых поверхностей, а каждая из трех плоскостей – комплексов, соответствующих нонвариантным реакциям Q_1, E, Q_2, разбивается на 4 симплекса. Среди фазовых областей 4 однофазных (A, B, C, B1), 3 двухфазных с расплавом (L+A, L+B, L+C) и 8 двухфазных в субсолидусе (A'+A'', A'+B, A'+C, A''+C, B+B1, B+C, A'+B1, B1+C), 5 трехфазных с расплавом (L+A'+A'', L+A'+B, L+A'+C, L+A''+C, L+B+C) и 5 без расплава (A'+B+C, A'+A''+C, A'+B+B1, A'+B1+C, B+B1+C) (рис. 2).

Построенный первоначально прототип 3D модели фазовой диаграммы позволяет понять геометрическое строение и объяснить происходящие в ней при кристаллизации фазовые превращения. Следующий этап – перевод прототипа в пространственную модель фазовой диаграммы реальной системы. Для этого нужно всего лишь изменить координаты (состав и температуру)

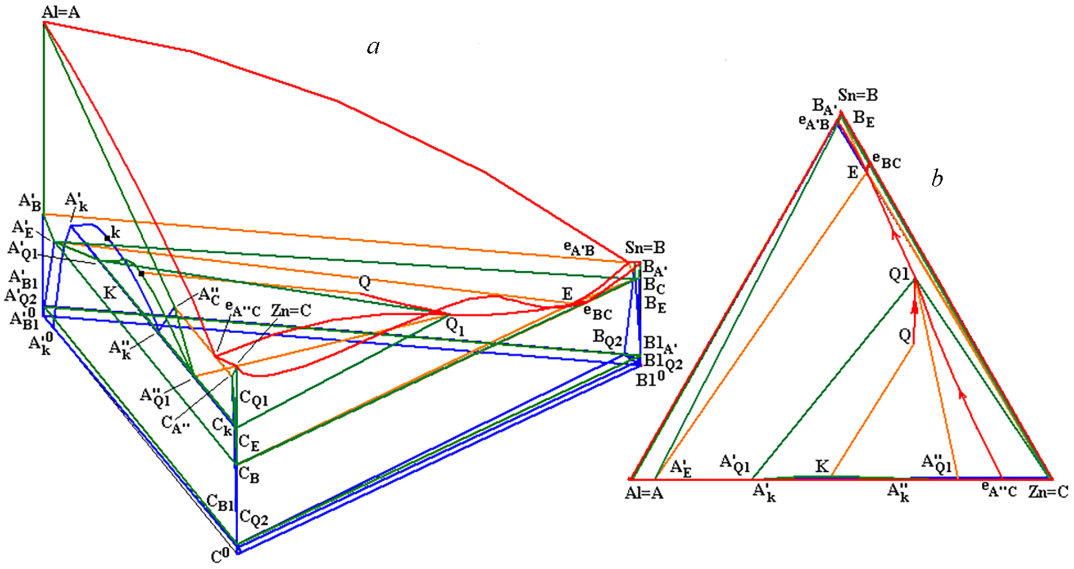


Рис. 3. 3D компьютерная модель *T*–*x*–*y* диаграммы Al–Sn–Zn (A–B–C) (*a*) и ее *x*–*y* проекция (*b*)

Fig. 3. 3D model of the Al–Sn–Zn *T*–*x*–*y* diagram (*a*) and its *x*–*y* projection (*b*)

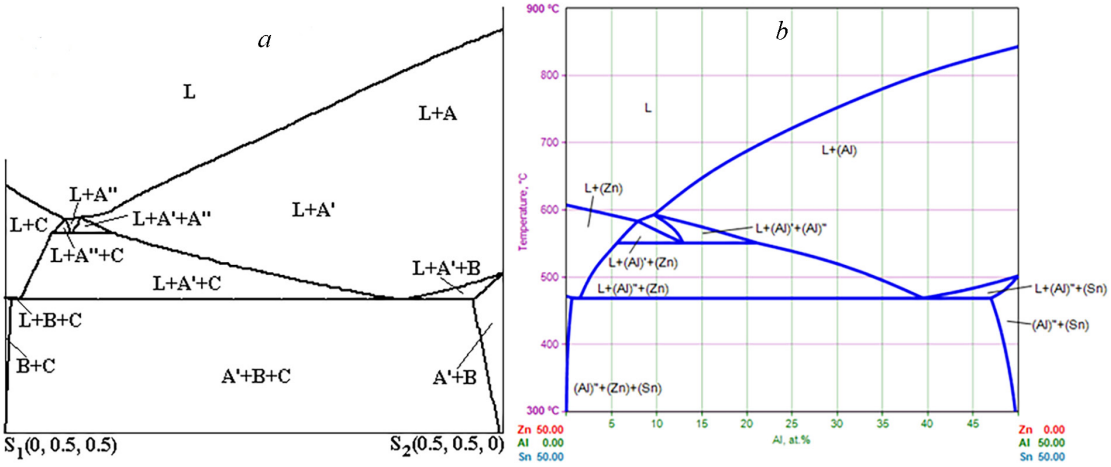


Рис. 4. Политермический разрез $z_{2(Sn)}$ = 0,5: 3D модели (*a*), [12] (*b*)

Fig. 4. Isopleth $z_{2(Sn)}$ = 0.5: 3D model (*a*), [12] (*b*)

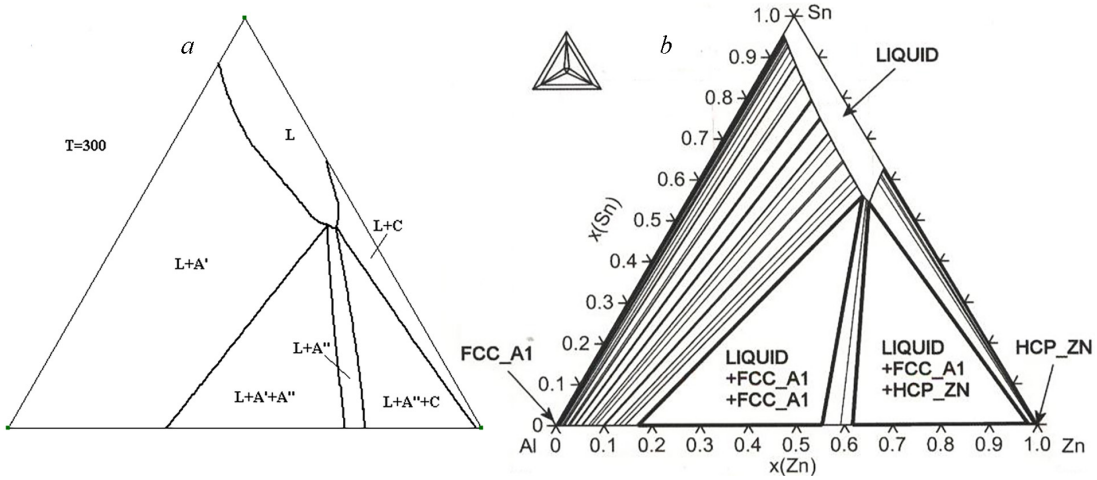


Рис. 5. Изотермический разрез 300 °C: 3D модели (*a*), [9] (*b*)

Fig. 5. Isothermal section at 300 °C: 3D model (*a*), [9] (*b*)

базовых точек и скорректировать кривизну линий и поверхностей (рис. 3). Для оценки ее адекватности можно провести сравнение с опубликованными разрезами, полученными либо экспериментально, либо из термодинамических расчетов [9, 11, 12].

Кроме того, что 3D модель удовлетворительно воспроизводит разрезы (рис. 4), на них различаются фазовые области с одним, вторым или обоими твердыми растворами, на которые распадается алюминий (рис. 5, *a*), они не нивелируются записью FCC_A1, как в [9] (рис. 5, *b*).

Результаты и их обсуждение. Распад твердого раствора алюминия в системе с цинком приводит к образованию складки на поверхности начала первичной кристаллизации алюминия в системе Al–Sn–Zn и выреза на сопряженной с ней поверхности солидуса. Складка и вырез образуют три линейчатые поверхности, в границах которых заключена трехфазная область L+A'+A" сосуществования жидкости с двумя твердыми растворами алюминия. С помощью 3D модели фазовой диаграммы показана четкая дифференциация других фазовых областей по принципу участия в них одного или другого твердого раствора алюминия. Учитывается также полиморфный переход между двумя модификациями олова. В итоге построена 3D компьютерная модель *T–x–y* диаграммы Al–Sn–Zn, которую формируют 64 поверхности и 25 фазовых областей.

Заключение. При изучении физических свойств расплавов системы Al–Sn–Zn (плотности – гамма-адсорбционным методом, электросопротивления – бесконтактным методом во вращающемся магнитном поле, магнитной восприимчивости – по методу Фарадея) была обнаружена аномалия, позволяющая предположить образование высокоплавкого тройного интерметаллического соединения с неустановленной стехиометрией [1].

В аналогичной тройной системе с хромом [19, 20] наличие такого тройного соединения (со стехиометрической формулой $Cr_{22}Zn_{72}Sn_{24}$) [19] не помешало авторам [20] построить *T–x–y* диаграмму системы без этого соединения, руководствуясь выполненными ими экспериментальными исследованиями и термодинамическими расчетами. Нет сомнения, что 3D компьютерная модель фазовой диаграммы Al–Sn–Zn может быть перенастроена на такой вариант, в котором существует тройное соединение, образуемое алюминием, цинком и оловом (если, конечно, это будет доказано). В данном случае наличие такой компьютерной модели позволит оптимизировать исследование нового варианта фазовой диаграммы тройной системы с образованием тройного соединения.

Многочисленные вертикальные и горизонтальные разрезы фазовой диаграммы Al–Sn–Zn, приводимые в [2, 3], целесообразно валидировать или же подвергнуть дополнительному экспериментальному исследованию и термодинамическому расчету. В дальнейшем потребуются пространственные модели для фазовых диаграмм керметных систем, таких, как, например, Al–Sn–Zn–Al_2O_3 [21, 22], характеризуемых высокими трибологическими свойствами и используемых в качестве анодных покрытий для антикоррозионной защиты стали.

Благодарности. Исследование выполнено в соответствии с госзаданием Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (проект № 0270-2021-0002).

Acknowledgements. This work has been performed under the program of fundamental research of SB RAS (project 0270-2021-0002).

Список использованных источников

1. Some Physical Properties of Al-Sn-Zn Melts / V. Sidorov [et al.] // EPJ Web of Conferences. – 2011. – Vol. 15. – P. 01022. https://doi.org/10.1051/epjconf/20111501022

2. Drapala, J. Contribution to Aluminum – Tin – Zinc Ternary System / J. Drapala, G. Kostiukova, M. Losertova IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 266. – P. 012002. https://doi.org/10.1088/1757-899X/266/1/012002

3. Cheng, T. Thermodynamic Re-Assessment of the Al-Sn-Zn Ternary System / T. Cheng, L.-J. Zhang // Journal of Mining and Metallurgy. Section B Metallurgy. – 2019. – Vol. 55, N 3. – P. 439–449. https://doi.org/10.2298/JMMB190320036C

4. Thermal Evolution and Grain Boundary Phase Transformations in Severely Deformed Nanograined Al–Zn Alloys / B. Straumal [et al.] //Acta Materialia. – 2008. – Vol. 56, N 20. – P. 6123–6131. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.08.021

5. Binary Alloy Phase Diagrams / Ed. T. B. Massalski. – 2nd edition. – ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1996.

6. Dai, L. L. Thermodynamic Calculation on the Miscibility Gap of FCC-Al Based Solid Solution in the Al–Zn–Cu system // L. L. Dai, H. X. Li, Y. P. // Ren Journal of Alloys & Compounds. – 2009. – Vol. 478, N 1. – P. 144–146. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.076

7. Wasiur-Rahman, S. A Thermodynamic Description of the Al–Ca–Zn Ternary System / S. Wasiur-Rahman, M. Medraj // CALPHAD. – 2009. – Vol. 33, N 3. – P. 584–598. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2009.06.001

8. COST 531. Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Soldering / A. Dinsdale [et al.], European Science Foundation. – Brno, Czech Republic: Vydavatelstvi Knihar, 2008. – Vol. 1. – 289 p.

9. COST MP0602. Handbook of High-Temperature Lead-Free Solders: Atlas of Phase Diagrams / A. Dinsdale, A. Kroupa, A. Watson [et al.]. – 2012. – Vol. 1. – 218 p.

10. COST Action MP0602. Handbook of High-Temperature Lead-Free Solders: Materials Properties / ed. A. Watson. – 2012. – Vol. 2. – 145 p.

11. COST Action MP0602. Handbook of High-Temperature Lead-Free Solders: Group Project Reports / ed. A. Kroupa. – 2012. – Vol. 3. – 301 p.

12. Al–Sn–Zn Ternary Phase Diagram Evaluation [Electronic Resource] / M. Hubert-Protopopescu, H. Hubert. – Mode of access: http://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_10_012733_01#Fig2

13. Temperature and Dwell Time Effect on Hardness of Al-base Alloys / F. A. El-Salam [et al.] // Journal of Materials Science. – 2007. – Vol. 42. – P. 3661–3669. https://doi.org/10.1007/s10853-006-1343-6

14. Transient Liquid Phase Bonding of Semi-Solid Netal 7075 Aluminum Alloy using ZA27 Zinc Alloy / C. Meengam [et al.] // Metals. – 2018. – Vol. 8, N 637. – P. 1–13. https://doi.org/10.3390/met8080637

15. Phase Transition Temperature of Sn-Zn-Al System and their Comparison with Calculated Phase Diagrams / B. Smetana [et al.] // Journal of Thermal Analysis & Calorimetry. – 2012. – Vol. 110, N 1. – P. 369–378. https://doi.org/10.1007/s10973-012-2318-2

16. Effect of Chemical Composition and Grain Size on RT Superplasticity of Zn-Al Alloys Processed by ECAP / M. Demirtas [et al.] // Letters on Materials. – 2015. – Vol. 5, N 3. – P. 328–334. https://doi.org/1022226/2410-3535-2015-3-328-334

17. Zhu, Y. H. General Rule of Phase Decomposition in Zn-Al based Alloys (II) – On Effects of External Stresses on Phase Transformation / Y. H. Zhu // Materials Transactions/ – 2004. – Vol. 45, N 11. – P. 3083–3097. https://doi.org/102320/matertrans.45.3083

18. Парфенова, М. Д. 3D компьютерная модель *T–x–y* диаграммы Ag–Cu–Ni: Верификация разрезов в Атласе фазовых диаграмм для бессвинцовых припоев / М. Д. Парфенова, В. П. Воробьева, В. И. Луцык // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2021. – Т. 57, № 1. – С. 15–24. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-15-24

19. Xie, W. Packing of Russian Doll Clusters to Form a Nanometer-Scale CsCl-Type Compound in a Cr-Zn-Sn Complex Metallic Alloy / W. Xie, R. J. Cava, G. J. Miller // Journal of Materials Chemistry C. – 2017. – Vol. 5, N 29. – P. 7215–7221. https://doi.org/10.1039/C7TC01967J

20. Experimental Investigation and Thermodynamic Description of the Cr-Sn-Zn Ternary System / J. Hu [et al.] // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2020. – Vol. 69. – P. 101758. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.101758

21. Corrosion Behavior of an Al–Sn–Zn Alloy: Effects of Solidification Microstructure Characteristics / A. Barros [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2021. – Vol. 12. – P. 257–263. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.02.081

22. Tribolical Study of Cermet Coatings Al–Sn–Zn–Al_2O_3 for Friction Couples / D. A. Gerashchenkov [et al.] // Journal of Friction and Wear. – 2018. – Vol. 39, N 6. – P. 522–527. https://doi.org/10.3103/S106836661806003X

References

1. Sidorov V., Drapala J., Uporov S., Sabirzyanov A., Popel P., Kurochkin A., Grushevskij K. Some Physical Properties of Al-Sn-Zn Melts. *EPJ Web of Conferences*, 2011, vol. 15, 01022. https://doi.org/10.1051/epjconf/20111501022

2. Drapala J., Kostiukova G., Losertova M. Contribution to the aluminum–tin–zinc ternary system. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2017, vol. 266, 012002. https://doi.org/10.1088/1757-899X/266/1/012002

3. Cheng T., Zhang L.-J. Thermodynamic Re-Assessment of the Al–Sn–Zn Ternary System. *Journal of Mining and Metallurgy. Section B Metallurgy*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 439–449. https://doi.org/10.2298/JMMB190320036C

4. Straumal B., Valiev R., Kogtenkova O., Zieba P., Czeppe T., Bielanska E., Faryna M. Thermal Evolution and Grain Boundary Phase Transformations in Severely Deformed Nanograined Al–Zn Alloys. *Acta Materialia*, 2008, vol. 56, no. 20, pp. 6123–6131. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.08.021

5. Massalski T. B. (Ed.). *Binary Alloy Phase Diagrams.* 2nd ed. ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1996.

6. Dai L. L., Li H. X., Ren Y. P. Thermodynamic Calculation on the Miscibility Gap of FCC-Al Based Solid Solution in the Al–Zn–Cu system. *Journal of Alloys & Compounds*, 2009, vol. 478, no. 1, pp. 144–146. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.076

7. Wasiur-Rahman S., Medraj M. *A* Thermodynamic Description of the Al–Ca–Zn Ternary System. *Calphad*, 2009, vol. 33, no. 3, pp. 584–598. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2009.06.001

8. Dinsdale A., Watson A., Kroupa A., Vrest'al J., Zemanova A., Vi'zdal J. *Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Soldering. COST 531. Vol. 1.* Brno, Czech Republic: Vydavatelstvi KNIHAR, 2008. 289 p.

9. Dinsdale, A. Kroupa, A. Watson [et al.]. *COST MP0602. Handbook of High-Temperature Lead-Free Solders: Atlas of Phase Diagrams. Vol. 1.* 2012. 218 p.

10. Watson A. (ed.). *COST Action MP0602. Handbook of High-Temperature Lead-Free Solders: Materials Properties. Vol. 2*. 2012. 145 p.

11. Kroupa A. (ed.). *COST Action MP0602. Handbook of High-Temperature Lead-Free Solders: Group Project Reports. Vol. 3*. 2012. 301 p.

12. Hubert-Protopopescu M., Hubert H. *Al–Sn–Zn Ternary Phase Diagram Evaluation*. Available at: http://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_10_012733_01#Fig2

13. El-Salam F. A., Wahab L. A., Nada R. H., Zahran H. Y. Temperature and Dwell Time Effect on Hardness of Al-base Alloys. *Journal of Materials Science*, 2007, vol. 42, pp. 3661–3669. https://doi.org/10.1007/s10853-006-1343-6

14. Meengam C., Dunyakul Y., Maunkhau D., Chinarong S. Transient Liquid Phase Bonding of Semi-Solid Netal 7075 Aluminum Alloy using ZA27 Zinc Alloy. *Metals*, 2018, vol. 8, no. 637, pp. 1–13. https://doi.org/10.3390/met8080637

15. Smetana B., Zla S., Kroupa A., Zaludova M., Drapala J., Burkovic R., Petlak D. Phase Transition Temperature of Sn–Zn–Al System and their Comparison with Calculated Phase Diagrams. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2012, vol. 110, no. 1, pp. 369–378. https://doi.org/10.1007/s10973-012-2318-2

16. Demirtas M., Pursek G., Yanar H., Zhang Z. J., Zhang Z. F. Effect of Chemical Composition and Grain Size on RT Superplasticity of Zn-Al Alloys Processed by ECAP. *Letters on Materials*, 2015, vol. 5, no. 3, pp. 328–334. https://doi.org/1022226/2410-3535-2015-3-328-334

17. Zhu Y. H. General Rule of Phase Decomposition in Zn–Al based Alloys (II) – On Effects of External Stresses on Phase Transformation. *Materials Transactions*, 2004, vol. 45, no. 11, pp. 3083-3097. https://doi.org/102320/matertrans.45.3083

18. Parfenova M. D., Vorob'eva V. P., Lutsyk V. I. *3D* Computer Model of the Ag–Cu–Ni T–x–y Diagram: Verification of Sections in the Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Soldering. *Vestsi Natsyyanal`nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical Series,* 2021, vol. 57, no. 1, pp. 15–24. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-15-24

19. Xie W., Cava R. J., Miller G. J. Packing of Russian Doll Clusters to Form a Nanometer-Scale CsCl-Type Compound in a Cr-Zn-Sn Complex Metallic Alloy. *Journal of Materials Chemistry C,* 2017, vol. 5, no. 29, pp. 7215–7221. https://doi.org/10.1039/C7TC01967J

20. Hu J., Yin F., Wang X., Ouyang X. Experimental Investigation and Thermodynamic Description of the Cr-Sn-Zn Ternary System. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2020, vol. 69, 101758. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.101758

21. Barros A., Cruz C., Garcia A., Cheung N. Corrosion Behavior of an Al–Sn–Zn Alloy: Effects of Solidification Microstructure Characteristics. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, vol. 12, pp. 257–263. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.02.081

22. Gerashchenkov D. A., Sobolev M. Y., Markov M. A., Gerashchenkova E. Y., Bykova A. D., Krasikov A. V., Makarov A. M. Tribolical Study of Cermet Coatings Al–Sn–Zn–Al_2O_3 for Friction Couples. *Journal of Friction and Wear*, 2018, vol. 39, no. 6, pp. 522–527. https://doi.org/10.3103/S106836661806003X

Информация об авторах

Парфенова Мария Дмитриевна – аспирант. Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ул. Сахьяновой 6, Улан-Удэ, Республика Бурятия, Российская Федерация). E-mail: krygentul@gmail.com

Воробьева Вера Павловна – д-р физ.-мат. наук, доцент, вед. науч. сотрудник. Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ул. Сахьяновой 6, Улан-Удэ, Республика Бурятия, Российская Федерация). E-mail: vvorobjeva@mail.ru

Луцык Василий Иванович – д-р хим. наук, профессор, зав. сектором компьютерного конструирования материалов. Институт физического материаловедения Сибир-ского отделения Российской академии наук (ул. Сахьяновой 6, Улан-Удэ, Республика Бурятия, Российская Федерация). E-mail: vluts@ipms.bscnet.ru

Information about the authors

Parfenova Maria D. – Ph. D. student. Institute of Physical Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (6, Sakhyanova Str., Ulan-Ude, Republic of Buryatia, Russian Federation). E-mail: krygentul@gmail.com

Vorob'eva Vera P. – D. Sc. (Physics-Mathematics), Associate Professor, Leading Researcher. Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (6, Sakhyanova Str., Ulan-Ude, Republic of Buryatia, Russian Federation). E-mail: vvorobjeva@mail.ru

Lutsyk Vasily I. – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Computer-aided Materials Design Sector. Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (6, Sakhyanova Str., Ulan-Ude, Republic of Buryatia, Russian Federation). E-mail: vluts@ipms.bscnet.ru

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

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ
INORGANIC CHEMISTRY

УДК 546.41:539.4
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-158-168

Поступила в редакцию 22.03.2022
Received 22.03.2022

В. К. Крутько[1], Л. Ю. Маслова[1], О. Н. Мусская[1], Т. В. Сафронова[2], Н. Л. Будейко[1], А. И. Кулак[1]

[1]*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*
[2]*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

БИОАКТИВНАЯ КАЛЬЦИЙФОСФАТНАЯ ПЕНОКЕРАМИКА, МОДИФИЦИРОВАННАЯ БИОМИМЕТИЧЕСКИМ АПАТИТОМ

Аннотация. Кальцийфосфатную пенокерамику получали в процессе отжига при 1200 °С пенополиуретановых матриц пористостью 65–70 % с использованием суспензий на основе смеси синтетического гидроксиапатита, термообработанного при 800 °С, и монокальцийфосфата моногидрата в среде 0,8 %-ного поливинилового спирта. Открытопористая кальцийфосфатная пенокерамика имела пористость 53–60 % и состояла из β-трикальцийфосфата, β-пирофосфата кальция, α-трикальцийфосфата и биомиметического апатита. Модифицирование кальцийфосфатной пенокерамики в модельных средах SBF (Simulated Body Fluid) различного состава (стандартная, не содержащая HCO_3^-, концентрированная в 5 раз) приводило к формированию биомиметического апатита, включающего аморфный фосфат кальция $Ca_9(PO_4)_6$ и апатитный трикальцийфосфат $Ca_9(HPO_4)(PO_4)_5OH$. Биомиметический апатит при 800 °С кристаллизовался в β-трикальцийфосфат. В концентрированном в 5 раз SBF за 3–5 сут при 37 °С формировалось в 6–10 раз больше биомиметического апатита по сравнению с SBF стандартной концентрации, что позволило повысить биоактивность и статическую прочность кальцийфосфатной пенокерамики в 2,5 раза.

Ключевые слова: кальцийфосфатная пенокерамика, трикальцийфосфат, пирофосфат кальция, гидроксиапатит, Simulated Body Fluid (SBF), биомиметический апатит

Для цитирования: Биоактивная кальцийфосфатная пенокерамика, модифицированная биомиметическим апатитом / В. К. Крутько [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 2. – С. 158–168. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-158-168

V. K. Krut'ko[1], L. Yu. Maslova[1], O. N. Musskaya[1], T. V. Safronova[2], N. L. Budeiko[1], A. I. Kulak[1]

[1]*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*
[2]*M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

BIOACTIVE CALCIUM PHOSPHATE FOAM CERAMICS MODIFIED BY BIOMIMETIC APATITE

Abstract. By combining the method of replication of polyurethane foam matrices at 1200 °C and modification in model SBF (Simulated Body Fluid) solutions of various compositions, open-pore calcium phosphate foam ceramics with a porosity of 53–60 % was obtained. The architecture and morphology of the calcium phosphate foam ceramics surface was formed by using polyurethane foam matrices («Granufoam», «STR») with different porosity and quantity of open pores. Modification of the calcium phosphate foam ceramics in SBF solutions of various compositions leads to a slight decrease in porosity to 3 %, which indicates the formation of an ultrathin apatite layer. The calcium phosphate-modified foam ceramics consisted of β-tricalcium phosphate, β-calcium pyrophosphate, α-tricalcium phosphate, and biomimetic apatite. In the standard SBF solution, the formation of apatite on calcium phosphate foam ceramics occurs slowly (14–56 days) and the strength increases by a factor of 2 as compared to the initial one. Soaking of calcium phosphate foam ceramics in SBF without HCO_3^- leads to the formation of biomimetic apatite with inclusions of calcium chloride dihydrophosphate in spherulites. Modification in a 5-fold concentrated SBF solution for 3–5 days at 37 °C makes it possible to form 6–10 times more biomimetic apatite compared to standard SBF with a 2.5-fold increase in static strength to 0.05 MPa. It has been established that at 800 °C biomimetic apatite crystallizes into β- tricalcium phosphate.

Keywords: calcium phosphate foam ceramics, tricalcium phosphate, calcium pyrophosphate, hydroxyapatite, Simulated Body Fluid (SBF), biomimetic apatite

For citation: Krut'ko V. K., Maslova L. Yu., Musskaya O. N., Safronova T. V., Budeiko N. L., Kulak A. I. Bioactive calcium phosphate foam ceramics modified by biomimetic apatite. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2022, vol. 58, no. 2, pp. 158–168 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-158-168

Введение. Биокерамика на основе кальцийфосфатов (КФ) представляет значительный интерес в ортопедической клинике для использования в качестве заменителей костных трансплантатов [1]. Известно, что физико-химические свойства КФ каркасов влияют на их функциональность, поэтому открытопористая структура является основной предпосылкой для остеоиндуктивности и остеокондуктивности КФ биокерамики. Макропоры (> 100 нм) облегчают врастание новообразованных костей и кровеносных сосудов, а микропоры (0,1–2 нм) благоприятны для пролиферации и роста клеток [2]. Известны различные методы изготовления пористых каркасов, включающие аддитивные технологии, вспенивание, литье замораживанием и др. [3, 4]. Метод репликации полимерных матриц является перспективным, поскольку позволяет формировать определенную геометрию пор и тонкие межпоровые соединения, напоминающие иерархическую структуру трабекулярной кости, обеспечивающие транспорт и стимулирование роста новообразованной костной ткани внутрь биоматериала. Наноразмерный гидроксиапатит (ГА) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ за счет структурного и составного сходства с неорганической компонентой нативной кости является основным материалом, используемым для регенерации поврежденной кости [5]. Авторы работ [6, 7] показали, что ГА обладает превосходной биоактивностью и способностью интегрироваться с костной тканью. Y. Cai с соавторами [8] обнаружил, что ГА регулирует экспрессию гена коллагена I типа и способствует остеобластному дифференцированию мезенхимальных стволовых клеток костного мозга, кроме того, ГА стимулирует остеогенез в травмированных твердых тканях.

Метод прямой реплики пенополиуретановых (ППУ) матриц позволяет получать высокопористый биоматериал со сверхтонкой архитектурой и заданной геометрией пор, приближенной к структуре губчатого компонента кости. Помимо структуры, одним из условий, обусловливающих биоактивность и степень резорбции КФ материала, является фазовый состав, степень кристалличности и относительное содержание КФ фаз. Изменение соотношения между стабильными и резорбирумыми КФ компонентами позволяет регулировать биологические и физико-химические свойства биоматериала [7, 9]. Для костной пластики используют коммерческие КФ керамики (adboneBCP, OrthoCer HA TCP и др.) в основном двухфазные [10], состоящие из ГА и β-трикальцийфосфата (ТКФ) $Ca_3(PO_4)_2$. Хрупкость КФ керамики компенсируют за счет снижения пористости либо введения упрочняющих добавок [11, 12], а биологическую активность повышают путем предварительного культивирования на КФ матриксах стволовых клеток либо насыщения биомолекулами, факторами роста, лекарственными препаратами [13–15].

Способность материала образовывать апатитовый слой на поверхности является одним из важнейших требований к синтетическим биоматериалам, предназначенным для замещения дефектов костей живых организмов. В 1973 г. С. Ф. Гульберт с соавторами [16] предложили концепцию «биологической фиксации», обусловливающую прикрепление костных имплантатов за счет непосредственного роста кости на их поверхности. Способность имплантатов инициировать формирование апатитового слоя в условиях *in vitro* интерпретируют как «биоактивность». Для оценки апатитообразующей способности или биоактивности КФ биоматериалов *in vitro* используют модельные растворы [17, 18] L. L. Hench и Simulated Body Fluid (SBF), близкие по составу к плазме крови с физиологическим значением pH 7,3–7,4, в которых выдерживают материал для формирования апатита.

Цель исследования – получение биомиметической КФ пенокерамики с открытопористой структурой, аналогичной трабекулярной кости, и биоактивной наноструктурированной апатитовой поверхностью, сформированной при комбинировании метода репликации ППУ матриц при 1200 °С и модифицирования в модельных растворах SBF различного состава.

Экспериментальная часть. Пенокерамику получали прямой репликой ППУ матриц марки «Granufoam» (10 пор на см, Китай) и «STR» (12 пор на см, Китай) [19]. Концентрированную пропитывающую суспензию получали на основе смеси порошков синтетического ГА [20], полученного в результате жидкофазного взаимодействия хлорида кальция и дигидрофосфата аммония при pH 10–11 и термообработанного при 800 °С, с размером частиц ≤ 63 мкм и монокальцийфосфата моногидрата (МКФМ) $Ca(H_2PO_4)_2{\cdot}H_2O$ («Вектон» ГОСТ 10091-75, Россия) в среде

0,8 %-ного поливинилового спирта (ПВС) с M_r = 72000 (AppliChem, Германия) при соотношении сухих компонентов ГА : МКФМ = 76 : 24 (мас.%).

Модельный раствор SBF стандартного состава (SBF) с pH 7,33 получали по известной методике [21, 22]; бескарбонатный SBF (SBF без HCO_3^-) с pH 7,29 также получали по стандартной методике, исключив из состава $NaHCO_3$; концентрированный в 5 раз раствор SBF (SBF×5) с pH 7,28 получали путем увеличения концентрации ионов стандартного раствора SBF в 5 раз. Образцы КФ пенокерамики погружали в раствор SBF в пластиковой закрытой посуде и выдерживали в течение 7–56 сут при температуре 20 °C (для SBF и SBF без HCO_3^-) с заменой SBF каждые 7 сут, и в течение 1–15 сут при 37 °C (для SBF× 5) без замены SBF. Модифицированные образцы КФ пенокерамики высушивали при 60 °C после SBF и SBF без HCO_3^- и при 37 °C после SBF×5.

Пористость ППУ матриц и КФ пенокерамики определяли по известной методике [23]; статическую прочность КФ пенокерамики измеряли на аппарате ИПГ-1 при нагрузке 100 Н (соответствует 7,6 МПа). Морфологию поверхности образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе LEO 1420 (Carl Zeiss, Германия), на поверхность образцов напыляли золото на установке K550X (Emitech, Англия). Рентгенофазовый анализ (РФА) КФ пенокерамики, растертой до порошка, выполняли на дифрактометре ADVANCE D8 (Bruker, Германия) при CuK_α 1,5405 Å с использованием баз данных ICDD PDF-2.

Результаты исследования и их обсуждение. Матрица марки Granufoam имеет пористость около 70 %, поры диаметром 600–1200 мкм и толщину ППУ перемычек 100–130 мкм, согласно СЭМ (рис. 1, *a*). Матрица марки STR с пористостью около 65 % (рис. 1, *b*) по сравнению с Granufoam имеет более мелкие поры диаметром 280–600 мкм и меньшей толщины перемычки до 50–75 мкм. Нанесение КФ суспензии и последующий отжиг ППУ матрицы с образованием керамического каркаса за счет уплотнения и плавления КФ порошка позволяет нивелировать некоторые дефекты (неоднородность перемычек, единичное закрытие пор) структуры ППУ матриц.

Поверхность КФ пенокерамики (рис. 1, *c–f*) после отжига при 1200 °C имеет пористую структуру, образованную сросшимися КФ конгломератами. Макроструктура КФ пенокерамики, полученной с использованием ППУ матрицы Granufoam (рис. 1, *c*, *e*), имеет развитую поверхность и значительное количество пор размером от 2 до 15 мкм. Макроструктура КФ пенокерамики на основе ППУ марки STR (рис. 1, *d*, *f*) является монолитной с порами диаметром до 1–3 мкм. Использование различных типов ППУ матриц позволяет задать определенную макроструктуру поверхности: для Granufoam характерно присутствие большего количества пор, а для STR – более монолитная поверхность. Сквозная пористость ячеистой пенокерамики отличается незначительно (для Granufoam достигает 60–64 %, для STR – 56–60 %), статическая прочность составляет 0,02 МПа, что является предельно возможной прочностью для материала с такой архитектурой.

Модификация поверхности синтетической КФ пенокерамики биомиметическим апатитом позволяет повышать ее биоактивность и регулировать степень биорезорбции [2]. Для формирования слоя биомиметического апатита КФ пенокерамику выдерживали в модельных средах SBF разного состава (SBF, SBF без HCO_3^- и SBF×5) в течение различного времени и температурах, близких к физиологическим (20–37 °C). Выявлено, что после выдерживания в среде SBF пористость образцов КФ пенокерамики Granufoam уменьшается незначительно до 3 % при повышении прочности до 0,04 МПа, что свидетельствует о формировании ультратонкого слоя биомиметического апатита на ее поверхности. Установлено, что при выдерживании КФ пенокерамики в SBF на 42–56 сут при повышении величины pH до 7,91 (рис. 2, *a*, кривая *1*) наблюдается прирост массы на 12–18 мас.% за счет образования апатитового слоя (рис. 2, *a,* диаграмма). Известно [24], что присутствие карбонат-ионов является одним из необходимых условий формирования костного апатита, поэтому в данной работе для сравнения использовали раствор SBF без HCO_3^-. При выдерживании образцов КФ пенокерамики в SBF без HCO_3^- в первые 14 сут значение pH резко снижается с последующим повышением до 6,93 на 28-е сутки (рис. 2, *a*, кривая *2*), относительный прирост массы достигает 19–23 мас.% (рис. 2, *a*, диаграмма), что может быть связано с включением в состав биомиметического апатита других КФ, образующихся с участием ионов раствора

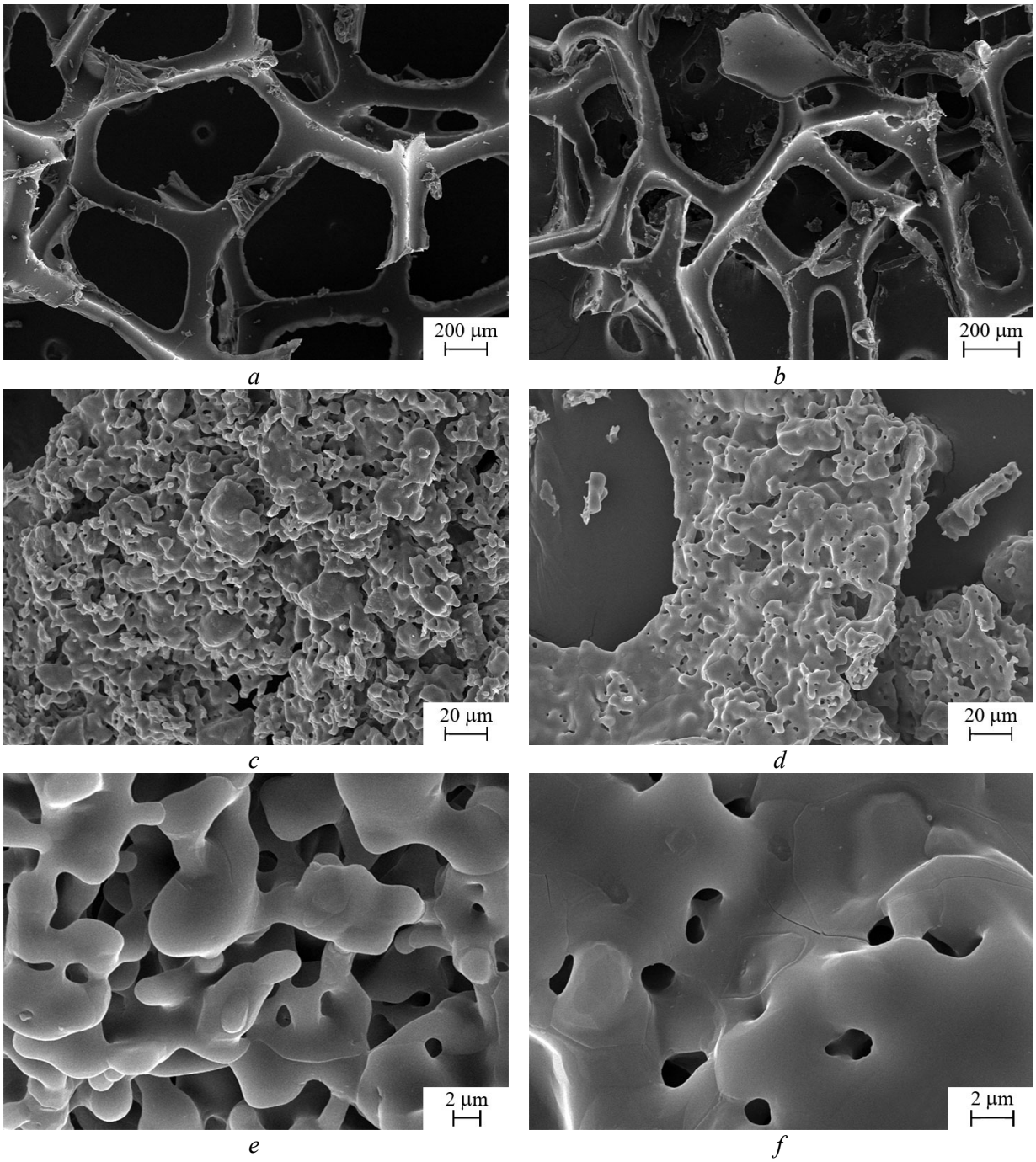
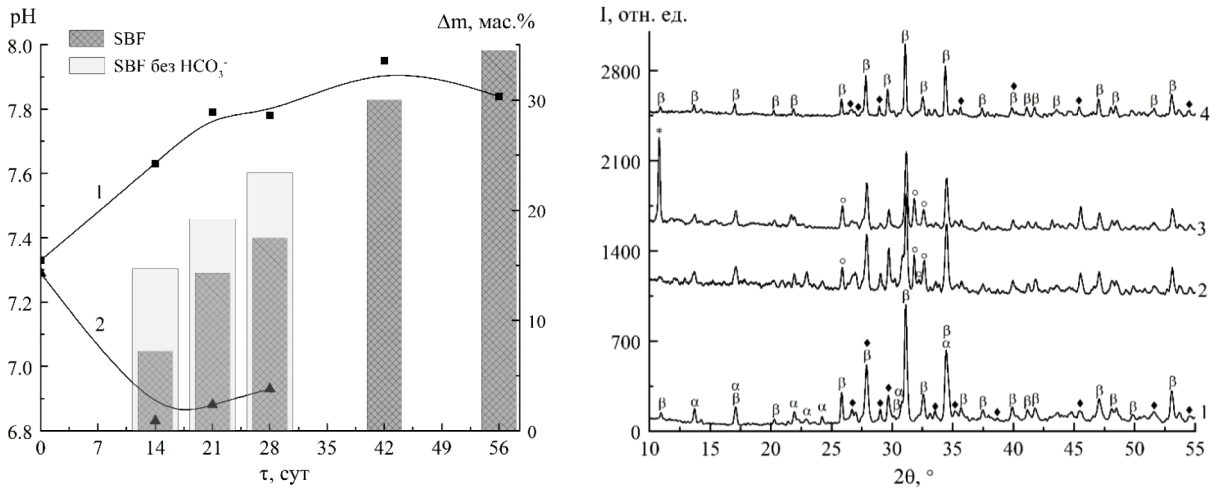


Рис. 1. СЭМ изображения ППУ матриц Granufoam (*a*), STR (*b*) и КФ пенокерамики на основе Granufoam (*c, e*) и STR (*d, f*)

Fig. 1. SEM images of PUF matrices of Granufoam (*a*), STR (*b*) and CP foam ceramics based on Granufoam *(c, e)* and STR (*d, f*)

SBF при изменениях величины pH. Поскольку в модельной среде SBF может протекать конкурирующий процесс частичной резорбции КФ пенокерамики, скорость формирования апатитовых структур влияет на количество образующегося апатита и толщину его слоя.

По данным РФА установлено (рис. 2, *b,* дифрактограмма *1*), что фазовый состав КФ пенокерамики представлен в основном β-ТКФ (85 %), β-пирофосфатом кальция (β-ПФК) $Ca_2P_2O_7$ (10 %) и α-ТКФ (5 %). После выдерживания образцов КФ пенокерамики Granufoam в растворе SBF на



1 – SBF, *2* – SBF без HCO_3^-
1 – SBF, *2* – SBF without HCO_3^-

a *b*

Рис. 2. Зависимости изменения значений pH и относительного прироста массы Δ*m* пенокерамики от времени выдерживания в SBF (*a*); дифрактограммы (*b*) КФ пенокерамики до (*1*) и после выдерживания в SBF (*2*) и SBF без HCO_3^- (*3*) в течение 28 сут (60 °C) и после 800 °C (*4*)

Fig. 2. Dependences of pH changes and relative weight gain Δ*m* of foam ceramics over time (*a*); XRD patterns (*b*) of CP foam ceramics before (*1*) and after soaking in SBF solution (*2*) and SBF without HCO_3^- (*3*) for 28 days (60 °C) and after 800 °C (*4*)

14–56-е сутки образуется около 14 % биомиметического апатита (рис. 2, *b*, дифрактограмма *2*), который представлен смесью аморфного фосфата кальция $Ca_9(PO_4)_6$ и апатитного трикальцийфосфата $Ca_9(HPO_4)(PO_4)_5OH$, что установлено ранее [25, 26].

На дифрактограммах КФ пенокерамики Granufoam, выдержанной в растворе SBF без HCO_3^-, дополнительно формируется кальция хлориддигидрофосфат $CaClH_2PO_4$ (рис. 2, *b*, дифрактограмма *3*) за счет смещения равновесия диссоциации дигидрофосфат-ионов до $H_2PO_4^-$ и последующего их взаимодействия с ионами Ca^{2+} с образованием легкорастворимого $CaClH_2PO_4$ [27].

После 800 °C фазовые превращения модифицированной КФ пенокерамики с апатитом характеризуются увеличением содержания фазы β-ТКФ до 84 % и уменьшением содержания β-ПФК. Новообразованный апатит во всех составах раствора SBF при повышении температуры до 740–800 °C кристаллизуется в β-ТКФ [28, 29], кроме того, присутствие β-ПФК замедляет переход β-ТКФ в высокотемпературную α-модификацию [30, 31]. Кальция хлориддигидрофосфат $CaClH_2PO_4$ переходит в β-ПФК при термообработке, так как имеет температуру разложения около 450 °C [27].

Согласно СЭМ, на поверхности КФ пенокерамики после выдерживания в растворах SBF (рис. 3, *a*) и SBF без HCO_3^- (рис. 3, *b*) в течение 28 сут присутствует множество околосферических частиц апатита, которые локализованы в углублениях и дефектных областях. В растворе SBF формируются мелкие частицы, практически не изменяющие морфологию поверхности пенокерамики, а в SBF без HCO_3^- преобладают более крупные околосферические частицы апатита, большие в диаметре примерно в 2 раза. На рис. 3, *c, d* видно, что околосферические частицы апатита представлены сферолитами [32], которые в растворе SBF (рис. 3, *c*) имеют диаметр от 0,5 до 2,0 мкм, кроме того, присутствует большое количество зародышей апатита. В SBF без HCO_3^- (рис. 3, *d*) образуются крупные сферолиты апатита диаметром до 8 мкм в сочетании с мелкими единичными зародышами. Можно предположить, что скорость образования зародышей апатита в растворе SBF выше, чем в SBF без HCO_3^-, в котором преобладал процесс роста сферолитов апатита.

Использование раствора SBF, концентрированного в 5 раз (SBF× 5), позволяет формировать большее количество биомиметического апатита за меньшее время. Установлено, что биомиме-

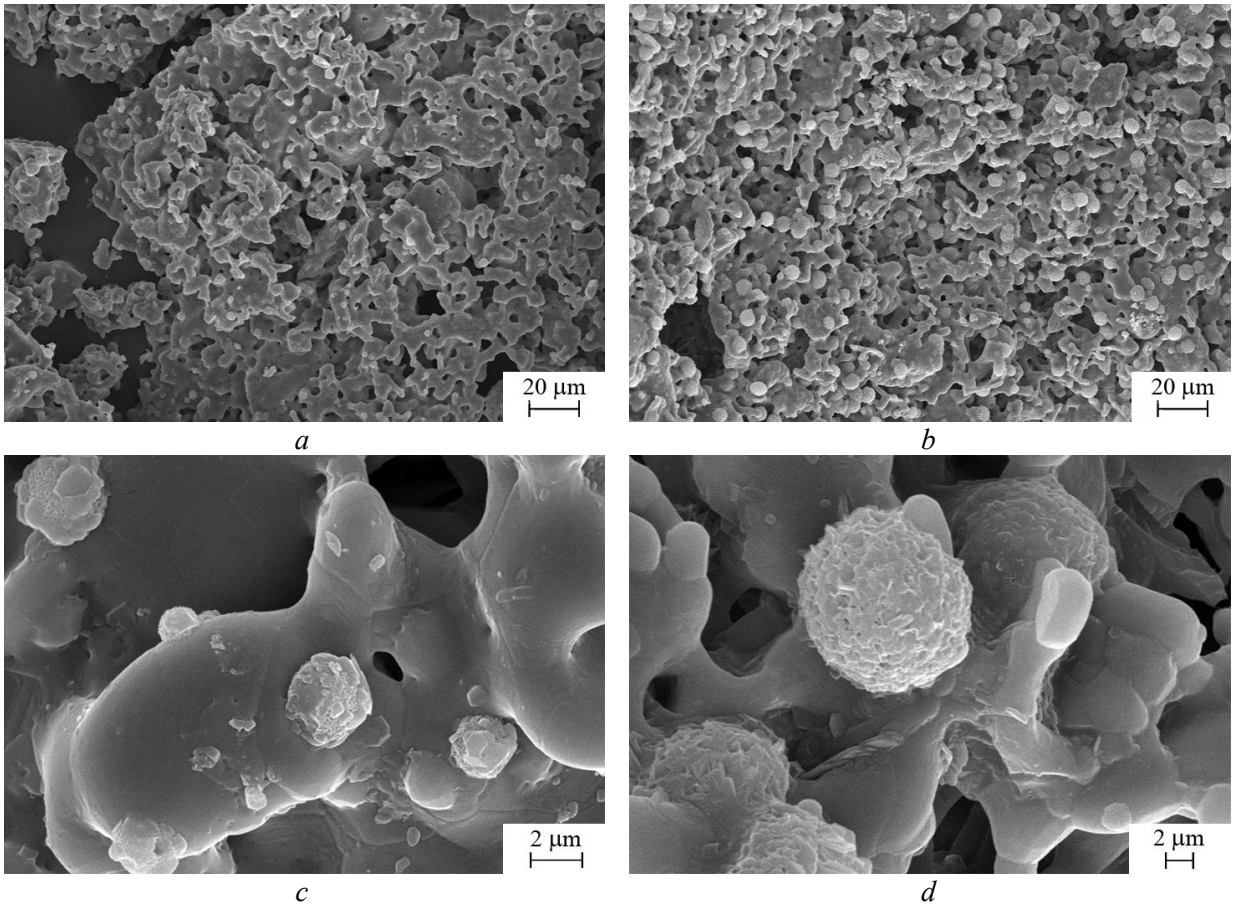


Рис. 3. СЭМ изображения скола поверхности КФ пенокерамики после выдерживания в SBF (*a, c*) и SBF без HCO_3^- (*b, d*) в течение 28 сут

Fig. 3. SEM images of CP foam ceramics after soaking in SBF solution (*a, c*) and SBF without HCO_3^- (*b, d*) for 28 days

тический апатит образуется значительно быстрее при выдерживании КФ пенокерамики STR в растворе SBF×5 в течение 1–5 сут при 37 °С. Масса КФ пенокерамики после выдерживания в растворе SBF×5 в течение 1–3 сут увеличивается (рис. 4, *a*, диаграмма), и статическая прочность повышается до 0,05 МПа. Увеличение времени выдерживания КФ пенокерамики в растворе SBF×5 до 5 сут приводит к уменьшению прироста ее массы, что может быть связано с преобладанием процесса резорбции над конкурирующим процессом образования биомиметического апатита на поверхности пенокерамики. На 7–11-е сутки тенденция сохраняется, прирост массы КФ пенокерамики на 11-е сутки относительно исходной массы образца составляет 4 мас.%, что подтверждает высокую резорбируемость исходной КФ пенокерамики. На 11–15-е сутки в растворе SBF×5 устанавливается равновесное pH 8,7 (рис. 4, *a*), и на 15-е сутки процесс резорбции КФ пенокерамики преобладает над процессом формирования биомиметического апатита, масса КФ пенокерамики уменьшается на 28 мас.%. Результаты РФА (рис. 4, *b*) свидетельствуют, что на поверхности КФ пенокерамики после 1–5 сут выдерживания в растворе SBF× 5 формируется биомиметический апатит (рис. 4, *b*, дифрактограммы *1*, *2*), количество которого при увеличении времени выдерживания до 5 сут значительно возрастает. Термообработка при 800 °С также приводила к кристаллизации апатита в β-ТКФ (рис. 4, *b*, дифрактограмма *3*).

На СЭМ изображениях КФ пенокерамики после выдерживания в SBF× 5 в течение суток видно (рис. 5), что микроструктура и морфология поверхности КФ пенокерамики на основе ППУ матриц Granufoam и STR «сглаживается» за счет образования сплошного слоя биомиметического апатита, на поверхности которого присутствуют многочисленные сферолиты либо их конгломераты (рис. 5, *a*, *b*, выделены рамкой).

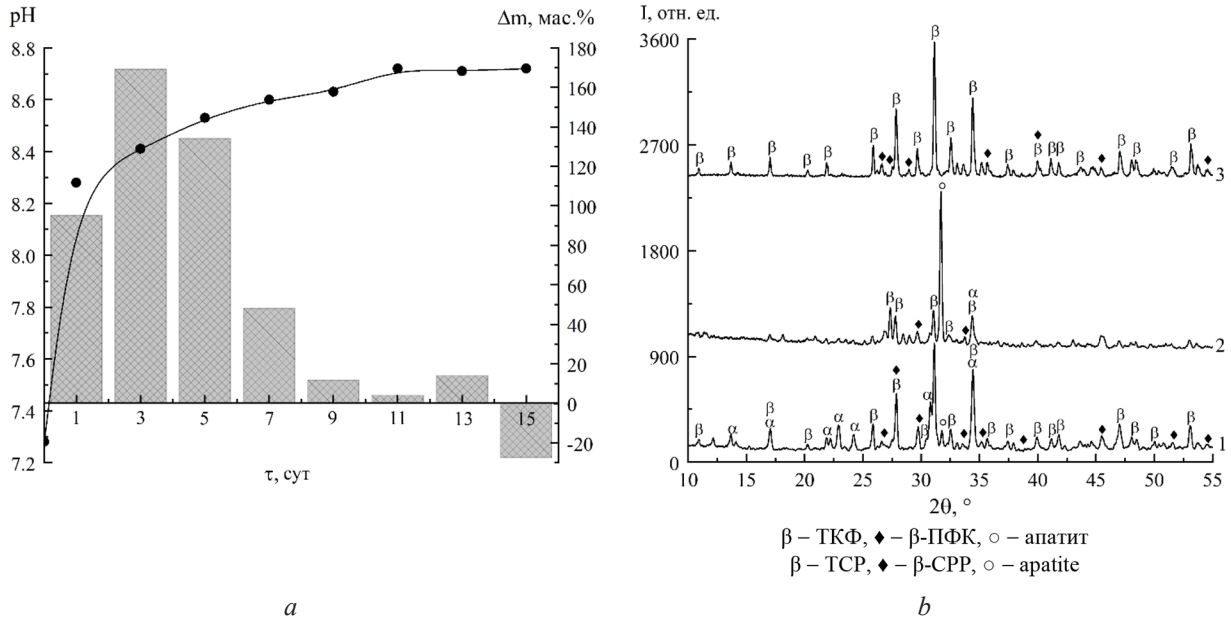


Рис. 4. Зависимости изменения значений pH и относительного прироста массы Δ*m* КФ пенокерамики от времени (*a*); дифрактограммы (*b*) образцов КФ пенокерамики после выдерживания в SBF× 5 в течение 1 сут (*1*) и 5 сут (*2*) при 37 °C и после 800 °C (*3*)

Fig. 4. Dependences of pH changes and relative weight gain Δ*m* of CP foam ceramics over time (*a*); XRD patterns (*b*) of CP foam ceramics before and after soaking in SBF× 5 for 1 day (*1*) and 5 days (*2*) at 37 °C and after 800 °C (*3*)

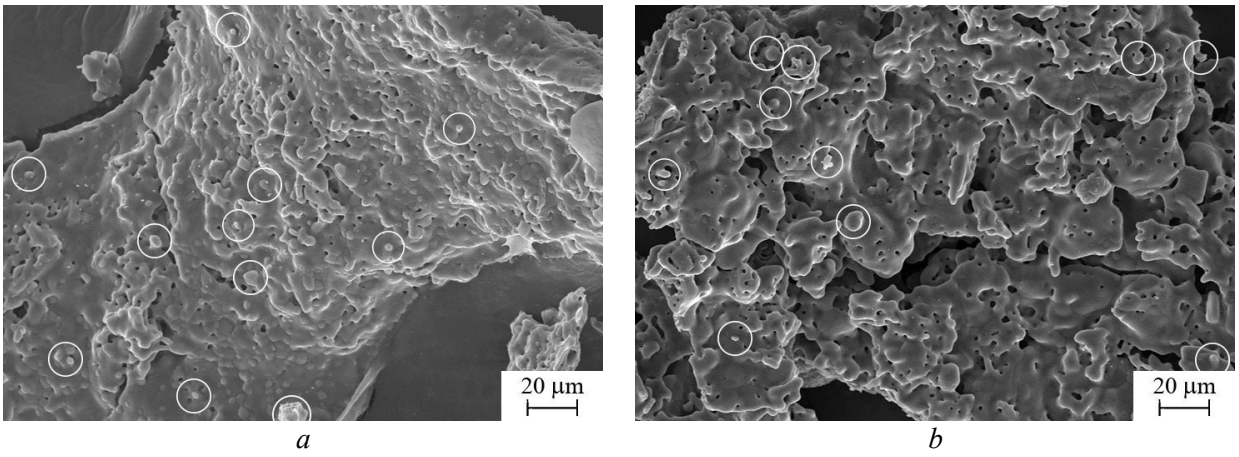


Рис. 5. СЭМ изображения КФ пенокерамики на основе Granufoam (*a*) и STR (*b*) после выдерживания в SBF×5 в течение 1 сут, 37 °C

Fig. 5. SEM images of CP foam ceramics based on Granufoam (*a*) and STR (*b*) after soaking in an SBF×5 for 1 day, 37 °C

Выдерживание КФ пенокерамики в растворе SBF×5 позволяет ее модифицировать значительным количеством новоообразованного апатита за 3–5 сут, что в 6–10 раз больше по сравнению с раствором SBF, в котором для образования такого же количества апатита требуется более двух месяцев выдерживания. Формирование большого количества апатита на поверхности КФ пенокерамики дополнительно повышает ее биоактивность и статическую прочность в 2,5 раза. Использование растворов SBF различного состава для модифицирования КФ пенокерамики позволяет регулировать ее физико-химические свойства, морфологию поверхности, резорбируемость и степень биоактивности за счет формирования биоактивного апатитового слоя.

Выводы. Комбинированием метода репликации ППУ матриц при 1200 °C и модифицирования в модельных растворах SBF различного состава получена открытопористая КФ пенокерамика

с пористостью 53– 60 %. Архитектуру и морфологию поверхности КФ пенокерамики формировали путем использования ППУ матриц Granufoam, STR) с разной пористостью и количеством открытых пор. Модифицирование КФ пенокерамики в растворах SBF различного состава приводит к незначительному уменьшению пористости до 3 %, что свидетельствует о формировании ультратонкого слоя апатита. Модифицированная КФ пенокерамика состояла из β-трикальцийфосфата, β-пирофосфата кальция, α-трикальцийфосфата и биомиметического апатита. В стандартном растворе SBF формирование апатита на КФ пенокерамике происходит медленно (14–56 сут) и прочность увеличивается в 2 раза относительно исходной. Выдерживание КФ пенокерамики в SBF без HCO_3^- приводит к формированию биомиметического апатита с включениями в сферолиты кальция хлориддигидрофосфата. Модифицирование в концентрированном в 5 раз растворе SBF за 3–5 сут при 37 °С позволяет формировать в 6–10 раз больше биомиметического апатита по сравнению со стандартным SBF при повышении статической прочности в 2,5 раза до 0,05 МПа. Установлено, что при 800 °С биомиметический апатит кристаллизуется в β-трикальцийфосфат. Полученная КФ пенокерамика с биомиметическим апатитовым слоем может использоваться для получения конструкций тканевой инженерии на ее основе, в качестве матриксов клеточных культур, факторов роста, белков и лекарственных препаратов.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» по заданию 2.1.04.7 «Функционализация нанокомпозиционных материалов на основе кальцийфосфатов в условиях взаимодействия с синтетическими полимерами и биополимерами», 2021–2025 гг.

Acknowledgements. The work was financially supported by the SPSR “Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry” under assignment 2.1.04.7 “Functionalization of nanocomposite materials based on calcium phosphates under conditions of interaction with synthetic polymers and biopolymers”, 2021–2025.

Список использованных источников

1. Wang, J. Nano-Hydroxyapatite Coating Promotes Porous Calcium Phosphate Ceramic-Induced Osteogenesis Via BMP/Smad Signaling Pathway / J. Wang, M. Wang, F. Chen // International Journal of Nanomedicine. – 2019. – Vol. 14. – P. 7987–8000. https://doi.org/10.2147/IJN.S216182

2. Сафронова, Т. В. Неорганические материалы для регенеративной медицины / Т. В. Сафронова // Неорганические материалы. – 2021. – Т. 57, № 5. – С. 467–499. https://doi.org/10.31857/S0002337X21050067

3. Daculsi, G. 20 years of biphasic calcium phosphate bioceramics development and applications / G. Daculsi, S. Baroth, R. Z. LeGeros // Advances in bioceramics and porous ceramics II. – Wiley: American Ceramic Society, 2010. – P. 45–58. https://doi.org/10.1002/9780470584354.ch5

4. Баринов, С. М. Подходы к созданию пористых материалов на основе фосфатов кальция, предназначенных для регенерации костной ткани / С. М. Баринов, В. С. Комлев // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52, № 4. – С. 383–391. https://doi.org/10.7868/S0002337X16040023

5. Doremus, R. H. Review: Bioceramics / R. H. Doremus // J. Mater. Sci. – 1992. – Vol. 27. – P. 285–297. https://doi.org/10.1007/bf00543915

6. Bioactive Calcium Phosphate-Based Composites for Bone Regeneration / M. Tavoni [et al.] // Journal of Composites Science. – 2021. – Vol. 5. – P. 227–254. https://doi.org/10.3390/jcs5090227

7. Баринов, С. М. Биокерамика на основе фосфатов кальция / С. М. Баринов, В. С. Комлев. – М.: Наука, 2005. – 204 с.

8. Role of hydroxyapatite nanoparticle size in bone cell proliferation / Y. Cai [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2007. – Vol. 17, N 36. – P. 3780–3787. https://doi.org/10.1039/B705129H

9. Calcium phosphate ceramic foam obtained by firing a hydroxyapatite – monocalcium phosphate monohydrate powder mixture / V. K. Krut’ko [et al.] // Glass and ceramics. – 2022. – Vol. 78, N 11–12. – P. 476–480. https://doi.org/10.1007/s10717-022-00435-y

10. Dorozhkin, S. V. Calcium orthophosphate bioceramics / S. V. Dorozhkin // Ceramics International. – 2015. – N 41. – P. 13913–13966. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.004

11. Крутько, В. К. Термические превращения в композиционных материалах на основе гидроксиапатита и диоксида циркония / В. К. Крутько, А. И. Кулак, О. Н. Мусская // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53, № 4. – С. 427–434. https://doi.org/10.7868/S0002337X17040091

12. Effect of CaF_2 on densification and properties of hydroxyapatite–zirconia composites for biomedical applications / H.-W. Kim [et al.] // Biomaterials. – 2002. – Vol. 23. – P. 4113–4121. https://doi.org/10.1016/s0142-9612(02)00150-3

13. Calcium Phosphate Foams: Potential Scaffolds for Bone Tissue Modeling in Three Dimension / E. B. Montufar [et al.] // 3D Cell Culture. Methods and Protocols / ed. Z. Koledova. – New York: Humana Press, 2017. – P. 79–94. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-7021-6_6

14. Bone marrow stromal cells and their use in regenerating bone / R. Cancedda [et al.] // Tissue Engineering of Cartilage and Bone: Novartis Foundation Symposium. – Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2003. – Vol. 249. – P. 133–147. https://doi.org/10.1002/0470867973.ch10

15. Les allongements progressifs de l'avant-bras chez l'enfant. À propos d'une série de 14 cas / F. Launay [et al.] // Revue de Chirurgie Orthopedique et Reparatrice de l'Appareil Moteur. – 2001. – Vol. 87. – P. 786–795. https://doi.org/RCO-12-2001-87-8-0035-1040-101019-ART5

16. Bioinspired approaches to toughen calcium phosphate-based ceramics for bone repair / P. Dee [et al.] // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2020. – N 112. – Article ID 104078. https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.104078

17. Hench, L. L. Bioceramics / L. L. Hench // Journal of the American Ceramic Society. – 1998. – Vol. 81, N 7. – P. 1705–1728. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02540.x

18. Solutions able to reproduce *in vivo* surface-structure change in bioactive glass-ceramic A-W / T. Kokubo [et al.] // Journal of Biomedical Materials Research. – 1990. – N 24. – P. 721–734. https://doi.org/10.1002/jbm.820240607

19. Термическая эволюция кальцийфосфатной пенокерамики, полученной на основе гидроксиапатита и монокальцийфосфата моногидрата / В. К. Крутько [и др.] // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – № 11. – С. 615–623. https://doi.org/10.26456/pcascnn/2019.11.615

20. Синтетический гидроксиапатит – основа костнозамещающих биоматериалов / В. К. Крутько [и др.] // София. – 2017. – № 1. – С. 50–57.

21. Kokubo, T. How useful is SBF in predicting *in vivo* bone bioactivity? / T. Kokubo, H. Takadama // Biomaterials. – 2006. – N 27. – P. 2907–2915. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017

22. Модифицирование кальцийфосфатной пенокерамики биоапатитом в среде SBF / В. К. Крутько [и др.] // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – № 13. – С. 870–880. https://doi.org/10.26456/pcascnn/2021.13.870

23. Кальцийфосфатная пенокерамика с регулируемой биоактивностью / В. К. Крутько [и др.] // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – № 10. – С. 374–382. https://doi.org/10.26456/pcascnn/2018.10.374

24. Clustering of calcium phosphate in SBF and in the system $CaCl_2$–H_3PO_4–KCl–H_2O / A. Oyane [et al.] // Bioceramics. – 1999. – N 12. – P. 157–160. https://doi.org/10.1142/9789814291064_0038

25. Апатитные фосфаты кальция: жидкофазное формирование, термические превращения, терминология и идентификация / И. Е. Глазов [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67, № 2. – С. 193–202. https://doi.org/10.31857/s0044457x22020040

26. Effect of platelet-poor plasma additive on the formation of biocompatible calcium phosphates / I. E. Glazov [et al.] // Materials Today Communications. – 2021. – Vol. 77. – P. 102224. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102224

27. Gernaey, K. V. 12th International Symposium on Process Systems Engineering and 25th European Symposium on Computer Aided Process Engineering: Parts A, B and C / K. V. Gernaey, J. K. Huusom, R. Gani. – Elsevier, 2015. – P. 1571–1575.

28. β-Tricalcium phosphate interferes with the assessment of crystallinity in burned skeletal remains / G. Piga [et al.] // Journal of Spectroscopy. – 2018. – Article 5954146. https://doi.org/10.1155/2018/5954146

29. Кальцийфосфатная пенокерамика на основе порошковой смеси гидроксиапатит–брушит / В. К. Крутько [и др.] // Стекло и керамика. – 2019. – № 7. – С. 38–44.

30. An improvement in sintering property of β-tricalcium phosphate by addition of calcium pyrophosphate / Ryu H.-S. [et al.] // Biomaterials. – 2002. – Vol. 23. – P. 909–914. https://doi.org/10.1016/s0142-9612(01)00201-0.

31. Thermal analysis and high-temperature X-ray diffraction of nano-tricalcium phosphate crystallization / A. I. Bucur [et al.] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2012. – N 107. – P. 249–255. https://doi.org/10.1007/s10973-011-1753-9

32. Matrix macromolecules in hard tissues control the nucleation and hierarchical assembly of hydroxyapatite / S. Gajjeraman [et al.] // Journal of Biological Chemistry. – 2007. – Vol. 282. – P. 1193–1204. https://doi.org/10.1074/jbc.M604732200

References

1. Wang J., Wang M., Chen F. Nano-Hydroxyapatite Coating Promotes Porous Calcium Phosphate Ceramic-Induced Osteogenesis Via BMP/Smad Signaling Pathway. *International Journal of Nanomedicine*, 2019, vol. 14, pp. 7987–8000. https://doi.org/10.2147/IJN.S216182

2. Safronova T. V. Inorganic Materials for Regenerative Medicine. *Inorganic Materials*, 2021, vol. 57, no. 5, pp. 443–474. https://doi.org/10.1134/S002016852105006X

3. Daculsi G., Baroth S., LeGeros R. Z. 20 years of biphasic calcium phosphate bioceramics development and applications. Advances in Bioceramics and Porous Ceramics II. Wiley, American Ceramic Society, 2010, pp. 45–58. https://doi.org/10.1002/9780470584354.ch5

4. Barinov S. M., Komlev V. S. Approaches to the fabrication of calcium phosphate-based porous materials for bone tissue regeneration. *Inorganic Materials*, 2016, vol. 52, no. 4, pp. 339–346. https://doi.org/10.1134/S0020168516040026

5. Doremus R. H. Review: Bioceramics. *Journal of Materials Science*, 1992, vol. 27, pp. 285–297. https://doi.org/10.1007/bf00543915

6. Tavoni M., Tampieri A., Sprio S. Bioactive calcium phosphate-based composites for bone regeneration. *Journal of Composites Science*, 2021, vol. 5, pp. 227–254. https://doi.org/10.3390/jcs5090227

7. Barinov S. M., Komlev V. S. *Bioceramics based on calcium phosphates*. Moscow, Nauka Publ., 2005. 204 p. (in Russian).

8. Cai Y., Liu Y., Yan W., Hu Q., Tao J., Zhang M., Shi Zh., Tang R. Role of hydroxyapatite nanoparticle size in bone cell proliferation. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, vol. 17, no. 36, pp. 3780–3787. https://doi.org/10.1039/B705129H

9. Krut'ko V. K., Maslova L. Yu, Musskaya O. N., Safronova T. V., Kulak A. I. Calcium phosphate ceramic foam obtained by firing a hydroxyapatite – monocalcium phosphate monohydrate powder mixture. *Glass and ceramics*, 2022, vol. 78, no. 11–12, pp. 476–480. https://doi.org/10.1007/s10717-022-00435-y

10. Dorozhkin S. V. Calcium orthophosphate bioceramics. *Ceramics International B*, 2015, vol. 41, pp. 13913–13966. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.004

11. 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

12. Kim H.-W. Noh Y.-J., Koh Y.-H., Kim H.-E., Kim H.-M. Effect of CaF_2 on Densification and Properties of Hydroxyapatite– Zirconia Composites for Biomedical Applications. *Biomaterials*, 2002, vol. 23, pp. 4113–4121. https://doi.org/10.1016/s0142-9612(02)00150-3

13. Montufar E. B., Vojtova L., Celko L., Ginebra M.-P. Calcium Phosphate Foams: Potential Scaffolds for Bone Tissue Modeling in Three Dimension. Koledova Z. (ed.) *3D Cell Culture. Methods and Protocols*. New York, Humana Press, 2017, pp. 79–94. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-7021-6_6

14. Cancedda R., Mastrogiacomo M., Bianchi G., Derubeis A., Muraglia A., Quarto R. Bone marrow stromal cells and their use in regenerating bone. *Tissue Engineering of Cartilage and Bone: Novartis Foundation Symposium. Vol. 249.* Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2003, pp. 133–147. https://doi.org/10.1002/0470867973.ch10

15. Launay F., Jouve J.-L., Guillaume J.-M., Viehweger E., Jacquemier M., Bollini G. Les allongements progressifs de l'avant-bras chez l'enfant. À propos d'une série de 14 cas. *Revue de Chirurgie Orthopedique et Reparatrice de l'Appareil Moteur*, 2001, vol. 87, pp. 786–795 (in French). https://doi.org/RCO-12-2001-87-8-0035-1040-101019-ART5

16. Dee P., You H. Y., Teoh S. H., Le Ferrand H. Bioinspired approaches to toughen calcium phosphate-based ceramics for bone repair. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2020, no. 112. Article ID 104078. https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.104078

17. Hench L. L. Bioceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, vol. 81, no. 7, pp. 1705–1728. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02540.x

18. Kokubo T., Kushitani H., Sakka S., Kitsugi T., Yamamuro T. Solutions able to reproduce *in vivo* surface-structure change in bioactive glass-ceramic A-W. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1990, no. 24, pp. 721–734. https://doi.org/10.1002/jbm.820240607

19. Krut'ko V. K., Musskaya O. N., Kulak A. I., Safronova T. V. Thermal evolution of calcium phosphate foam ceramics obtained on the basis of hydroxyapatite and monocalcium phosphate of monohydrate. *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov = Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*, 2019, no. 11, pp. 615–623 (in Russian). https://doi.org/10.26456/pcascnn/2019.11.615

20. Krut'ko V. K., Kulak A. I., Musskaya O. N., Lesnikovich Yu. A. Synthetic hydroxyapatite – the basis of bone-replacing biomaterials. *Sofiya*, 2017, no. 1, pp. 50–57 (in Russian).

21. Kokubo T., Takadama H. How useful is SBF in predicting *in vivo* bone bioactivity? *Biomaterials*, 2006, vol. 27, pp. 2907–2915. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017

22. Krut'ko V. K., Maslova L. Yu, Musskaya O. N., Safronova T. V., Kulak A. I. Modification of calcium phosphate foam ceramics with bioapatite in SBF solution. *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov = Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*, 2021, no. 13, pp. 870–880 (in Russian). https://doi.org/10.26456/pcascnn/2021.13.870

23. Krut'ko V. K., Kulak A. I., Musskaya O. N., Safronova T. V., Budeiko N. L. Calcium phosphate foam ceramics with regulated bioactivity. *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov = Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*, 2018, no. 10, pp. 374–382 (in Russian). https://doi.org/10.26456/pcascnn/2018.10.374

24. Oyane A., Onuma K., Ito A., Kokubo T. Clustering of calcium phosphate in SBF and in the system $CaCl_2$–H_3PO_4–KCl–H_2O. *Bioceramics*, 1999, no. 12, pp. 157–160. https://doi.org/10.1142/9789814291064_0038

25. Glazov I. E., Krut'ko V. K., Musskaya O. N., Kulak A. I. Calcium Phosphate Apatites: Wet Formation, Thermal Transformations, Terminology, and Identification. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2022, vol. 67, no. 2, pp. 173–182. https://doi.org/10.1134/s0036023622020048

26. Glazov I. E., Krut'ko V. K., Kulak A. I., Musskaya O. N., Vlasov R. A., Malakhovsky P. O., Dileep Kumar V. G., Surya P. S., Mysore Sridhar S., Reddy N. Effect of platelet-poor plasma additive on the formation of biocompatible calcium phosphates. *Materials Today Communications*, 2021, vol. 77, pp. 102224. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102224

27. Gernaey K. V., Huusom J. K., Gani R. *12th International Symposium on Process Systems Engineering and 25th European Symposium on Computer Aided Process Engineering: Parts A, B and C*. Elsevier, 2015, pp. 1571−1575.

28. Piga G., Amarante A., Makhoul C., Cunha E., Malgosa A., Enzo S., Gonçalves D. **β**-Tricalcium phosphate interferes with the assessment of crystallinity in burned skeletal remains. *Journal of Spectroscopy*, 2018, article 5954146. https://doi.org/10.1155/2018/5954146

29. Krut'ko V. K., Kulak A. I., Musskaya O. N., Safronova T. V., Putlyaev V. I. Calcium phosphate foam ceramic based on hydroxyapatite–brushite powder mixture. *Glass and ceramics*, 2019, vol. 76, no. 3–4, pp. 113–118. https://doi.org/10.1007/s10717-019-00145-y

30. Ryu H.-S., Youn H.-J., Hong K. S., Chang B.-S., Lee Ch.-K., Chung S.-S. An improvement in sintering property of β-tricalcium phosphate by addition of calcium pyrophosphate. *Biomaterials*, 2002, no. 23, pp. 909–914. https://doi.org/10.1016/s0142-9612(01)00201-0

31. Bucur A. I., Bucur R., Vlase T., Doca N. Thermal analysis and high-temperature X-ray diffraction of nano-tricalcium phosphate crystallization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, vol. 107, no. 1, pp. 249−255. https://doi.org/10.1007/s10973-011-1753-9

32. Gajjeraman S., Narayanan K., Hao J., Qin Ch., George A. Matrix macromolecules in hard tissues control the nucleation and hierarchical assembly of hydroxyapatite. *Journal of Biological Chemistry*, 2007, vol. 282, pp. 1193−1204. https://doi.org/10.1074/jbc.M604732200

Информация об авторах

Крутько Валентина Константиновна – канд. хим. наук, доцент, зав. лаб. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tsuber@igic.bas-net.by

Маслова Любовь Юрьевна – аспирант, мл. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: maslova@igic.bas-net.by

Мусская Ольга Николаевна – канд. хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: musskaja@igic.bas-net.by

Сафронова Татьяна Викторовна – канд. техн. наук, доцент, ст. науч. сотрудник. Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. E-mail: t3470641@yandex.ru

Будейко Николай Леонович – канд. хим. наук, зав. лаб. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bnl@igic.bas-net.by

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

Information about the authors

Krut'ko Valentina K. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tsuber@igic.bas-net.by

Maslova Lyubov Yu. – Ph. D. student, Junior researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: maslova@igic.bas-net.by

Musskaya Olga N. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Leading researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: musskaja@igic.bas-net.by

Safronova Tatiana V. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Senior Researcher. Lomonosov Moscow State University (1, Leninskie Gory, 119991, Moscow, Russian Federation). E-mail: t3470641@yandex.ru

Budeiko Nikolay L. – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bnl@igic.bas-net.by

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

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

КАЛОІДНАЯ ХІМІЯ
COLLOIDAL CHEMISTRY

УДК 544.77
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-169-177

Поступила в редакцию 05.04.2022
Received 05.04.2022

Н. В. Яковец, Н. П. Крутько

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

ПОЛУЧЕНИЕ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭМУЛЬСИЙ СО СМЕШАННОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗОЙ

Аннотация. Работа посвящена получению концентрированных топливных эмульсий типа «вода в масле» (эмульсий II рода, обратных эмульсий) со смешанной органической фазой (углеводороды из дизельного топлива и сивушного масла), стабилизированных поверхностно-активными композициями на основе карбоновых кислот и аминосодержащих соединений. Использование водотопливных эмульсий на основе жидких углеводородов перспективно для снижения расходов в нефтехимической отрасли, повышения энергосбережения и улучшения экологии путем утилизации отходов ректификации спиртов. Эмульсии не теряют качества при длительном хранении и способны сгорать с высокой тепловой эффективностью. Синтезированные поверхностно-активные реагенты, которые используются в качестве стабилизаторов эмульсий, исследованы методом ИК-спектроскопии. Для них тензиометрическим методом получены изотермы поверхностного натяжения, определены их коллоидно-химические характеристики (критическая концентрация мицеллообразования и соответствующее ей поверхностное натяжение водного раствора, максимальная адсорбция на границе раздела раствор–воздух, свободная энергия адсорбции Гиббса, площадь, приходящаяся на молекулу или ион в поверхностном слое, гидрофильно-липофильный баланс), оценена их эмульгирующая способность. Проведено визуальное микроскопическое наблюдение за структурой полученных эмульсий. Изучена стабильность эмульсий при различных температурах и длительном хранении.

Ключевые слова: концентрированные топливные эмульсии, дизельное топливо, сивушное масло, поверхностно-активные вещества, изотермы поверхностного натяжения, эмульгирование, стабильность

Для цитирования. Яковец, Н. В. Получение стабилизированных концентрированных топливных эмульсий со смешанной органической фазой / Н. В. Яковец, Н. П. Крутько // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 2. – С. 169–177. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-169-177

N. V. Yakavets, N. P. Krut'ko

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

OBTAINING STABILIZED CONCENTRATED FUEL EMULSIONS WITH A MIXED ORGANIC PHASE

Abstract. The work is devoted to obtaining concentrated water-in-oil emulsions (emulsions of II type, inverse emulsions) with a mixed organic phase (hydrocarbons from diesel fuel and fusel oil), stabilized by surface-active compositions based on carboxylic acids and amine-containing compounds. The use of water-fuel emulsions based on liquid hydrocarbons is promising for reduction of costs in the petrochemical industry, energy saving increase and improvement of the environment by disposing of waste from alcohols distillation. The emulsions do not lose quality during long-term storage and are able to burn with high thermal efficiency. The synthesized surfactants used as emulsion stabilizers were studied by IR spectroscopy. For them, the surface tension isotherms were obtained by the tensiometric method, their colloid-chemical characteristics were determined (the critical concentration of micellization and the corresponding surface tension of an aqueous solution, the maximum adsorption at the solution-air interface, the Gibbs free energy of adsorption, the area per molecule or ion in the surface layer, hydrophilic-lipophilic balance), their emulsifying ability was evaluated. Visual microscopic observation of the structure of the obtained emulsions was carried out. The stability of emulsions at various temperatures and during long-term storage has been studied.

Keywords: concentrated fuel emulsions, diesel fuel, fusel oil, surfactants, surface tension isotherms, emulsification, stability

For citation. Yakavets N. V., Krut'ko N. P. Obtaining stabilized concentrated fuel emulsions with a mixed organic phase. Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series, 2022, vol. 58, no. 2, pp.169–177 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-169-177

© Яковец Н. В., Крутько Н. П., 2022

Введение. В настоящее время особую актуальность приобретают новые способы подготовки топлив, позволяющие снизить расходы, повысить энергосбережение и улучшить экологию. К ним относят замену дизельного топлива на сверхстойкие водотопливные эмульсии на основе жидких углеводородов [1]. Интерес к альтернативному топливу в виде водно-дизельных эмульсий проявляют исследователи из стран Европы, Российской Федерации, Бразилии, Малайзии и др. [1–6]. Данные объекты не теряют качества при длительном хранении и последующем сгорании с высокой тепловой эффективностью. Их можно использовать в двигателях внутреннего сгорания различного назначения и котельных установках при значительном улучшении экологических характеристик продуктов сгорания и снижении нагарообразования. Вода является катализатором горения, что также повышает полноту сгорания топлива [3].

Подобные эмульсии и микроэмульсии типа «вода в масле» являются концентрированными и высококонцентрированными структурированными дисперсными системами, их довольно сложно получить, поэтому данные объекты имеют особый интерес для исследователей в области коллоидной химии [2, 7–12]. Их получают, как правило, путем механического диспергирования (встряхиванием, энергичным перемешиванием, воздействием ультразвука), а также путем выдавливания вещества дисперсной фазы через тонкие отверстия в дисперсионную среду под давлением. Считается, что оптимальный размер частиц воды в водотопливных эмульсиях составляет 5–10 мкм.

В работе изучена возможность использования в качестве компонента эмульсий смешанной органической фазы, представляющей собой композицию из дизельного топлива и сивушного масла. С целью ресурсосбережения дизельного топлива применяли сивушное масло, которое является побочным продуктом ректификации этилового спирта-сырца и представляет собой смесь спиртов (амиловых, изобутилового, *н*-пропилового и этилового), воды и в незначительных количествах других органических соединений (всего около 40 компонентов). Оно служит сырьем для получения технических спиртов, применяемых в пищевой, парфюмерной, фармацевтической, лакокрасочной промышленности, биоэтанола, компонента моторного топлива и в других отраслях народного хозяйства. Объемная доля органических соединений в сивушном масле составляет ≥ 50 %.

При приготовлении концентрированных эмульсий на основе дизельного топлива для придания им стабильности, как правило, необходимо дополнительно вводить поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые участвуют в эмульгировании и выполняют роль стабилизатора системы [6, 13]. В литературе примером получения эмульсионной системы на основе дизельного топлива является состав, полученный при постепенном перемешивании воды в количестве 10 мас.% от массы всей эмульсии, анионного ПАВ, в качестве которого используется диоктилсульфосукцинат натрия в ароматическом растворителе (массовое соотношение ПАВ в системе с водой 1:1), последующее добавление полученной системы в дизельное топливо, взятое в количестве 80 мас.% от массы всей эмульсии [14]. Кроме того, также показана эффективность получения эмульсионных систем на основе дизельного топлива и воды (~ 6 %) с использованием в качестве ПАВ этоксилированного (5 ОЭ) нонилфенола [6].

Механизм действия воды на горение топлива заключается в том, что капли воды оптимального размера начинают кипеть раньше топлива, вызывая «микровзрыв» капли эмульсии, улучшая распыление топлива, увеличивая площадь соприкосновения топлива с кислородом воздуха. Вода резко вскипает, а углеводородная фаза в это время остается еще в жидком состоянии и препятствует испарению капель воды. При достижении внутри системы критического давления происходит микровзрыв, когда водяной пар разрывает свою оболочку и распыляет ее [3].

Цель данной работы – получение концентрированных топливных эмульсий со смешанной органической фазой (углеводороды, содержащиеся в дизельном топливе и сивушном масле), стабилизированных разработанными ПАВ, которые представляют собой композиции на основе органических кислот и аминосодержащих компонентов.

Методы исследования. Метод ИК-спектроскопии применяли для получения информации об основных функциональных группах синтезированных поверхностно-активных эмульгаторов. Исследования проводили в диапазоне 4000–450 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$ при 20 ± 1 °C

на ИК-спектрометре M 2000 с Фурье-преобразователем FTIR SPECTROMETER (MIDAC, США). Образцы готовили путем нанесения жидкого образца тонким слоем на пластину KRS.

Измерения поверхностного натяжения растворов ПАВ проводили при pH 11,5 на границе раздела раствор/воздух в изотермических условиях при 30±0,5 ºС полустатическим методом Дю-Нуи (радиус кольца 9,544 мм, радиус сечения проволоки 0,185 мм) на автоматическом приборе «Процессор Тензиометр К100 МК 2» (KRÜSS GmbH, Германия) на базе программного обеспечения LabDesk™. Точность измерения ± 1×10^{-5} г.

Поверхностное натяжение на границе раздела раствор/воздух рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{F_{\max} - F_v}{L\cos\theta}, \tag{1}$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости, мН/м; $F_{\max}$ – максимальная сила, мН; F_V – сила, учитывающая массу поднимаемой жидкости, мН; L – длина смачивания, м; θ – угол смачивания, град.

По результатам тензиометрических измерений после построения изотерм поверхностного натяжения определены коллоидно-химические характеристики ПАВ: критическая концентрация мицеллообразования ($C_{ККМ}$), поверхностное натяжение водного раствора ПАВ при критической концентрации мицеллообразования ($\sigma_{ККМ}$), максимальная адсорбция на границе раздела раствор/воздух (Γ_m), свободная энергия адсорбции Гиббса (G), площадь приходящаяся на молекулу или ион в поверхностном слое (S_m), гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) [13, 15].

Для расчета максимальной адсорбции ПАВ использовали уравнение Гиббса в виде

$$\left(d\sigma / \ln C\right)_T = -RT\Gamma_m, \tag{2}$$

поскольку измерение поверхностного натяжения проводили в присутствии избытка электролита.

По значениям Γ_m рассчитывали посадочные площадки S_m адсорбированной молекулы или иона ПАВ:

$$S_m = \frac{1}{\Gamma_m N}, \tag{3}$$

где N – число Авогадро.

Стандартную свободную энергию адсорбции на границе раствор/воздух рассчитывали по уравнению:

$$G = RT\ln\frac{Cккм}{M}, \tag{4}$$

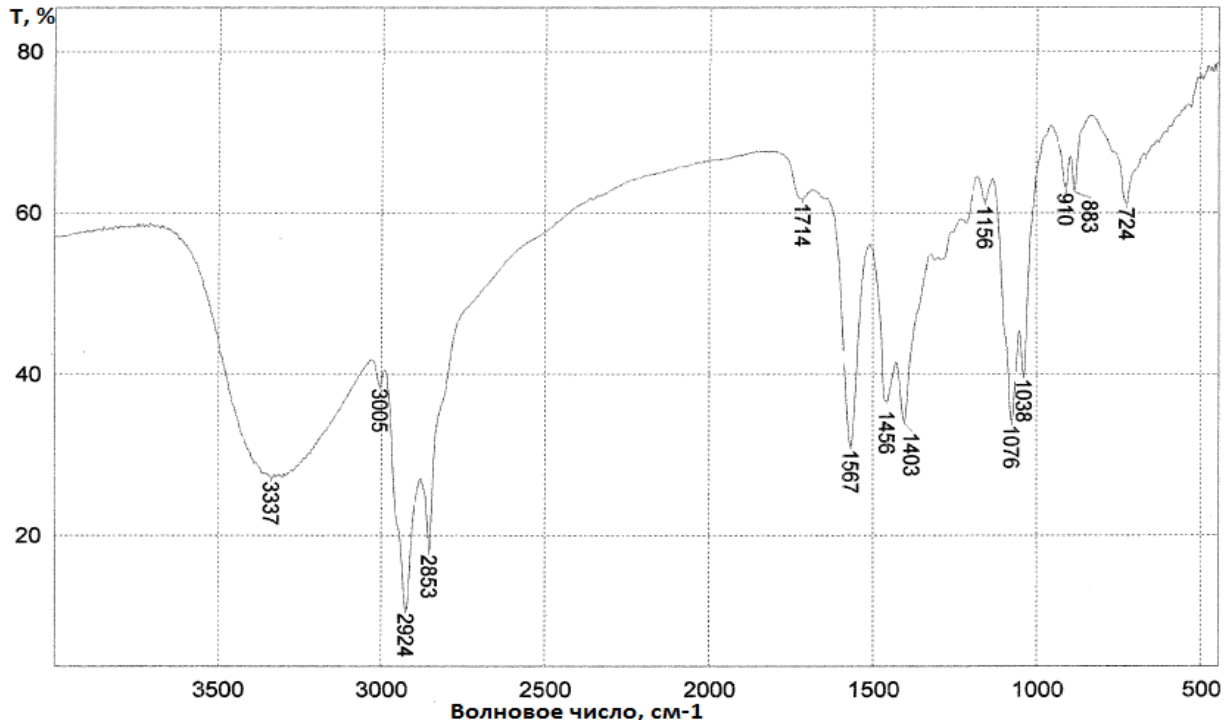
где M – молярность растворителя (в случае воды M = 55,5 моль/л).

Величина ГЛБ является мерой сбалансированности полярной и не полярной частей молекулы, т.е. гидрофильных и гидрофобных свойств ПАВ [15]. ГЛБ исследуемых ПАВ рассчитывали с использованием критических концентраций мицеллообразования в соответствии с уравнением:

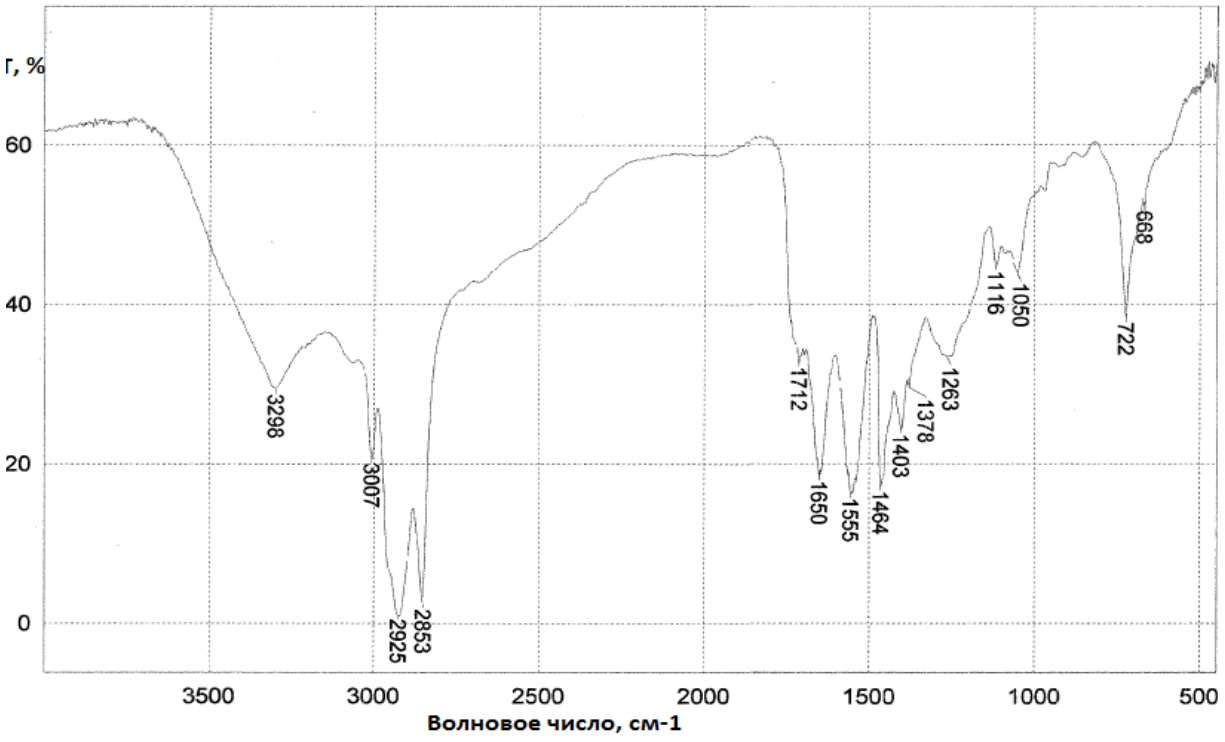
$$\ln C_{ККМ} = -16{,}33 + 0{,}718\ \text{ГЛБ}. \tag{5}$$

Для получения эмульсий использовали процесс эмульгирования, который происходит при механическом воздействии на двухфазные смеси углеводородов и воды [13], а также диспергирование с использованием механического перемешивания на магнитной мешалке с подогревом или на роторно-статорном диспергаторе ULTRA-TURRAX T 25 basic (IKA^{R}-WERKE, Германия) в присутствии ПАВ.

Структуру эмульсий оценивали с помощью микроскопических исследований на телевизионном микроскопе «Телемик-1» (ЗАО «НИИИН МНПО «Спектр», Россия) при увеличении ×100 раз. Устойчивость эмульсий проверяли при замораживании –18 ºС в течение суток и последующей разморозке при температуре 20 ºС.



a



b

Рис. 1. ИК-спектр полученных поверхностно-активных соединений: ОК+ТЭА (*a*), ОК+ЭРМ+ДЭТА (*b*)

Fig. 1. Infrared spectrum of derived surface-active compounds: OA+TEA (*a*), OA+EpCO+DETA (*b*)

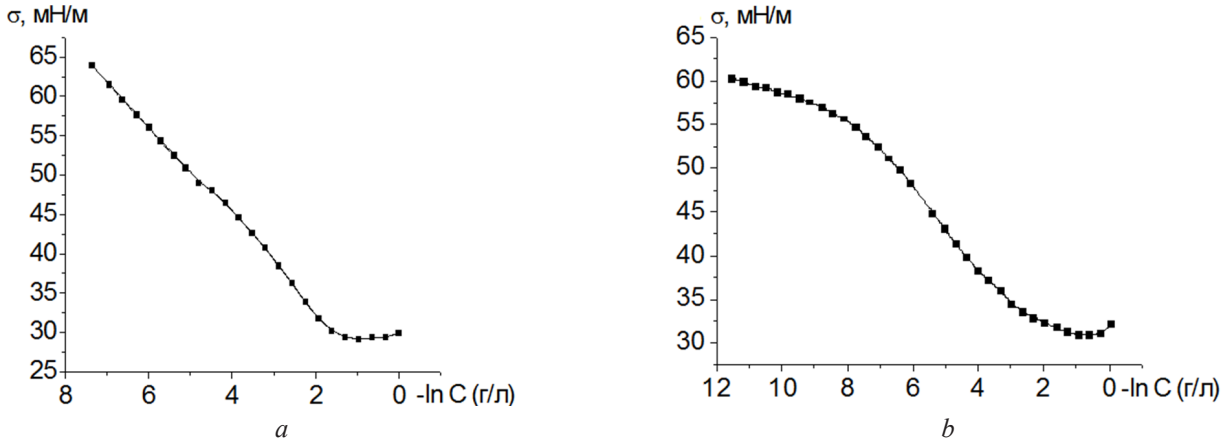


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов исследуемых ПАВ: ОК+ТЭА (*a*) и ОК + ЭРМ +ДЭТА (*b*)

Fig. 2. Isotherms of the surface tension of aqueous solutions of the studied surfactants: OA+TEA (*a*), OA+EpCO+DETA (*b*)

Результаты и их обсуждение. Объекты исследований – концентрированные эмульсии, в состав которых входило дизельное топливо, сивушное масло, содержащее воду, и ПАВ. Сивушное масло (ГОСТ 17071-91) представляет собой прозрачную маслянистую жидкость с резким запахом светло-желтого цвета, не содержащую механических примесей и характеризующуюся следующими физико-химическими показателями: температурный предел перегонки при давлении 101,325 кПа – не менее 120 ºС, плотность при 20 ºС ≤ 0,837 г/см^3, показатель преломления ≥ 1,395. В работе применяли дизельное топливо (СТБ 1658-2015), обладающее достаточно высокой температурой кипения и вспышки ($T_{всп}$ = 69–119 ºС; $T_{кип}$ = 280 ºС), т.е. характеризуется достаточно высокой пожаробезопасностью и не требует дополнительных затрат при эксплуатации и дозировке.

В эксперименте использовали разработанные и синтезированные нами ПАВ: 1) ОК+ТЭА образуется по реакции нейтрализации мягкого основания низкомолекулярного аминоспирта (триэтаноламина, ТЭА) с олеиновой кислотой (ОК); 2) ОК+ЭРМ+ДЭТА – композиция на основе ОК, диэтилентриамина (ДЭТА) и эпоксидированного рапсового масла (ЭРМ), которая получается в результате протекания реакции аминирования карбоновых кислот с образованием аминопроизводных жирных кислот (аммониевых солей или амидов), воды и свободного глицерина [15].

На основании анализа ИК-спектров для полученных ПАВ (рис. 1) установлено, что присутствуют полосы валентных и деформационных колебаний для углеводородных фрагментов (668, 722 (724), 1378, 1456 (1464), дуплет 2853 и 2924 (2925) см$^{-1}$), валентных колебаний между атомами углерода и кислорода (1050 и 1116; 1038, 1076 и 1156 см$^{-1}$), деформационных и валентных колебаний гидроксильных –O–H (1403, 3005 (3007) см$^{-1}$) групп.

На спектрах также есть характеристические полосы для валентных колебаний эфирных групп карбоновых кислот >C=O 1263 и 1712 см$^{-1}$, а также полосы 1555 (1567) и 1650 см$^{-1}$, отвечающие за деформационные колебания >N–H (полосы амида карбоновой кислоты, амид II), и 3298 и 3337 см$^{-1}$, характеризующие валентные колебания аминогрупп для ассоциированных аминов. Данные факты свидетельствуют о ряде химических взаимодействий и образовании соединений, содержащих реакционноспособные гидроксильные и карбоксильные, амино- и амидогруппы и др.

Для изучения коллоидно-химических свойств исследуемых ПАВ готовили их разбавленные растворы (начальная концентрация 1 г/л) в присутствии избытка гидроксида натрия. Для композиции состава ОК+ЭРМ+ДЭТА, характеризующейся более низкой растворимостью в воде, чем этаноламиновое мыло ОК+ТЭА, для приготовления истинных растворов предварительно к навеске ПАВ добавляли гидротропный компонент – изопропиловый спирт (1,6 мас.%). Затем в колбу добавляли дистиллированную воду, подщелоченную до pH 11,5, чтобы исключить влияние гидролиза на точность измерения разбавленных растворов [15].

На рис. 2 приведены изотермы поверхностного натяжения водных растворов исследуемых ПАВ в щелочной среде, которые позволяют зафиксировать два сопряженных явления: завершение

формирования адсорбционного слоя на поверхности раствора и возникновение мицелл в объеме жидкой фазы [13].

Полученные в результате эксперимента изотермы для исследуемых ПАВ имеют классический вид, характерный для растворов индивидуальных мицеллообразующих ПАВ, что подтверждает факт образования ПАВ в результате химического взаимодействия между компонентами в процессе протекания мультикомпонентной реакции. На основании изотерм поверхностного натяжения (рис. 2) рассчитаны коллоидно-химические характеристики ПАВ на границе раздела фаз раствор/воздух, которые представлены в табл. 1.

Таблица 1. **Коллоидно-химические характеристики водных растворов ПАВ**

Table 1. **Colloid-chemical characteristics of aqueous solutions of surfactants**

ПАВ	$C_{ККМ}$, г/л	$\sigma_{ККМ}$, мН/м	$\Gamma_m \cdot 10^6$, моль/м^2	$S_m \cdot 10^{20}$, м^2	$-G \cdot 10^3$, Дж/моль	ГЛБ
ОК+ТЭА	0,228	29,94	2,62	63,37	29,03	20,7
ОК+ЭРМ+ДЭТА	0,312	30,81	0,74	224,86	31,39	21,1

Представленные показатели близки по своим значениям и характеризуют исследуемые ПАВ как эффективные мицеллообразующие системы за исключением максимальной адсорбции и посадочной площадки, которые отличаются в 3,5 раза. Следовательно, ОК+ТЭА является более перспективным поверхностно-активным объектом для дальнейшего применения в качестве эмульгатора. Полученные значения ГЛБ – критерии оценки качества ПАВ, их поверхностных и объемных свойств. Значения ГЛБ исследуемых ПАВ довольно высоки. Поэтому они являются гидрофильными компонентами, солюбилизирующими агентами, которые можно использовать для разных целей в нефтяной промышленности [15, 16]. Солюбилизация приводит к более равномерному распределению углеводородов по всему объему, так как происходит увеличение энтропии при переходе углеводорода из капли в мицеллы ПАВ, которое сопровождается дополнительным снижением межфазного натяжения и межфазной турбулентностью. Данные ПАВ выполняют роль эмульгаторов, которые добавляются в низких концентрациях, чтобы улучшить стабильность эмульсий и снизить потребность в энергии смешивания, они позволяют дольше сохранять водно-дизельное топливо.

В данной работе для получения концентрированных эмульсий методом *in situ* ПАВ, например ОК+ТЭА, у которого поверхностное натяжение (σ = 29,94 мН/м) близко к аналогичному значению для дизельного топлива (σ = 27,96 мН/м), вводили в систему, что способствует протеканию самопроизвольного эмульгирования. На межфазной границе раздела вода/масло происходит резкое снижение поверхностного натяжения и солюбилизация органической фазы мицеллярными растворами ПАВ, что приводит к образованию структурированной коллоидной системы, содержащей более 72 % дизельного топлива.

Результаты эксперимента по получению топливных эмульсий приведены в табл. 2. Целевой объем эмульсии при синтезе в лабораторных условиях составлял 65 мл. Процесс перемешивания при получении эмульсии около 2 ч. Как правило, для всех случаев применяли перемешивание на магнитной мешалке с одинаковой скоростью вращения якоря, за исключением системы № 6, где использовали диспергатор ULTRA-TURRAX T 25 basic и лабораторный реактор погружали в водяную баню с T = 50 ºС.

В результате эксперимента при визуальном наблюдении за динамикой устойчивости эмульсий установлено, что наиболее устойчивыми к коалесценции являются эмульсии № 1, 2, 5.

Структура эмульсий № 1 и 2 была оценена на телевизионном микроскопе «Телемик-1», предназначенном для углубленного исследования микрофрагментов контролируемого объекта в излучении видимого диапазона при проходящем свете. Для сравнения была приготовлена контрольная система из дизельного топлива и сивушного масла в объемном соотношении 5:1, которая представляла собой мутную жидкость светло-желтого цвета. В результате установлено, что при наблюдении под микроскопом при 100-кратном увеличении эмульсии № 1 и 2 однородны по сравнению с контрольной.

Далее полученные эмульсии № 1, 2 и контрольный образец без ПАВ исследовали на стабильность при различных температурах окружающего воздуха. Эти дисперсные системы подвергали испытаниям с изменением температуры: замораживанию в течение суток при –18 ºС и последующей разморозке при 20 ºС, в результате чего происходил переход из расслоившейся системы при понижении температуры к первоначальной однородной при выдерживании при 20 ^{0}С при встряхивании вручную пробирок с эмульсиями № 1 и 2, при этом контрольный образец остается неоднородным и подвергается дальнейшему расслоению. Согласно литературным данным [1], стабильными считаются топливные эмульсии, которые не расслаиваются на раздельные фазы в течение трех месяцев. Нами была получена лабораторная партия топливной эмульсии (V = 1,5 л), стабилизированной ОК+ТЭА по рецептуре № 2 (табл. 2), которая сохраняла стабильность при длительном хранении при комнатной температуре в течение 8 месяцев.

Таблица 2. **Состав полученных концентрированных топливных эмульсий**

Table 2. **Composition of the resulting concentrated fuel emulsions**

Номер образца	Содержание компонентов в системе, %			Описание полученной системы
	ПАВ	сивушное масло с водой, %	дизельное топливо, %	
1	7,69 % ОК+ЭРМ+ДЭТА	15,38	76,92	Однородная жидкая прозрачная система красноватого цвета
2	7,69 % ОК+ТЭА	15,38	76,92	Однородная жидкая прозрачная система желтоватого цвета
3	4 % смеси исследуемых ПАВ (1:1)	15,38	80,62	Неоднородная система, содержащая отдельные, не проэмульгированные капельки воды
4	5 % ОК+ТЭА	10	85	В системе видны мелкодисперсные капельки воды после прекращения перемешивания, агрегация капель эмульсии
5	6 % ОК+ТЭА	10	84	Однородная жидкая прозрачная система желтоватого цвета
6	8 % ОК+ТЭА	20	72	В системе наблюдаются отдельные мелкодисперсные капельки, на поверхности много пены, после разрушения которой система становится прозрачной, однородной, желтоватого цвета, однако затем происходит коалесценция капель эмульсии и появляется водная фаза
7	6 % ОК+ТЭА	19	75	Использовалась закрытая система при эмульгировании. Жидкая прозрачная система желтоватого цвета с мелкодисперсными каплями воды на дне

Заключение. Подтверждена практическая возможность получения эмульсионных топливных систем «вода в масле» со смешанной органической фазой, которые потенциально позволяют снизить расход топлива и температуру сгорания, дают возможность эффективнее проводить процесс сжигания и уменьшать выбросы оксидов азота и сажи в атмосферу, а также рационально утилизировать сивушное масло.

В результате лабораторных исследований выявлено, что наиболее однородными и устойчивыми являются топливные эмульсии типа «вода в масле», характеризующиеся процентным соотношением дизельное топливо/сивушное масло/ПАВ-эмульгатор – 76,9–84/10–15,3/6–7,7. Показано, что более эффективным эмульгатором оказался реагент на основе триэтаноламина и олеиновой кислоты. Экспериментально установлено, что эмульсии способны сохранять свойства при внешних температурных воздействиях, поэтому в дальнейшем перспективно изучить реологические свойства подобных систем для оценки их поведения под действием напряжения сдвига, а также оценить их теплотворную способность.

Список использованных источников

1. Ваганов, К. В. Разработка способов снижения выбросов загрязняющих веществ в атмосферу путем модифицирования дизельных топлив: автореф. дис. … канд. техн. наук : 03.00.16 / К. В. Ваганов ; Пермский гос. техн. ун-т. – Пермь, 2010. – 16 с.

2. Current Trends in Water-in-Diesel Emulsion as a Fuel / M. Y. Khan [et al.] // Sci. World J. – 2014. – Article ID 527472. – 15 pages. http://doi.org/10.1155/2014/527472

3. Применение водно-топливных эмульсий (ВТЭ) в топливных технологиях [Электронный ресурс]. – 2010. – Режим доступа: https://neftegaz.ru/science/Energetika/332105-primenenie-vodno-toplivnykh-emulsiy-vte-v-toplivnykh-tekhnologiyakh. – Дата доступа: 18.02.2022.

4. Ghojel, J. Heat release model for the combustion of diesel oil emulsions in DI diesel engines / J. Ghojel, D. Honnery // Appl. Therm. Eng. – 2005. – Vol. 25, iss. 14–15. – P. 2072–2085. http://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2005.01.016

5. Uslum, S. Combustion and emission characteristics of isoamyl alcohol-gasoline blends in spark ignition engine / S. Uslum, C. Bahattin // Fuel. – 2020. – Vol. 262. – P. 116496. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116496

6. Alternative fuels composed by blends of nonionic surfactant with diesel an water: engine performance and emissions / A. A. Dantas Neto [et al.] // Braz. J. Chem. Eng. – 2011. – Vol. 28, N 3. – P. 521–531. https://doi.org/10.1590/S0104-66322011000300017

7. Babak, V. G. Highly concentrated emulsions. Physicochemical principles of the preparation and stability / V. G. Babak // Russ. Chem. Rev. – 2008. – Vol. 77, N 8. – P. 683–708. https://doi.org/10.1070/RC2008v077n08ABEH003794

8. Highly concentrated (gel) emulsions: formation and properties (Chapter 13) / C. Solans [et al.] // Interface Science and Technology. – 2004. – Vol. 4. – P. 511–555. https://doi.org/10.1016/s1573-4285(04)80015-2

9. Zinchenko, A. Z. Hydrodynamical interaction of deformable drops (Chapter 10) / A. Z. Zinchenko, R. H. Davis // Interface Science and Technology. – 2004. – Vol. 4. – P. 391–447. https://doi.org/10.1016/S1573-4285(04)80012-7

10. Physical chemistry of highly concentrated emulsions / R. Foudazi [et al.] // Adv. Colloid Interface Sci. – 2015. – Vol. 220. – P. 78–91. http://doi.org/10.1016/j.cis.2015.03.002

11. Babak, V. G. Highly Concentrated Emulsions: Physicochemical Principles of Formulation / V. G. Babak, M.-J. Stébé // J. Dispers. Sci. Technol. – 2002. – Vol. 23, iss. 1–3. – P. 1–22. https://doi.org/10.1080/01932690208984184

12. Emulsification of highly concentrated emulsions – A criterion of shear stability / I. Masalova [et al.] // J. Rheol. – 2018. – Vol. 62. – P. 781–790. https://doi.org/10.1122/1.5018794

13. Способ получения эмульсионного состава дизельного топлива: пат. RU 2 616 921 / А. А. Сибирякова, Е. А. Гордиенко, А. В. Таран, Ю. А. Таран. – Опубл. 18.04.2017.

14. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение / А. А. Абрамзон. – Л.: Химия, 1981. – 304 с.

15. Опанасенко, О. Н. Поверхностные свойства анионно-ориентированных цвиттер-ионных ПАВ на основе аминов и карбоновых кислот / О. Н. Опанасенко, Н. В. Яковец, Н. П. Крутько // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 3. – С. 29–37.

16. Ланге, К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге. – СПб.: Профессия, 2005. – 240 с.

References

1. Vaganov K. V. *Development of ways to reduce emissions of pollutants into the atmosphere by modifying diesel fuels*. Perm, 2010. 16 p. (in Russian).

2. Khan M. Y., Abdul Karim Z. A., Hagos F. Y., Aziz A. R. A., Tan I. M. Current Trends in Water-in-Diesel Emulsion as a Fuel. *The Scientific World Journal,* 2014, Article ID 527472. http://doi.org/10.1155/2014/527472

3. *The use of water-fuel emulsions (WFE) in fuel technologies*. 2010. Available at: https://neftegaz.ru/science/Energetika/332105-primenenie-vodno-toplivnykh-emulsiy-vte-v-toplivnykh-tekhnologiyakh/ (accessed 19 February 2021) (in Russian).

4. Ghojel J., Honnery D. Heat release model for the combustion of diesel oil emulsions in DI diesel engines. *Applied Thermal Engineering*, 2005, vol. 25, iss. 14-15. pp. 2072–2085. http://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2005.01.016

5. Uslum S., Bahattin C. Combustion and emission characteristics of isoamyl alcohol-gasoline blends in spark ignition engine. *Fuel*, 2020, vol. 262, pp. 116496. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116496

6. Dantas Neto A. A., Fernandes M. R., Barros Neto E. L., Castro Dantas T. N., Moura M. C. P. A. Alternative fuels composed by blends of nonionic surfactant with diesel an water: engine performance and emissions. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2011, vol. 28, no. 3, pp. 521–531. https://doi.org/10.1590/S0104-66322011000300017

7. Babak V. G. Highly concentrated emulsions. Physicochemical principles of the preparation and stability. *Russian Chemical Reviews,* 2008, vol. 77, no. 8, pp. 683–708. https://doi.org/10.1070/RC2008v077n08ABEH003794

8. Solans C., Esquena J., Azemar N., Rodriguez C., Kunieda H. Highly concentrated (gel) emulsions: formation and properties (Chapter 13). *Interface Science and Technology*, 2004, vol. 4, pp. 511–555. https://doi.org/10.1016/s1573-4285(04)80015-2

9. Zinchenko A. Z., Davis R. H. Hydrodynamical interaction of deformable drops (Chapter 10). *Interface Science and Technology*, 2004, vol. 4, pp. 391–447. https://doi.org/10.1016/S1573-4285(04)80012-7

10. Foudazi R., Qavi S., Masalova I., Malkin A. Ya. Physical chemistry of highly concentrated emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science,* 2015, vol. 220, pp. 78–91. http://doi.org/10.1016/j.cis.2015.03.002

11. Babak V. G., Stébé M.-J. Highly Concentrated Emulsions: Physicochemical Principles of Formulation. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2002, vol. 23, no. 1–3, pp. 1–22. https://doi.org/10.1080/01932690208984184

12. Masalova I., Fabrice K. K., Tshilumbu N. N., Naziem G., Malkin A. Ya. Emulsification of highly concentrated emulsions – A criterion of shear stability. *Journal of Rheology*, 2018, vol. 62, pp. 781–790. https://doi.org/10.1122/1.5018794

13. Sibiryakova A. A., Gordienko E. A., Taran A. V., Taran YU. A. *Method of obtaining emulsion composition of diesel fuel.* Patent RU 2 616 921. Publ. date 18.04.2017 (in Russian).

14. Abramzon A. A. *Surfactants. Properties and application*. Leningrad, Khimiya Publ., 1981. 304 p. (in Russian).

15. Opanasenko O. N., Yakavets N. V., Krut'ko N. P. Surface properties of anionically-oriented zwitterionic surfactants based on amines and carboxylic acids. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*. 2017, no. 3, pp. 29–37 (in Russian).

16. *Lange K. R. Surfactants: synthesis, properties, analysis, application*. St. Petersburg, Professiya Publ., 2005. 240 p. (in Russian).

Информация об авторах

Яковец Наталья Вячеславовна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yakovetsnataly@gmail.com

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

Information about the authors

Yakavets Natallia V. – Ph. D (Chemistry), Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yakovetsnataly@gmail.com

Krut'ko Nikolai P. – Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

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

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ
ANALYTICAL CHEMISTRY

УДК 543.054
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-178-185

Поступила в редакцию 09.11.2021
Received 09.11.2021

Т. Н. Генарова[1,2], С. М. Лещев[2], А. А. Картузова[2]

[1]Институт тепло- и массобмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
[2]Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

СОСТАВ ТЯЖЕЛОЙ ПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ РЕЧИЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ПИРОЛИЗНОГО МАСЛА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

Аннотация. Проблема альтернативных источников углеводородных топлив в настоящее время чрезвычайно актуальна. Постоянный рост органополимерных отходов, в частности автомобильных шин, стимулировал поиск способов их переработки. Известно, что перспективным методом их переработки является пиролиз в различных режимах [1]. Комплексное изучение состава и свойств образующихся пиролизных масел, полученных из отработанных шин, позволит выяснить возможность их использования в качестве вторичного сырья для производства углеводородных топлив. В работе с использованием метода экстракционной пробоподготовки определен компонентный состав тяжелой парафинистой нефти Речицкого месторождения и пиролизного масла, полученного при термической обработке резинотехнических изделий в среде азота, методами ИК-спектроскопии, элементного и ГХ-МС анализа. Кроме того, определены их фракционный состав, плотности фракций, а также йодное число. На основании полученных результатов сделаны выводы о схожести и различиях пиролизного масла с нефтью. Высказано предположение, что жидкие продукты пиролиза после соответствующей обработки могут быть использованы в качестве добавок к нефтепродуктам, что способствует решению проблем не только как утилизации отработанных шин, так и истощения легкодоступных запасов нефти.

Ключевые слова: пиролиз, пиролизные масла, нефть, ГХ-МС метод

Для цитирования. Генарова, Т. Н. Состав тяжелой парафинистой нефти Речицкого месторождения и пиролизного масла, полученного из резинотехнических отходов / Т. М. Генарова, С. М. Лещев, А. А. Картузова // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 2 – С. 178–185. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-178-185

T. N. Henarava[1,2], S. M. Leschev[2], A. A. Kartuzava[2]

[1]A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Science of Belarus, Minsk, Belarus
[2]Belarusian State University, Minsk, Belarus

COMPOSITION OF HEAVY PARAFFINIC OIL OF FROM THE RECHITSA FIELD AND PYROLYSIS OIL OBTAINED FROM RUBBER WASTE

Abstract. The problem of alternative sources of hydrocarbon fuels is currently of great importance. The constant growth of organopolymer waste, in particular, automobile tires, has stimulated the search for ways to recycle them. It was found that a promising method of their processing is pyrolysis in various modes [1]. A comprehensive study of the composition and properties of the resulting pyrolysis oils obtained from used tires will make it possible to find out the possibility of their use as a secondary raw material for the production of hydrocarbon fuels. In this work, the component composition of heavy paraffinic oil from the Rechitsa field and pyrolysis oil obtained during the thermal treatment of rubber products in a nitrogen atmosphere, by methods of IR spectroscopy, elemental and GC-MS analysis, has been investigated. In addition, their fractional composition, density of fractions, as well as iodine number have been determined. Based on the results obtained, conclusions were drawn about the similarities and differences between pyrolysis oil and petroleum. It has been suggested that liquid pyrolysis products, after appropriate treatment, can be used as additives to petroleum products, which contributes not only to solving the problems of both the disposal of used tires, but also the depletion of readily available oil reserves.

Keywords: pyrolysis, pyrolysis oils, oil, GC-MS method

For citation. Henarava T. N., Leshchev S. M., Kartuzava A. A. Composition of heavy paraffinic oil from the Rechitsa field and pyrolysis oil obtained from rubber waste. *Vestsi Natsyyanal`nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series,* 2022, vol. 58, no. 2, pp. 178–185 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-178-185

© Генарова Т. Н., Лещев С. М., Картузова А. А., 2022

Введение. Исследование перспективных видов топлива и одновременно переработка резинотехнических отходов актуально ввиду истощения доступных запасов нефти. Предполагается, что образующиеся пиролизные масла могут быть использованы в качестве вторичного сырья для производства углеводородного топлива [2]. Компонентный состав пиролизного масла в настоящее время изучен недостаточно, а его сравнение с нефтью до сих пор не проводился. Цель работы – сравнение компонентного состава тяжелой парафинистой нефти Речицкого месторождения и пиролизного масла, полученного из резинотехнических отходов, для возможности дальнейшего использования пиролизного масла в качестве моторного топлива.

Работы, посвященные анализу пиролизных масел, показали, что жидкие продукты переработки автомобильных шин представляют собой сложную смесь многих сотен веществ. Основными классами органических соединений являются ароматические углеводороды, алкены, алканы, серо-, азот-, кислородсодержащие и даже хлорорганические соединения, включая различные спирты, органические кислоты и основания [3–6].

Многие исследования посвящены изучению возможности использования пиролизных масел в качестве моторных и других топлив. Так, в работе [6] обнаружено, что скорость горения и коэффициенты воспламенения пиролизных масел оказались практически идентичными с топочным маслом и смесью печного топлива с пиролизным маслом (5 мас.%), что указывает на практически неразличимые характеристики горения для обоих видов топлива.

Установлено [7], что плотность пиролизного масла (0,92 г/м^3) оказалась выше плотности дизельного топлива (0,85 г/м^3), взятого для смешения; кинематическая вязкость пиролизного масла немного ниже дизельного топлива. Была обнаружена также пониженная каталитическая активность дизельного катализатора окисления ввиду значительного содержания серы в пиролизном масле. В работе [8] пиролизное масло также сравнивалось с дизельным топливом и смешивалось с ним. Установлено, что температура вспышки и цетановое число пиролизного масла ниже, а плотность и вязкость выше, чем у дизельного топлива.

В работе [9] исследована фракция пиролизного масла, перегнанная от 60 до 250 °С, и обнаружено, что она имеет близкую теплотворную способность, чем у дизельного топлива, но более высокое содержание серы и более низкую вязкость. В работе [10] при перегонке пиролизного масла установлено, что фракция с температурой кипения, аналогичной автомобильному дизельному топливу (150–350 °С), соответствует стандартным техническим характеристикам топлива, но температурная фракция, аналогичная бензиновой (70–150 °С), не соответствует требуемой спецификации.

Экспериментальная часть

Пиролиз. Пиролиз резинотехнических отходов проводили на лабораторной установке со шнековым термолизным реактором ШТР-10. В ходе экспериментов в реактор подавалась резиновая крошка диаметром 2 мм и газообразный азот. Время выдержки материала в реакторе – 18 мин. Температура пиролиза составила 500 °С. Схема реактора (рис. 1) и описание процесса пиролиза резиновой крошки автомобильных шин представлены в работе [11]. Анализ пиролизного масла и нефти проводили предложенными в работе классическими методами.

Определение йодного числа. Массовую долю непредельных углеводородов в фракциях нефти и пиролизного масла определяли согласно методике ГОСТ 2070-82.

ИК-Фурье спектроскопия. Образцы нефти и пиролизного масла смешивали с мелкодисперсным KBr и спрессовывали в таблетки. ИК-спектры были записаны на ИК-Фурье спектрометре Protege 460 фирмы Nicolet (США) со спектральным разрешением 1 см$^{-1}$.

Элементный анализ. Элементный анализ образцов и их фракций проводили на HCNS/O-анализаторе VarioMicroCube (Elementar, Германия).

Фракционная перегонка. Образцы нефти и пиролизного масла объемом 100 мл помещали в круглодонную колбу объемом 250 мл, добавляли центры кипения. Проводили фракционную перегонку и отгоняли образующиеся фракции в интервале температур 30–410 ºС с использованием дефлегматора длиной 20 см. Фракционную перегонку проводили сначала при атмосферном давлении (до 250 ºС), а после – при вакууме с помощью вакуумного насоса Vacuumbrand

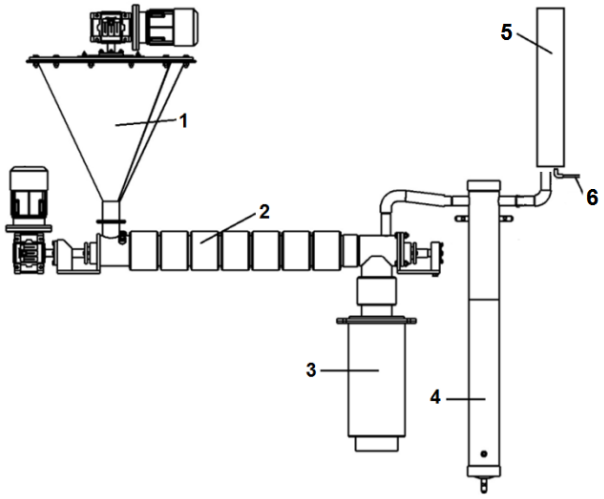


Рис. 1. Схема установки пиролиза ШТР-10: *1* – дозатор; *2* – реактор с нагревательными элементами; *3* – бункер для сброса твердого углерода; *4* – конденсатор; *5* – выхлопная труба; *6* – дожигатель

Fig. 1. Scheme of the SPR-10 pyrolysis unit: 1 – dispenser; 2 – reactor with heating elements; 3 – bunker for dumping solid carbon; 4 – capacitor; 5 – exhaust pipe; 6 – afterburner

CVC 3000 до 450 °C. Температуру вуакуумной перегонки сопоставляли с реальными с помощью номограммы.

Определение плотности. С помощью вибрационного измерителя жидкости ВИП-2М TERMEX были измерены плотности легких и средних фракций.

Пробоподготовка. Навеску нефти Речицкого месторождения и пиролизного масла массой 0,90 г помещали в стеклянную колбу и добавляли 15-кратный избыток *н*-гексана, полученные смеси помещали в холодильник на 24 ч (при температуре –18 ºС). После этого проводили отделение смолисто-асфальтеновых веществ путем фильтрования гексановых растворов через фильтр «Синяя лента» после декантирования гексанового растворов нефти и пиролизного масла.

Для более детального анализа природы углеводородов и других органических соединений в исследуемых образцах применяли метод газовой хромато-масс-спектрометрии с использованием разработанной в работе [15] экстракционной пробоподготовки, основанной на ступенчатой экстракции гексановых растворов исследуемых образцов водой, водными растворами соляной кислоты и гидроксида натрия, этиленгликолем, диметилсульфоксидом и олеумом.

Газовая хромато-масс-спектрометрия. Для качественного и количественного определения химического состава образцов использовали газовый хроматограф Agilent 7890A, снабженный масс-спектрометром Agilent 5975C MSD (Agilent Technologies, США). При исследовании использовали капиллярную колонку HP-5MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм). Сбор данных и обработку хроматограмм проводили с помощью программного обеспечения Mass Hunter (Agilent Technologies, США). В качестве газа-носителя использовали гелий (скорость потока – 1 мл/мин). Объем вводимой пробы – 1 мкл. Температурный градиент: 80 °C (выдержка 3 мин), от 80 до 300 °C со скоростью 10 °C /мин, 300 °C (выдержка 20 мин). Параметры масс-спектрометрического детектора: ионизация электронным ударом, энергия ионизации – 70 эВ, температура ионного источника – 230 °C, температура квадруполя – 150 ºС. Идентификацию соединений проводили с помощью библиотеки масс-спектров NIST17 в режиме полного сканирования масс-детектора по времени удерживания компонентов. Суммарная площадь пиков принята за 100 %. Коэффициенты чувствительности для всех веществ были условно приняты равными единице.

Результаты и их обсуждение. Состав нефтей в зависимости от месторождения варьируется в широких пределах, но в них практически отсутствуют алкены, кроме месторождений вблизи урановых руд, содержащих до 10 % алкенов [12]. Пиролизное масло из отработанных автомобильных шин представляет собой темно-коричневую жидкость с неприятным запахом, состоящую из большого количества различных органических соединений с широким диапазоном по молекулярной массе и полярности.

Обнаружено, что содержание смолисто-асфальтеновых соединений при –18 ºС в пиролизном масле составило 6,2±0,1 мас.%, а в нефти – 10,1±0,1 мас.% по отношению к массе исходного образца, в нефти Карачаганакского месторождения – 0,1 %. Результаты элементного анализа представлены в табл. 1.

Таблица 1. **Элементный состав пиролизного масла и нефти**

Table 1. **Elemental composition of pyrolysis oil and petroleum**

Образец	C, мас.%	N, мас.%	H, мас.%	S, мас.%
Пиролизное масло в среде азота	89±0,09	0,62±0,002	8,8±0,001	0,95±0,001
Сырая нефть	87±0,08	0	10,5±0,01	0,7±0,001

В работе [13] указано, что в нефти Карачаганакского месторождения содержание серы составляет 0,65 %. В пиролизном масле содержание азота объясняется наличием капролактама, анилина, бензотиазола и др. Массовое содержание непредельных углеводородов, рассчитанное по методу определения йодного числа в пересчете на стирол, для пиролизного масла составило 27,8±0,2 %, нефти – 1,2±0,06 %. Результаты определения йодного числа образцов представлены в табл. 2.

Таблица 2. **Йодные числа фракций нефти и пиролизного масла**

Table 2. **Iodine numbers of petroleum and pyrolysis oil fractions**

Параметр	Нефть					Пиролизное масло				
	исходная	1 фр.	2 фр.	3 фр.	4 фр.	исходное	1 фр.	2 фр.	3 фр.	4 фр.
Йодное число	2,6	<1	–	–	–	56,7	83,5	87,2	46,2	44,0

Таблица 3. **Результаты проведения фракционной перегонки нефти и пиролизного масла, плотности легких и средних фракций**

Table 3. **Results of fractional distillation of petroleum and pyrolysis oil, density of light and medium fractions**

Вещество	Масса, г	Интервал температур, ˚С	Массовая доля, %	Цвет	Плотность, г/см^3
Фракции нефти					
Исходная	124,4	–	–	Черно-коричневый	0,96
Фракция 1	7,3	50–125	4,3	Бесцветный	0,71
Фракция 2	47,4	125–250	34,1	Бесцветный	0,78
Фракция 3	20,9	250–350	14,0	Желтоватый	0,84
Фракция 4	19,8	350–450	12,3	Желтый	–
Твердый остаток	47,3	–	35,1	Черно-коричневый	–
Фракции пиролизного масла					
Исходная	132,0	–	–	Черно-коричневый	0,91
Фракция 1	21,4	38–125	16,2	Желтоватый	0,77
Фракция 2	52,8	125–220	40,0	Желто-зеленый	0,87
Фракция 3	22,7	250–350	17,2	Темно-зеленый	0,97
Фракция 4	13,4	350–450	10,1	Желто-коричневый	–
Твердый остаток	18,8	–	14,2	Черно-коричневый	–

Содержание большого количества алкенов в пиролизном масле находится в полном согласии с химией процесса пиролиза. Выполнено отнесение полос поглощения ИК-спектров к основным классам химических соединений [14] и установлено, что пиролизное масло представляет собой сложную смесь ароматических углеводородов, алканов, алкенов и гетероциклических кислород-, серо- и азотсодержащих органических соединений. Анализ ИК-спектров сырой нефти позволил установить, что она содержит алканы, ароматические соединения.

Пиролизное масло представляет собой смесь углеводородов с интервалом температур кипения от 70 до 400 °С [4]. В результате проведения фракционной перегонки нефти и пиролизного масла при нагреве до 410 °С были получены 4 фракции (бензиновая, керасиновая, дизельная и масляная). Выход летучих фракций представлен в табл. 3.

Как и предполагалось, с увеличением диапазона температур кипения плотность растет, при этом плотности фракций пиролизного масла оказались выше плотности фракций нефти. Согласно ГОСТ 305-82 плотность дизельного топлива при температуре 20 °С не должна превышать 0,86 г/см^3, чему соответствуют три фракции нефти (бензиновая, керосиновая и дизельная), однако уже вторая фракция пиролизного масли имеет плотность, превышающую данное значение (0,87 г/см^3). Плотность фракций пиролизного масла выше, чем у нефти в связи с повышенным содержанием ароматических углеводородов. Плотность нефти Карачаганакского месторождения составляет 0,85 г/см^3.

Цвета фракций имеют значительные отличия. В частности, у фракций нефти цвета светлее, в то время как пиролизного масла – значительно темнее в основном ввиду большого содержания непредельных углеводородов, о чем можно судить по исходному состоянию фракций. У нефтяной фракции вакуумного газойля – желтое твердое (при комнатной температуре) вещество (похожее на воск), у фракции вакуумного газойля пиролизного масла – желто-коричневая маслянистая вязкая жидкость. Если сравнить твердые остатки (гудрон) нефти и пиролизного масла после фракционной перегонки, то можно заметить, что массовая доля гудрона в нефти больше, чем в пиролизном масле. По внешнему виду и консистенции остаток от перегонки пиролизного масла был очень схож с остатком от перегонки нефти. Цвет фракций пиролизного масла темнее, в том числе за счет окисляемости непредельных углеводородов. Предположительно, гудрон от перегонки пиролизного масла можно также смешивать с гудроном от перегонки нефти и использовать, например, для производства дорожных, кровельных материалов, строительных битумов и др.

Таким образом, пиролизное масло перегоняется в широком интервале температур, содержание летучих фракций достаточно велико, что делает пиролизное масло перспективным источником моторного топлива или добавок к нему после проведения дополнительной переработки, например гидроочистки. На рис. 2 представлены хроматограммы фракций перегонки нефти.

Результаты ГХ-МС анализа фракций нефти показали, что основными соединениями являются алканы, алкилбензолы и алкилнафталины, из них основную часть составляют: толуол, диметилбен-

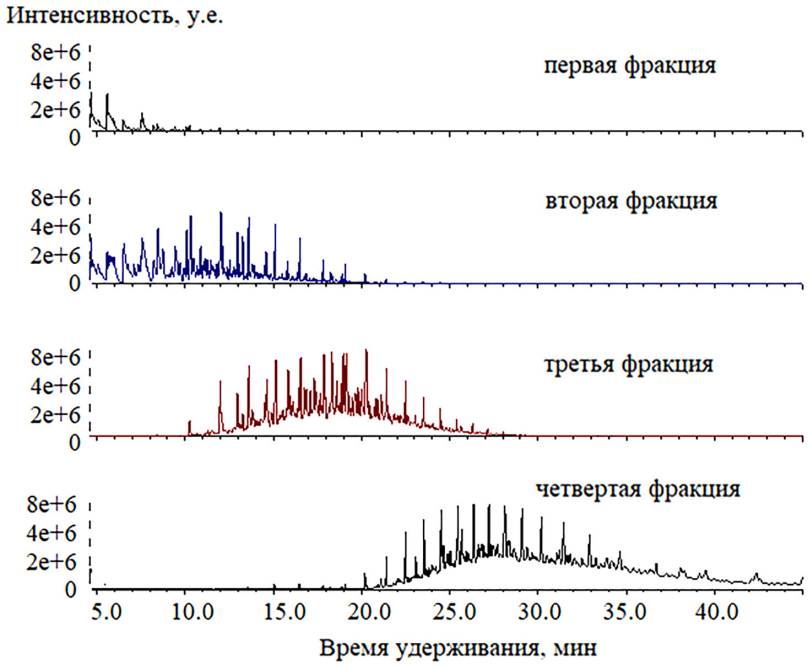


Рис. 2. Хроматограммы фракций нефти, полученных после фракционной перегонки

Fig. 2. Chromatograms of petroleum fractions obtained after fractional distillation

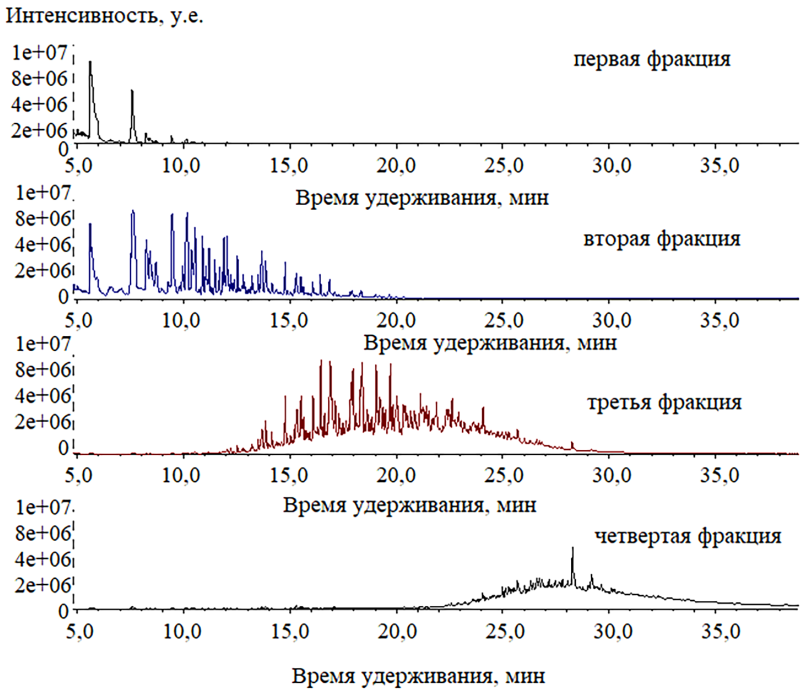


Рис. 3. Хроматограммы фракций пиролизного масла, полученных после фракционной перегонки
Fig. 3. Chromatograms of pyrolysis oil fractions obtained after fractional distillation

зол, *n*-ксилол, декан, триметилбензол, ундекан, тетраметилбензол, тридекан, тетрадекан, пентадекан, гексадекан, диметилнафталин, гептадекан, метилгептадекан, тетраметилгексадекан, триметилнафталин и эйкозан. Хроматограммы полученных фракций пиролизного масла представлены на рис. 3.

Результаты хроматографического анализа фракций пиролизного масла показывают, что основными соединениями являются: толуол, этилбензол, диметилбензол, фенол, анилин, стирол, лимонен, бензотиазол, метилстирол, *n*-цимол, триметилбензол, инден, диметилинден, капролактам, нафталин, метилнафталин, бифенил, диметилнафталин, диметилхинолин, триметилнафталин, аценафтен, флуорен, метилфлуорен, диметилфенантрен, флуорантен, пирен и метилпирен.

По четвертой фракции видно, что с ростом температуры кипения пики смещаются в сторону большего времени удерживания, т.е. происходит определенная дифференциация по молекулярной массе веществ, но количество компонентов при этом мало меняется. С ростом температуры возрастает фон хроматограммы, т.е. в процессе перегонки возможно протекание процессов полимеризации и димеризации компонентов исследуемых образцов.

При ГХ-МС анализе фракций пиролизного масла и нефти можно заметить, что во всех фракциях пиролизного масла большое содержание непредельных и ароматических углеводородов, среди которых довольно много полициклических ароматических углеводородов (нафталин, фенантрен, аннулен, флуорен, пирен и их замещенные и др.). Во фракциях нефти же наблюдается большое количество нафтенов и алканов (первичные, вторичные, третичные), непредельных и ароматических углеводородов значительно ниже, чем во фракциях пиролизного масла, или вовсе отсутствуют.

Следовательно, несмотря на относительно «зеленое» производство пиролизного масла, оно более токсично по сравнению с нефтью в основном из-за высокого содержания полициклических ароматических углеводородов, которые являются канцерогенными и токсичными. Однако при должной очистке оно вполне может стать достойной заменой многим продуктам, получаемым из нефти.

С использованием методики экстракционной пробоподготовки [15] обнаружено, что нефть состоит из алканов и нафтенов (70 %), ароматических углеводородов (10 %), асфальтенов и смолистых веществ (10,1 %), алкенов в пересчете на стирол (1,2 %) и серы (0,7 %). Между тем ориен-

тировочный состав пиролизного масла, как показано в работах [15, 16], следующий: ароматические углеводороды (38 %), алкены в пересчете на стирол (28 %), алканы и нафтены (20 %), асфальтены и смолистые вещества (6,0 %), водорастворимые органические соединения (1,4 %), сера (0,95 %), полициклические ароматические углеводороды (2,1 %). Нефть Карачаганакского месторождения [13] состоит из алканов и нафтенов (80,8 %), асфальтенов (0,1 %), ароматических углеводородов (17,5 %) и серы (0,65 %). Углеводородный состав пиролизного масла по сравнению с нефтью существенно отличается. В отличие от нефти пиролизное масло содержит большее количество алкенов, сероорганических соединений и полициклических ароматических углеводородов.

Заключение. Пиролизное масло, полученное из резинотехнических отходов, может быть потенциальным углеводородным топливом, поэтому было проведено сравнение его физико-химических свойств и компонентного состава с тяжелой парафинистой нефтью Речицкого месторождения.

Сходство пиролизного масла с нефтью наблюдается в близком содержании углерода и водорода, теплотворной способности и фракционном составе. Компонентный состав пиролизного масла существенно отличается от нефти ввиду наличия реакционноспособных органических соединений (фенолов, анилина, капролактама), алкенов, высокого содержания азот-, кислород- и сероорганических соединений, ароматических углеводородов, в том числе полициклических ароматических углеводородов. Поэтому напрямую использовать пиролизное масло в качестве топлива нецелесообразно, а следует подвергать его процессу обработки, например гидроочистке. Пиролизное масло представляет собой ценное углеводородное сырье, которое может быть использовано не только в качестве топочного топлива, но и добавкой к моторному топливу.

Благодарности. Авторы выражают особую благодарность сотрудникам Института тепло- и массобмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси кандидатам химических В. В. Грушевскому, технических В. В. Савчину и физико-математических А. И. Леончику наук за помощь в проведении экспериментов.

Acknowledgements. The authors are especially grateful to V. V. Grushevsky (Ph. D, Chemistry), V. V. Savchin (Ph. D, Engineering) and A. I. Leonchik (Ph. D, Physics and Mathematics) for the help with experiments.

Список использованных источников

1. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis / Laresgoiti M. F. [et al.] // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2004. – Vol. 71, N 2. – P. 917–934. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.003

2. Wiriyaumpaiwong, S. Distillation of pyrolytic oil obtained from fast pyrolysis of plastic wastes / S. Wiriyaumpaiwong, J. Jamradloedluk // Energy Procedia. – 2017. – Vol. 138. – P. 111–115. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.071

3. Qualitative and quantitative analysis of pyrolysis oil by gas chromatography with flame ionization detection and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry / T. Sfetsas [et al.] // Journal of Chromatography. – 2011. – Vol. 1218, N 21. – P. 3317–3325. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.10.034

4. Nkosi, N. A review and discussion of waste tyre pyrolysis and derived products proceedings / N. Nkosi, E. Muzenda // The World Congress on Engineering. – 2014. – Vol 2. – P. 979–985.

5. Lin, C. Y. Crude Oil, Oil, Gasoline and Petrol / C. Y. Lin, R. S. Tjeerdema // Encyclopedia of Ecology. – 2008. – P. 797–805. https://doi.org/10.1016/b978-008045405-4.00382-7

6. Production and droplet combustion characteristics of waste tire pyrolysis oil / Á. Muelas [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2019. – Vol. 196. – P. 1–10. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106149

7. Performance and emissions of an automotive diesel engine using a tire pyrolysis liquid blend / J. D. Martínez [et al.] // Fuel. – 2014. – Vol. 115. – P. 490–499. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.051

8. Alternative fuel produced from thermal pyrolysis of waste tires and its use in a DI diesel engine / W.-C. Wang [et al.] // Applied. Thermal. Engineering. – 2016. – Vol. 93. – P. 330–338. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.09.056

9. Characteristics of pyrolysis products from waste tyres and spent foundry sand co-pyrolysis progress in rubber / D. Perondi [et al.] // Plastics and Recycling Technology. – 2016. – Vol. 32, N 4. – P. 213–240. https://doi.org/10.1177/147776061603200403

10. Kan, T. Fuel production from pyrolysis of natural and synthetic rubbers / T. Kan, V. Strezov, T. Evans // Fuel. – 2017. – Vol. 191. – P. 403–410. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.100

11. Ложечник, А. В. Исследование пиролиза резины в шнековом реакторе / А. В Ложечник, В. В. Савчин // ИФЖ. – 2016. – Т. 89, № 6. – С. 1504–1508.

12. Химический состав нефти Крапивинского месторождения / В. П. Сергун [и др.] // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328, № 7. – С. 59–66.

13. Батманов, К. Б. Исследование нефти и конденсата Карачаганакского месторождения / К. Б. Батманов // Нефтегазовое дело. – 2008. – С. 1–9.

14. Тарасевич, Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справ. материалы / Б. Н. Тарасевич. – М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2012. – 53 с.

15. Экстракционная пробоподготовка пиролизного масла отработанных автомобильных шин при его компонентном и количественном ГХ-МС анализе / С. М. Лещев [и др.] // Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23, № 1. – С. 401–409. https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.3.004

16. Henarava, T. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons between solid and liquid phases during deasphalting of pyrolysis oils from waste tires / T. Henarava, S. Leschev, V. Levkina // High Temperature Material Processes (An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes). – 2020. – Vol. 24, N 4. – P. 293–304. https://doi.org/10.1615/hightempmatproc.2020037083

References

1. Laresgoiti M. F., Caballero B. M., de Marco I., Torres A., Cabrero M. A., Chomón M. J. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, vol. 71, no. 2, pp. 97–934. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.003

2. Wiriyaumpaiwong S., Jamradloedluk J. Distillation of pyrolytic oil obtained from fast pyrolysis of plastic wastes. *Energy Procedia*, 2017, vol. 138, pp. 11–115. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.071

3. Sfetsas T., Michailof C., Lappas A., Li Q., Kneale B. Qualitative and quantitative analysis of pyrolysis oil by gas chromatography with flame ionization detection and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography*, 2011, vol. 1218, no. 21, pp. 3317–3325. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.10.034

4. Nkosi N., Muzenda E. A review and discussion of waste tyre pyrolysis and derived products proceedings. *The World Congress on Engineering*, 2014, vol 2, pp. 979–985.

5. Lin C. Y., Tjeerdema R. S. Crude Oil, Oil, Gasoline and Petrol. *Encyclopedia of Ecology*, 2008, pp. 797–805. https://doi.org/10.1016/b978-008045405-4.00382-7

6. Muelas Á., Callén M. S., Murillo R., Ballester J. Production and droplet combustion characteristics of waste tire pyrolysis oil. *Fuel Processing Technology*, 2019, vol. 196, pp. 1–10. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106149

7. Martínez J. D., Rodríguez-Fernández J., Sánchez-Valdepeñas J., Murillo R., García T. Performance and emissions of an automotive diesel engine using a tire pyrolysis liquid blend. *Fuel*, 2014, vol. 115, pp. 490–499. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.051

8. Wang W.-C., Bai C.-J., Lin C.-T., Prakash S. Alternative fuel produced from thermal pyrolysis of waste tires and its use in a DI diesel engine. *Applied Thermal Engineering*, 2016, vol. 93, pp. 330–338. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.09.056

9. Perondi D., Scopel B. S., Collazzo G. C., Silva J. P., Botomé M. L., Dettmer A., Godinho M., Faria Vilela A. C. Characteristics of pyrolysis products from waste tyres and spent foundry sand co-pyrolysis progress in rubber. *Plastics and Recycling Technology*, 2016, vol. 32, no. 4, pp. 213–240. https://doi.org/10.1177/147776061603200403

10. Kan T., Strezov V., Evans T. Fuel production from pyrolysis of natural and synthetic rubbers. *Fuel*, 2017, vol. 191, pp. 403–410. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.100

11. Lozhechnik A. V., Savchin V. V. Pyrolysis of rubber in a screw reactor. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2016, vol. 89, no. 6, pp. 1482–1486. https://doi.org/10.1007/s10891-016-1517-2

12. Sergyn V. P., Cheshkova T. V., Sagachenko T. A., Min R. S. Chemical composition of petroleum from the Krapivinskoye oilfield. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 7, pp. 59–66 (in Russian).

13. Batmanov K. B. Research of oil and condensate of the Karachaganak field. *Neftegazovoe delo = Petroleum Engineering*, 2008, pp. 1–9 (in Russian).

14. Tarasevich B. N. *IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials*. Moscow: Lomonosov Moscow State University, 2012. 53 p. (in Russian).

15. Leshchev S., Henarava T., Savchin V., Levkina V. Extraction sample preparation of pyrolysis oil of of waste automobile tyres at its qualitative and quantitative GC-MS analysis. *Analitika i kontrol' = Analytics and control*, 2019, vol. 23, no. 1, pp. 401–409 (in Russian). https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.3.004

16. Henarava T., Leschev S., Levkina V. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons between solid and liquid phases during deasphalting of pyrolysis oils from waste tires. *High Temperature Material Processes (An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes)*, 2020, vol. 24, no. 4, pp. 293–304. https://doi.org/10.1615/hightempmatproc.2020037083

Информация об авторах

Генарова Татьяна Николаевна – канд. хим. наук, ученый секретарь. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки,15, 220072, Минск, Республика Беларусь); ст. преподаватель. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 4, 220000, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tatiana-susliako@mail.ru

Лещев Сергей Михайлович – д-р. хим. наук, профессор. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: leschev.sergey54@gmail.com

Картузова Алеся Александровна – студентка. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 4, 220000, Минск, Республика Беларусь).

Information about the authors

Henarava Tatsiana M. – Ph. D. (Chemistry), Scientific Secretary. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Science of Belarus (15, P. Brovka str., 220072, Minsk, Republic of Belarus); Senior Lecturer. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tatiana-susliako@mail.ru

Leschev Sergey M. – D. Sc. (Chemistry), Professor. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: leschev.sergey54@gmail.com

Kartuzava Alesya A. – Student. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus).

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

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ
BIOORGANIC CHEMISTRY

УДК 577.112+547+004.942
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-186-190

Поступила в редакцию 23.02.2022
Received 23.02.2022

Я. В. Фалетров[1,2], В. О. Малюгин[1], Н. С. Фролова[2], В. М. Шкуматов[1,2]

[1]Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
[2] Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь

IN SILICO ОЦЕНКА НОВЫХ АФФИННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МЕТИЛКУМАРИНА С ЦИТОХРОМАМИ Р450

Аннотация. Синтезирован 4-метил-7-метоксикумарин (CumOMe) и *in silico* показано, что локализация метоксильного фрагмената на расстоянии не более 0,4 нм от железа гема возможны для отдельных структур CYP19A1 и CYP46 человека, а также CYP152 *S. paucimobilis*, CYP158 *St. coelicolor*, HMUO *C. diphtheriae*, XPLA *R. rhodochrous*, CYP199A4 *Rh. palustris*, CYP101A1 *Ps. Putida* и CYP51 *M. tuberculosis*.

Ключевые слова: 4-метил-7-метоксикумарин, *in silico*, виртуальный скрининг, докинг, цитохромы Р450

Для цитирования. *In silico* оценка новых аффинных взаимодействий метилкумарина с цитохромами Р450 / Я. В. Фалетров [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 2. – С. 186–190. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-186-190

Y. V. Faletrov[1,2], V. O. Maliugin[1], N. S. Frolova[2], V. M. Shkumatov[1,2]

[1]Belarusian State University, Minsk, Belarus
[2] Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus

IN SILICO EVALUATION OF NEW AFFINE INTERACTIONS OF METHYLCOUMARIN WITH CYTOCHROMES P450

Abstract. 4-methyl-7-methoxycoumarin (CumOMe) has been synthesized and *in silico* calculations demonstrated localization of methoxy group within 0.4 nm from Fe ion of hem groups for some structures of human CYP19 & CYP46 as well as CYP152 *S. paucimobilis*, CYP158 *St. coelicolor*, HMUO *C. diphtheriae*, XPLA *R. rhodochrous*, CYP199A4 *Rh. palustris*, CYP101A1 *Ps. putida* and CYP51 *M. tuberculosis*.

Keywords: 4-methyl-7-methoxycoumarin, *in silico*, virtual screening, docking, cytochromes P450

For citation. Faletrov Y. V., Maliugin V. O., Frolova N. S., Shkumatov V. M. *In silico* evaluation of new affine interactions of methylcoumarin with cytochromes P450. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series,* 2022, vol. 58, no. 2, pp. 186–190 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-186-190

Введение. Кумарины (производные 2Н-хромен-2-она) достаточно хорошо исследованы как субстраты цитохромов Р450 (CYP). При использовании кумаринов в качестве молекулярных инструментов для скрининга новых аффинных ингибиторов важным является значительное изменение флуоресцентных свойств этих субстратов в процессе превращения CYP. В таком ключе 7-метокси-, 7-этокси- и 7-бензилокси- производные кумарина зарекомендовали себя как флуорогенные субстраты ряда CYP. Среди CYP с установленной способностью катализировать 7-О-дезалкилирование 7-алкоксикумаринов есть CYP1A1, CYP1B1, CYP1A2, CYP2A6, CYP2C19, CYP2A13, CYP3A4, CYP19 и др. [1–5]. Приведенные выше данные, а также то обстоятельство, что химический синтез 4-метил-7-гидроксикумарина может быть достаточно осуществлен из доступных ацетоуксусного эфира и резорцина [6], создает интерес к дополнительной оценке его О-метилированного производного как потенциального флуорогенного (профлуоресцентного) субстрата CYP. Согласно нашим сведениям, взаимодействия именно О-метил производного 4-метил-7-гидроксикумарина, 4-метил-7-метоксикумарина (CumOMe) с CYP в научной литературе практически не освещены, даже на уровне *in silico*.

Таким образом, цель работы – синтезировать CumOMe, а также оценить возможность локализации такого соединения в активных центрах CYP, допускающих возможность реакции О-деметилирования (метоксигруппа вблизи железа гемма), методом обратного виртуального скрининга [7] с использованием множества известных трехмерных структур CYP.

Экспериментальная часть. Реактивы и растворители имели квалификацию «ч.» и «ч. д. а.». Оценку индивидуальности синтезируемых веществ и наблюдение за ходом проводимых реакций осуществляли методом ТСХ на пластинках Sorbfil. Синтез осуществляли по известным методикам. Масс-спектрометрическое подтверждение получения целевого продукта проводили методом масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом (EI-MS) на хромато-масс-спектрометре QP2010+ (Shimadzu, Япония) методом прямого ввода; энергия электронов – 70 эВ, температура источника – 100–250 °С.

4-Метил-7-метоксикумарин (CumOMe): 0,5 г (2,84 ммоль, 1 экв.) 4-метил-7-гидроксикумарина растворяли в 5 мл ацетонитрила, затем добавляли 0,35 г (6,25 ммоль, 2,2 экв.) KOH, перемешивали 5 мин, затем добавляли 1,5 мл (16,2 ммоль, 7,4 экв.) диметилсульфата (DMS, $(CH_3)_2SO_4$). Смесь в колбе с обратным холодильником выдерживали 3 ч при 40 °С, затем ее охлаждали, осадок промывали водой, высушивали и очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием смеси бензол : ацетон 92:8, по объему. Содержащие чистый продукт фракции объединяли, упаривали досуха (выход 60 %). Данные EI-MS: *m/z* 190, 162, 147, 91; совпадение с спектром для 4-метил-7-метоксикумарин из библиотеки NIST 70 %.

Расчеты и анализ результатов обратного виртуального скрининга, включающие значения энергии связывания (E_{bind}, ккал/моль) и расстояний от С-атома 7-метоксигруппы CumOMe, (C14 по нумерации в файле) проведены с использованием программного пакета AutoDockTools 1.5.6 и программы Autodock Vina, как описано в работе [8].

Результаты и их обсуждение. Чтобы оценить потенциал CumOMe как флуорогенного субстрата CYP с целью выявления на уровне *in silico* новых взаимодействий этого вещества и его дальнейших перспектив, был проведен обратный виртуальный скрининг CumOMe в отношении ~ 340 структур разных CYP человека и ~ 400 структур разных CYP микобактерий, бактерий и некоторых других организмов.

Показано, что для CYP человека с локализацией вблизи железа гемма характеризовалось только 67 из них. Ко-локализация атома углерода метоксильной группы CumOMe в пределах 0,4 нм от атома железа гемма использованных структур CYP было обнаружено всего в двух случаях, данные о которых представлены в табл. 1.

Таблица 1. **Значения E_{bind} и аминокислотное окружение CumOMe в смоделированных комплексах с CYP человека**

Table 1. **E_{bind} values and amino acids surrounding for CumOMe in modeled complexes with CYP of *Homo sapience***

PDB код белка	Описание белка	E_{bind}, ккал/моль	Некоторые остатки аминокислот рассчитанного окружения лиганда в комплексе (0,4 нм)
5jkw	CYP19A1	–7,5	Arg115; Hem600; Ile133; Leu372; Leu477; Met374; Val373
3mdm	CYP46A1	–7,4	Ala302; Ala367; Ala474; Arg226; Gly369; Hem505; Trp368

Отметим, что расстояние Fe–O в перферил катион-радикале (соединении I) составляет ~ 0,165 нм [9], а длина С–Н связи в метоксильной группе ~ 0,108 нм, что сокращает прогнозируемую дистанцию между атомами лиганда и фермента, допускающую реализацию отрыва (абстракции) водорода – ключевого этапа в механиме О-деметилирования. Из полученных данных следует, что CumOMe имеет возможность располагаться в активных центрах стероидогенных CYP19A1 и CYP46A1. Для CYP46A1, но не для CYP19 [10], по нашим сведениям, не сообщалось об оценке их способности к О-дезалкилированию кумаринов даже *in silico*.

Показано, что для исследованных CYP, не принадлежащих протеому человека, способность к локализации CumOMe вблизи Fe показана для 192 структур. Ко-локализация С-атома метоксильной группы CumOMe в пределах 0,4 нм от атома Fe изученных структур CYP было обнаружено в 11 случаях из всех, которые описаны в табл. 2.

Таблица 2. **Значения E_{bind} и аминокислотное окружение CumOMe в смоделированных комплексах с CYP бактерий**

Table 2. **E_{bind} values and amino acids surrounding for CumOMe in modeled complexes with CYP of bacteria**

PDB код белка	Описание белка, организм	E_{bind}, ккал/моль	Некоторые остатки аминокислот рассчитанного окружения лиганда в комплексе (0,4 нм)
3VOO	CYP152B1 A245E, *S. paucimobilis*	–8,5	Gln84; Hem501; Met69; Arg65; Val292; Val291
3VTJ	CYP152B1 A245H, *S. paucimobilis*	–7,9	Gln84; Hem501; Arg65; Met69; Val291; Val292
2L8M	CYP101A1, *Ps. putida*	–7,8	Tyr96; Hem416; Thr101; Val295; Thr252
2w0b	CYP51, *M. tuberculosis*	–7,6	His101; Ala256; Hem470; Lys97; Leu321; Gln72
1SE6	CYP158A2, *St. coelicolor*	–7,5	His287; Ile394; Hem430; Arg288; Ala245
3AWM	CYP152B1, *Sph. paucimobilis*	–7,3	Leu77; Phe288; Phe169; Pro399; Hem501
3AWQ	CYP152B1 L78F, *S. Paucimobilis*	–7,3	Leu77; Phe169; Phe287; Ala245; Hem501
2NZA	CYP158A1, *St. coelicolor*	–7,2	His290; Hem430; Arg291; Leu296; Gly245
3I8R	HMUO, *C. diphtheriae*	–7,1	Phe208; Phe52; Tyr161; Phe160; Hem901
4EP6	XPLA, *R. rhodochrous*	–7	Trp230; Gln325; Trp224; Val387; Hem601
4EGM	CYP199A4, *Rh. palustris*	–6,2	Hem501; Ser95; Ile97; Arg92; Phe182; Phe298

Из полученных данных следует, что CumOMe имеет возможность располагаться в активных центрах ряда форм CYP152 *S. paucimobilis*, CYP158 *St. coelicolo*r, P450 гемм-оксигеназа HMUO *C. diphtheriae*, P450-флаводоксин сшитый фермент XPLA *R. rhodochrous*, CYP199A4 *Rh. palustris*, CYP101A1 *Ps. putida* и CYP51 *M. tuberculosis*. Для CYP51 дрожжей была показана способность осуществлять флуорогенное О-дезалкилирование 7-бензилоксиметил-3-цианокумарина [11], и для CYP199A4 сообщалось о способности деметилировать метоксибензойную кислоту [12], тогда как в остальном способность этих CYP катализировать О-дезалкилирование кумаринов не оценивалась. С другой стороны, следует отметить, что для множества других структур CYP ко-локализация метоксигруппы CumOMe с железом гемма не наблюдалось, что указывает на возможность альтернативных путей окисления этого вещества CYP.

Заключение. Синтезирован 4-метил-7-метоксикумарин (CumOMe) и in silico показано, что локализация метоксильного фрагмента на расстояние не более 0,4 нм от железа гемма возможны для отдельных структур CYP19A1 и CYP46 человека, а также CYP152 *S. paucimobilis*, CYP158 *St. coelicolor*, HMUO *C. diphtheriae*, XPLA *R. rhodochrous*, CYP199A4 *Rh. palustris*, CYP101A1 *Ps. putida* и CYP51 *M. tuberculosis*. Полученные *in silico* результаты могут быть использованы для разработки новых флуорогенных тестов на данные оксидоредуктазы.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке задания Государственной программы научных исследований (№ г.р. 20210560).

Acknowledgements. The work was supported by SPSR (grant № 20210560).

Список использованных источников

1. Raunio, H. Coumarin-Based Profluorescent and Fluorescent Substrates for Determining Xenobiotic-Metabolizing Enzyme Activities *in vitro* / H. Raunio, O. Pentikäinen, R. O. Juvonen // Int. J. Mol. Sci. – 2020. – Vol. 21, N 13. – P. 4708. https://doi.org/10.3390/ijms21134708

2. Interaction of coumarin-hydroxylating cytochrome P-450coh from liver microsomes of mice induced by pyrazole with cytochrome B5] / S. A. Usanov [et al.] // Biokhimia. – 1990. – Vol. 55. – P. 995–1007.

3. Juvonen, R. O. Purification and characterization of a liver microsomal cytochrome P-450 isoenzyme with a high affinity and metabolic capacity for coumarin from pyrazole-treated D2 mice / R. O. Juvonen, V. M. Shkumatov, M. A. Lang // Eur. J. Biochem. – 1988. – Vol. 171, N 1-2. – P. 205–211. https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1988.tb13777.x

4. Development of new Coumarin-based profluorescent substrates for human cytochrome P450 enzymes / R. O. Juvonen [et al.] // Xenobiotica. – 2019. – Vol. 49, N 9. – P. 1015–1024. https://doi.org/10.1080/00498254.2018.1530399

5. Substrate Selectivity of Coumarin Derivatives by Human CYP1 Enzymes: In Vitro Enzyme Kinetics and In Silico Modeling / R. O. Juvonen [et al.] // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6, N 17. – P. 11286–11296. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00123

6. Coumarin Derivatives Solvent-Free Synthesis under Microwave Irradiation over Heterogeneous Solid Catalysts / S. Bouasla [et al.] // Molecules. – 2017. – Vol. 22, N 12. – P. 2072. https://doi.org/10.3390/molecules22122072

7. Xu, X. Docking-based inverse virtual screening: methods, applications, and challenges / X. Xu, M. Huang, X. Zou // Biophys. Res. – 2018. – Vol. 4, N 1. – P. 1–16. https://doi.org/10.1007/s41048-017-0045-8

8. Синтез новых тиазоло[3,2-а]пиримидинов и *in silico* анализ их биоактивности / И. В. Минеева [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2021. – Т. 57, № 4. – С. 456–462. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-4-456-462

9. Stone, K. L. X-ray absorption spectroscopy of chloroperoxidase compound I: Insight into the reactive intermediate of P450 chemistry / K. L. Stone, R. K. Behan, M. T. Green // PNAS. – 2005. – Vol. 102, N 46. – P. 16563-16565. https://doi.org/10.1073/pnas.0507069102

10. A high-throughput screen to identify inhibitors of aromatase (CYP19) / D. M. Stresser [et al.] // Anal. Biochem. – 2000. – Vol. 284, N 2. – P. 427–430. https://doi.org/10.1006/abio.2000.4729

11. Characterisation of Candida parapsilosis CYP51 as a drug target using Saccharomyces cerevisiae as host / Y. N. Ruma [et al.] // J. Fungi – 2022. – Vol. 8, N 1. – P. 69. https://doi.org/10.3390/jof8010069

12. Investigation of the Substrate Range of CYP199A4: Modification of the Partition between Hydroxylation and Desaturation Activities by Substrate and Protein Engineering / S. G. Bell [et al.] // Chem. Eur. J. – 2012. – Vol. 18, N 52. – P. 16677–16688. https://doi.org/10.1002/chem.201202776

References

1. Raunio H., Pentikäinen O., Juvonen R. O. Coumarin-Based Profluorescent and Fluorescent Substrates for Determining Xenobiotic-Metabolizing Enzyme Activities *in vitro*. *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, vol. 21, no. 13, pp. 4708. https://doi.org/10.3390/ijms21134708

2. Usanov S. A., Honkakoski P., Lang M., Hanninen O. Interaction of coumarin-hydroxylating cytochrome P-450coh from liver microsomes of mice induced by pyrazole with cytochrome B5. *Biokhimia*, 1990, vol. 55, pp. 995–1007.

3. Juvonen R. O., Shkumatov V. M., Lang M. A. Purification and characterization of a liver microsomal cytochrome P-450 isoenzyme with a high affinity and metabolic capacity for coumarin from pyrazole-treated D2 mice. *European Journal of Biochemistry*, 1988, vol. 171, no. 1–2, pp. 205–211. https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1988.tb13777.x

4. Juvonen R. O., Ahinko M., Huuskonen J., Raunio H., Pentikäinen O. T. Development of new Coumarin-based profluorescent substrates for human cytochrome P450 enzymes. *Xenobiotica*, 2019, vol. 49, no. 9, pp. 1015–1024. https://doi.org/10.1080/00498254.2018.1530399

5. Juvonen R. O., Ahinko M., Huuskonen J., Raunio H., Pentikäinen O. T. Substrate Selectivity of Coumarin Derivatives by Human CYP1 Enzymes: *In Vitro* Enzyme Kinetics and In Silico Modeling. *ACS Omega*, 2021, vol. 6, no. 17, pp. 11286–11296. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00123

6. Bouasla S., Gahete J. A., Esquivel D., López M. I., Sanchidrián C., Teguiche M., Romero-Salguero F. J. Coumarin Derivatives Solvent-Free Synthesis under Microwave Irradiation over Heterogeneous Solid Catalysts. *Molecules*, 2017, vol. 22, no. 12, pp. 2072. https://doi.org/10.3390/molecules22122072

7. Xu X., Huang M., Zou X. Docking-based inverse virtual screening: methods, applications, and challenges. *Biophysics Reports*, 2018, vol. 4, no. 1, pp. 1–16. https://doi.org/10.1007/s41048-017-0045-8

8. Mineeva I. V., Faletrov Y. V., Starovoytova V. A., Shkumatov V. M. Synthesis of new thiazolo[3,2-a]pyrimidine derivatives and in silico analysis of their bioactivity. *Vestsi Natsyyanal`nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical Series*, 2021, vol. 57, no. 4, pp. 456–462 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-4-456-462

9. Stone K. L., Behan R. K., Green M. T. X-ray absorption spectroscopy of chloroperoxidase compound I: Insight into the reactive intermediate of P450 chemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2005, vol. 102, no. 46, pp. 16563–16565. https://doi.org/10.1073/pnas.0507069102

10. Stresser D. M., Turner S. D., McNamara J., Stocker P., Miller V. P., Crespi C. L., Patten C. J. A high-throughput screen to identify inhibitors of aromatase (CYP19). *Analytical Biochemistry*, 2000, vol. 284, no. 2, pp. 427–430. https://doi.org/10.1006/abio.2000.4729

11. Ruma Y. N., Keniya M. V., Tyndal J. D. A., Monk B. C. Characterisation of Candida parapsilosis CYP51 as a drug target using Saccharomyces cerevisiae as host. *Journal of Fungi*, 2022, vol. 8, no. 1, pp. 69. https://doi.org/10.3390/jof8010069

12. Bell S. G. [et al.] Investigation of the Substrate Range of CYP199A4: Modification of the Partition between Hydroxylation and Desaturation Activities by Substrate and Protein Engineering. *Chemistry - A European Journal*, 2012, vol. 18, no. 52, pp. 16677–16688. https://doi.org/10.1002/chem.201202776

Информация об авторах

Фалетров Ярослав Вячеславович – канд. хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник. НИИ физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yaroslav82@tut.by

Information about the authors

Faletrov Yaroslav V. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Leading Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yaroslav82@tut.by

Малюгин Владислав Олегович – студент 3-го курса хим. фак. Белорусский государственный университет. E-mail: vmaliugin@mail.ru

Фролова Нина Степановна – науч. сотрудник. НИИ физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: frolova_n_2006@bk.ru

Шкуматов Владимир Макарович – член-корреспондент НАН Беларуси, д-р биол. наук, профессор, зав. лаб. НИИ физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vlad.shkumatov@tut.by

Maliugin Vladislav O. – 3rd-year student of the Faculty of Chemistry. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vmaliugin@mail.ru

Frolova Nina S. – Researcher. Research Institute for Physical-Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: frolova_n_2006@bk.ru

Shkumatov Vladimir M. – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Biology), Professor, Head of the Laboratory. Research Institute for Physical-Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vlad.shkumatov@tut.by

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

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

УДК 631.82:633.15:633.11:633.63:633.853.34
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-191-202

Поступила в редакцию 25.01.2022
Received 25.01.2022

А. А. Ратько, В. В. Шевчук, Ю. В. Дуко, Н. В. Колбун

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

ПОЛУЧЕНИЕ ХЕЛАТНЫХ ФОРМ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ И БЕСХЛОРНЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ АЗОТНО-ФОСФОРНО-КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Аннотация. Разработаны составы полностью растворимых в воде NPK удобрений, содержащих микроэлементы в хелатной форме. Оптимизированы методики синтеза хелатных комплексов важнейших микроэлементов, структура полученных соединений подтверждена методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Полученные составы удобрений перспективны для внесения под технические хлорофобные и плодово-ягодные культуры с применением различных видов сельхозтехники.

Ключевые слова: водорастворимые бесхлорные NPK удобрения, макро- и микроэлементы, хелатные комплексы, урожайность технических сельскохозяйственных культур

Для цитирования. Получение хелатных форм микроэлементов и бесхлорных водорастворимых азотно-фосфорно-калийных удобрений на их основе / А. А. Ратько [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 2 – С. 191–202. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-191-202

A. A. Ratko, V. V. Shevchuk, Yu. V. Duko, N. V. Kolbun

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

OBTAINING CHELATE FORMS OF MICROELEMENTS AND CHLORINE-FREE WATER-SOLUBLE NITROGEN-PHOSPHORUS-POTASSIUM FERTILIZERS BASED ON THEM

Abstract. Totally water soluble compositions of NPK-fertilizers containing microelements in chelate form were developed. The methods of synthesis of chelate complexes of the most important microelements were optimized, the structure of obtained compounds was confirmed by X-ray phase analysis, IR-spectroscopy and elemental analysis. Obtained compositions of fertilizers are perspective for the incorporation on technical chlorophobic and fruit-berry crops using different agricultural machinery.

Keywords: water soluble chlorine-free NPK fertilizers, macro- and micro-elements, chelate complexes, productivity of agricultural plants.

For citation. Ratko A. A., Shevchuk V. V., Duko Yu. V., Kolbun N. V. Obtaining chelate forms of microelements and chlorine-free water-soluble nitrogen-phosphorus-potassium fertilizers based on them. *Vestsi Natsyyanal`nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series,* 2022, vol. 58, no. 2, pp. 191–202 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-191-202

Введение. Наиболее действенным способом решения проблемы обеспечения населения земного шара продуктами питания является интенсификация сельскохозяйственного производства путем повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Одним из важнейших путей достижения такой цели является применение специальных минеральных удобрений. Наряду с ростом выпуска удобрений имеет место внедрение современных агрохимических технологий выращивания сельскохозяйственных культур, что обусловливает рост требований к качеству и ассортименту производимых минеральных удобрений. В качестве одного из факторов, сдерживающих рост производства ряда сельскохозяйственных культур и вызывающих удорожание конечной продукции, выступает невозможность использования традиционных видов промышленно выпускаемых минеральных удобрений для повышения урожайности и качества сельскохозяйственной продукции [1].

Одной из важнейших причин, ограничивающих возможность формирования высокопродуктивных посевов, является недостаточная обеспеченность растений микроэлементами. В последние годы в сельском хозяйстве с целью снижения дефицита микроэлементов вместо неорганических солей применяют комплексоны и комплексонаты металлов (хелаты), которые являются водорастворимыми питательными веществами, но, в отличие от минеральных солей микроэлементов, практически не закрепляются в почвенно-поглощающем комплексе и долгое время остаются доступными для растений [2, 3]. Оригинальность и ценность комплексных удобрений с добавками микроэлементов заключается в том, что их обоснованное применение обеспечивает мощное развитие корневой системы и площади листьев, увеличивает прочность хлорофилл-белкового комплекса и водоудерживающую способность, повышает засухо- и морозоустойчивость.

Хелатированные микроэлементы представляют собой неорганические микроэлементы, включенные в структуру органической молекулы, которая формирует сравнительно слабую химическую связь с неорганическим микроэлементом, тем самым обеспечивая микроэлементу «органическое окружение», которое разрушается при поступлении микроэлемента в растения после внесения удобрений. В результате наиболее эффективным хелатирующим агентом признается тот, который обеспечивает достаточно сильную связь с неорганическим микроэлементом, чтобы «защитить» его от нежелательных взаимодействий в процессе доставки к растению, но в то же время и достаточно слабую, чтобы обеспечить максимальное высвобождение микроэлемента и его усвоение растением.

Существует достаточно большое число природных химических соединений, используемых в промышленности в качестве комплексообразующих агентов при производстве удобрений: лигносульфонаты, глюкогептонаты, фенолы, полиславиноиды, лимонная кислота и другие органические кислоты [4]. Помимо природных соединений в качестве коммерчески доступных синтетических веществ используются этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) и ее соли, гидроксилиденфосфоновая кислота (ОЭДФ), диэтилентриаминпентаацетаты (ДТПА), этилендиаминдигидроксифенил ацетаты (ЭДДФА) [1, 5–7]. Среди синтетических хелатирующих агентов наиболее эффективным для большинства ионов признана ЭДТА ввиду своей эффективности и коммерческой доступности, однако в последнее время усилия исследователей направлены на поиск новых комплексообразователей с более низкой стоимостью и способностью обеспечивать как можно более полную доставку микроэлемента к растению.

При изучении способов применения микроудобрений было показано, что наилучшие показатели по экономической и агрономической эффективности, технологичности достигались при использовании хелатных форм микроэлементов для инкрустации семян, обработки посадочного материала, а также при внекорневых подкормках растений в период их вегетации [8, 9]. Внекорневая подкормка наиболее эффективна на хорошо удобренных грунтах и при интенсивной технологии выращивания, где ограничивающим фактором роста урожайности может быть один из макро- и микроэлементов. Наилучший способ внесения удобрений – заделка их в грунт или разбрасывание (распыление) на поверхности во время подкормки.

Одной из технических проблем, которые могут возникнуть при использовании жидких удобрений в процессе распыления их на полях, является присутствие в растворе нерастворимых соединений, вследствие чего может происходить блокировка системы распыления и последующий выход ее из строя. Это обстоятельство послужило предпосылкой для проведения исследований, направленных на разработку полностью растворимых в воде минеральных удобрений, содержащих необходимые растениям микроэлементы.

Цель настоящей работы – разработка новых форм бесхлорных азотно-фосфорно-калийных (NPK) удобрений, полностью растворимых в воде и содержащих микроэлементы (медь, железо, марганец и цинк) в хелатной форме.

Экспериментальная часть. Для получения комплексных соединений меди, железа, цинка и марганца в хелатной форме, которые в дальнейшем были использованы в качестве компонентов полностью растворимых в воде NPK-удобрений, были проведены экспериментальные исследования по подбору оптимальных условий реакций комплексообразования Cu (II) с адипиновой, Fe (II) и Mn (II) с этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА) кислотами, а также Zn (II) с мочевиной. Методики получения комплексных соединений микроэлементов приведены ниже.

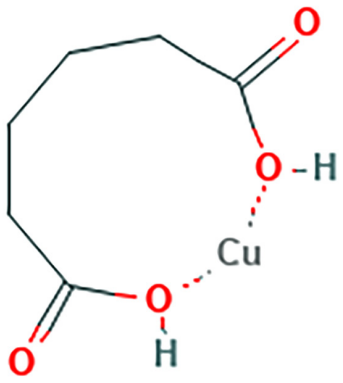


Рис. 1. Структурная формула адипината меди $Cu(C_6H_8O_4)$

Fig. 1. Structure of copper adipate $Cu(C_6H_8O_4)$

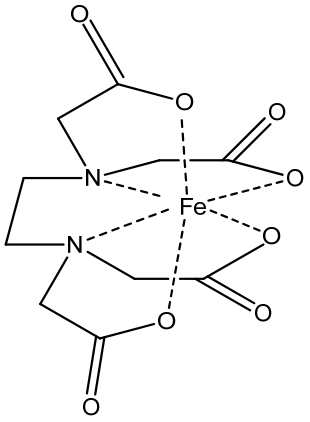


Рис. 2. Комплекс Fe (II) с ЭДТА

Fig. 2. Complex of Fe (II) with EDTA

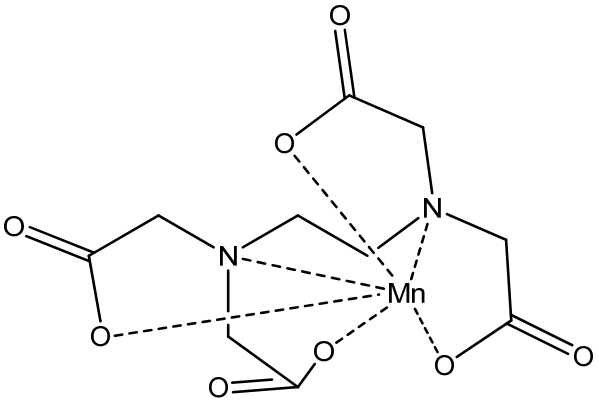


Рис. 3 Комплекс Mn (II) с ЭДТА

Fig. 3. Complex of Mn (II) with EDTA

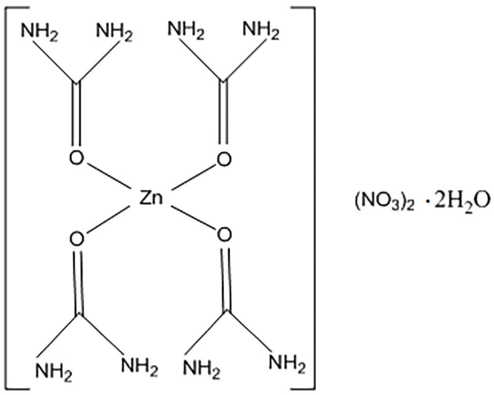


Рис. 4. Комплекс нитрата Zn с мочевиной

Fig. 4. Complex of Zn with urea

Адипинат меди. Структура адипината меди (II) представлена на рис. 1. Адипинат меди получали путем взаимодействия гидрокарбоната меди (II) и адипиновой кислоты:

$$(CuOH)_2\,CO_3 + 2H_2A + (2x–3)\,H_2O = 2CuA\,xH_2O + CO_2,$$

где А – анион адипиновой кислоты [10,11].

Реакционный раствор готовили следующим образом: к нагретому до 70 °С водному раствору адипиновой кислоты (АО «Вектон», Российская Федерация) малыми порциями при перемешивании добавляли основной карбонат меди (II) (АО «База № 1 Химреактивов», Российская Федерация) (соотношение соль меди : адипиновая кислота – 1:2). Реакционную смесь перемешивали при температуре 70 °С в течение 24 ч, образовавшийся осадок бирюзового цвета отфильтровывали и сушили над безводным хлоридом кальция до постоянной массы.

Комплекс Fe(II)–ЭДТА. Синтез комплекса железа с ЭДТА (рис. 2) осуществляли в присутствии лимонной кислоты. Навеску лимонной кислоты (2,5 г) растворяли в 100 мл горячей воды, после чего pH раствора доводили до 2,2–2,3 путем добавления 25 %-ного раствора аммиака.

В получившийся раствор вносили 5,0 г $FeSO_4 \times 7H_2O$, реакционную смесь постоянно перемешивали, температуру в зоне реакции поддерживали на уровне 90 °С. После полного растворения сульфата железа в реакционную смесь добавляли 1 г ЭДТА. Реакцию проводили в течение 3 ч, по истечении которых комплекс в твердом виде выделяли из раствора путем промывки образовавшейся вязкой массы этиловым спиртом, в результате чего сформировались кристаллы болотного цвета – комплекс железа (II) с ЭДТА [12].

Комплекс Mn с ЭДТА. Комплекс Mn с ЭДТА (рис. 3) получали путем взаимодействия карбоната марганца и этилендиаминтетрауксусной кислоты [13], исходные реагенты смешивали в мольном соотношении 2:1.

К водному раствору ЭДТА при постоянном перемешивании добавляли расчетное количество карбоната марганца, реакционную смесь перемешивали при температуре 50–60 ^{0}C в течение 3 ч, затем полученный раствор упаривали на роторном испарителе, в результате чего образовались кристаллы розоватого цвета.

Комплекс нитрата цинка с мочевиной. Смешивали равные объемы предварительно приготовленных водных растворов $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$ (0,01 М) (АО «База № 1 Химреактивов», Российская Федерация) и мочевины (0,04 М) (оба реагента – АО «База № 1 Химреактивов», Российская Федерация). Полученную смесь выдерживали в течение 4 ч при температуре 60 °C при постоянном перемешивании.

По окончании реакции смесь упаривали на роторном испарителе, в результате чего сформировалась смолообразная тягучая масса, которую в дальнейшем помещали в морозильную камеру с целью получения кристаллов комплекса нитрата цинка с мочевиной, структура которого представлена на рис. 4.

Результаты исследований и их обсуждение

Определение структуры полученных комплексов микроэлементов. Определение фазового состава образцов полученных комплексных соединений проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре BRUKER Advance 8 с компьютерной регистрацией и использованием программы для расшифровки рентгеновских спектров.

Первичную обработку полученных дифракционных данных и фазовую идентификацию смеси кристаллических соединений в исследуемых образцах осуществляли с использованием программных пакетов Match и Powder X, а также базы рентгенографических порошковых стандартов PDF2. Идентификацию кристаллических фаз проводили с применением данных о межплоскостных расстояниях кристаллических решеток веществ и минералов, представленных в карточках базы данных PDF2. Кристаллическую структуру адипината меди определяли с помощью рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии.

С целью определения структуры полученного продукта и полноты протекания реакции синтеза адипината меди дополнительно были сняты спектры исходного реагента – малахита $(CuOH)_2CO_3$. Результаты измерений представлены на рис. 5. Появление интенсивных дифракционных пиков, размещенных при 2θ= 9,81°, 10,30°, 15,75°, 19,97°, 20,19°, 22,14°, 33,59° и уменьшение интенсивности основных дифракционных пиков малахита при 2θ = 14,81°, 17,60°, 24,10°,

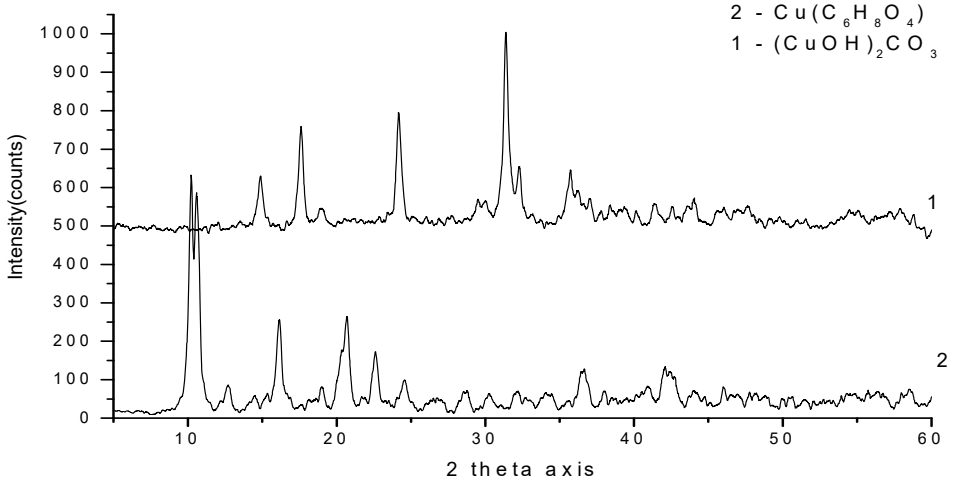


Рис. 5. XRD-спектры адипината меди $Cu(C_6H_8O_4)$ и малахита $(CuOH)_2CO_3$)

Fig. 5. XRD spectra of copper adipate $Cu(C_6H_8O_4)$ and malachite ($(CuOH)_2CO_3$)

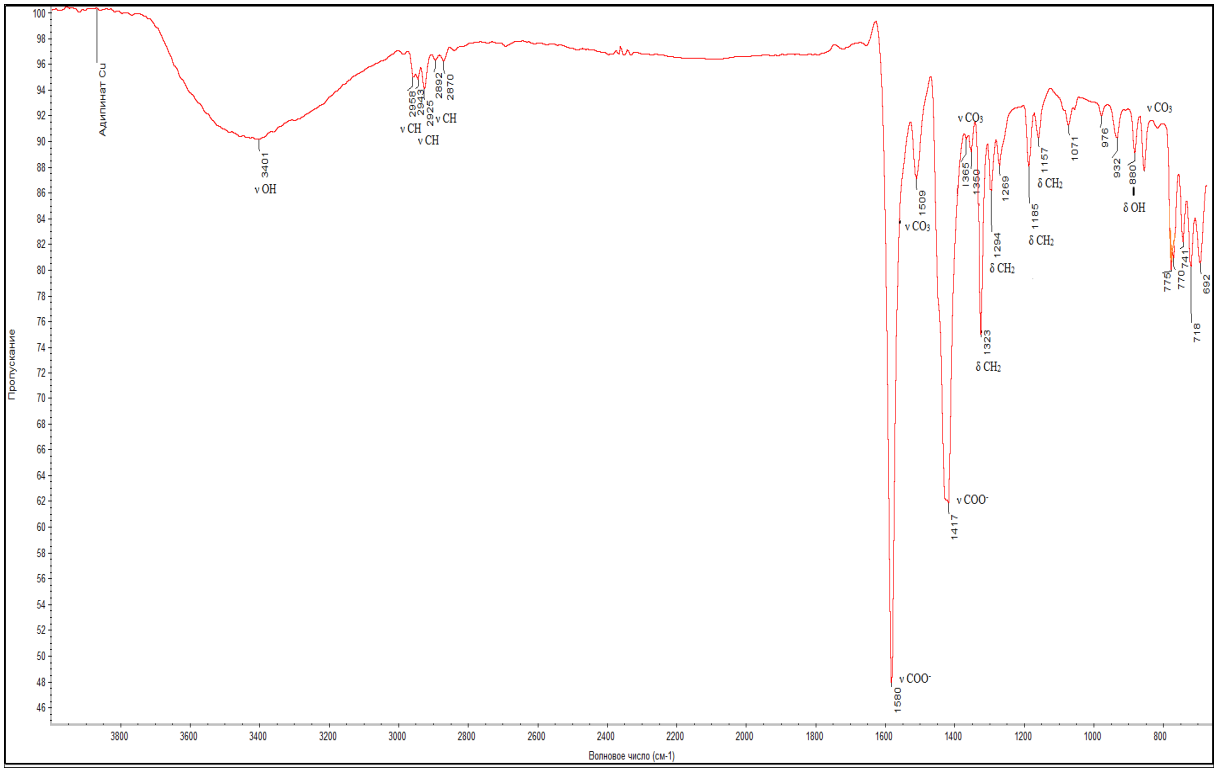


Рис. 6. ИК-спектр адипината меди ($Cu(C_6H_8O_4)$)

Fig. 6. IR spectra of copper adipate ($Cu(C_6H_8O_4)$)

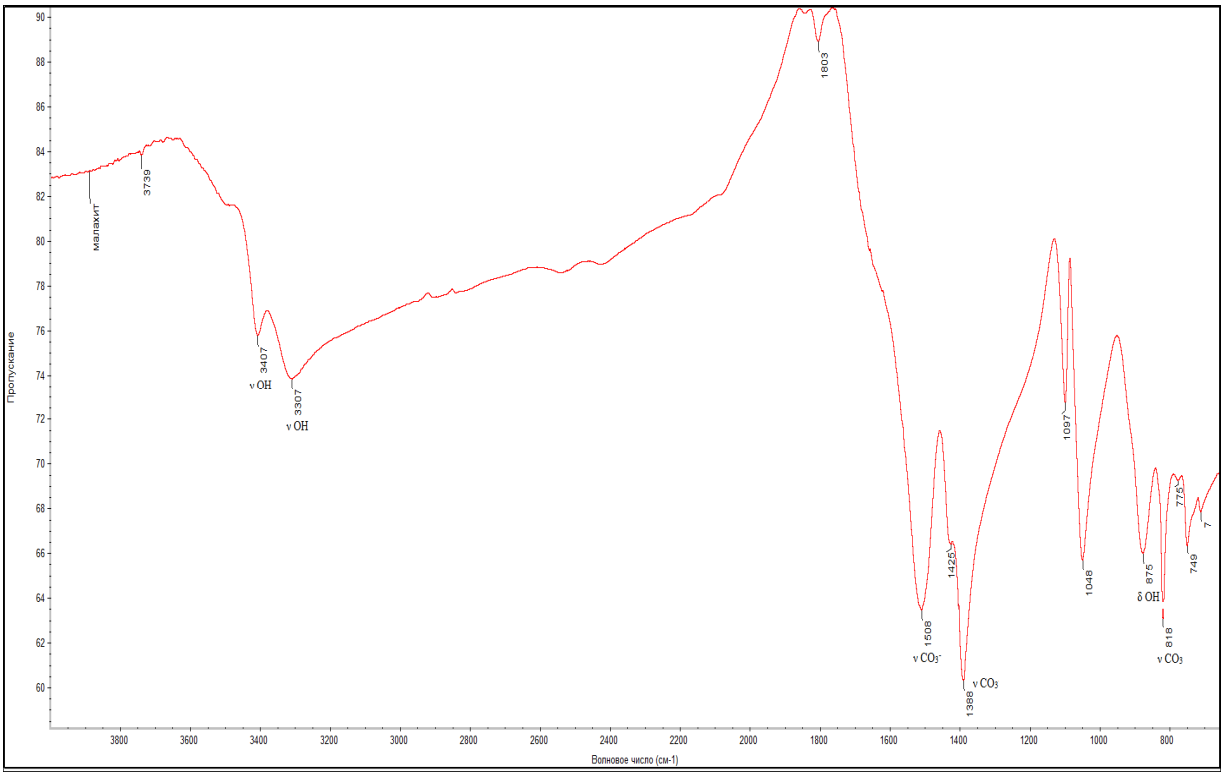


Рис. 7. ИК-спектр малахита ($(CuOH)_2\ CO_3$)

Fig. 7. IR spectra of malachite ($(CuOH)_2\ CO_3$)

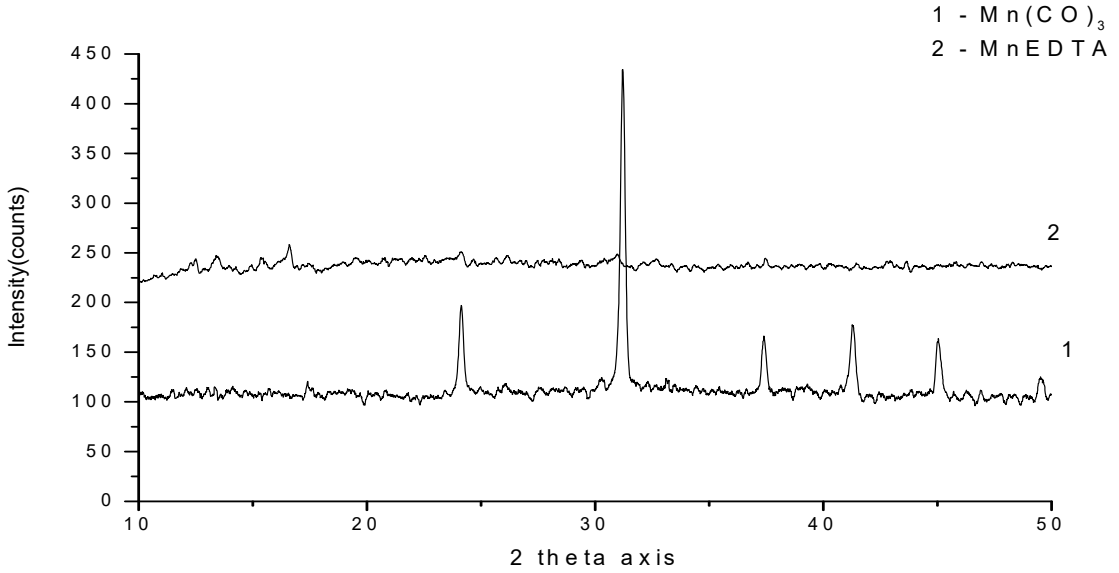


Рис. 8. Рентгеновские дифрактограммы карбоната марганца
и комплекса марганца с ЭДТА

Fig. 8. X-ray diffractograms of manganese carbonate and complex of Mn with EDTA

24,35°, 31,33°, 32,20°, 35,57°, 36,33° позволяет сделать вывод, что реакция прошла и образовался адипинат меди.

В ИК-спектре образца адипината меди (рис. 6) отсутствует полоса поглощения при 1690 $см^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям карбонильной группы и являющаяся характеристической для адипиновой кислоты, в то же время проявляются интенсивные полосы поглощения около 1580 и 1420 $см^{-1}$, характерные для асимметричных и симметричных валентных колебаний карбоксилат-аниона в солях карбоновых кислот, что свидетельствует о полном переходе адипиновой кислоты в солевую форму. На спектре также проявляются полосы слабой интенсивности, принадлежащие малахиту, а именно валентные колебания группы атомов ОН и группы атомов CO_3^{2-}.

Для сравнения на рис. 7 представлен ИК-спектр малахита с указанием образовавшихся полос поглощения колебаний. Непрореагировавший малахит присутствует в продукте – адипинате меди в количестве 8–10 мас.%.

Все полосы поглощения для ИК-спектров исследуемых образцов находятся в хорошем соответствии с данными полос поглощения ИК-спектров для $Cu(C_6H_8O_4)$, опубликованными в работе [14]. Таким образом, приведенные выше данные рентгенофазового анализа и результаты ИК-спектроскопии позволяют сделать вывод, что выход конечного продукта – адипината меди составил ~ 90–92 %. Данные элементного анализа образца комплекса Cu (II), выполненного на C,H,N,S-анализаторе VARIOMICRO (C – 34,70 %, H – 3,88 %, Cu – 30,60 %, M = 207,67 г/моль), подтверждают соответствие состава полученного соединения элементному составу адипината меди.

Для подтверждения структуры образовавшегося комплекса Mn (II) с ЭДТА также использовали рентгеновскую дифракцию и ИК-спектроскопию. В данном случае в качестве образца сравнения использовали карбонат марганца $Mn\,CO_3$. Рентгеновские дифрактограммы исходного соединения и продукта реакции приведены на рис. 8. Появление дифракционных пиков, размещенных при 2θ = 10,02°, 13,53°, 20,98°, 22,27°, 35,84°, и исчезновение основных дифракционных пиков карбоната марганца при 2θ = 24,34°, 31,26°, 37,51°, 41,51°, 45,19° позволяет сделать вывод о формировании комплекса марганца (II) с ЭДТА.

В соответствии с основными полосами поглощения ИК-спектров ЭДТА и комплекса Mn с ЭДТА (рис. 9, 10) валентные колебания группы C = O могут быть детектированы как в области характеристической полосы поглощения ЭДТА, так и для координационных комплексов с ЭДТА. Полоса

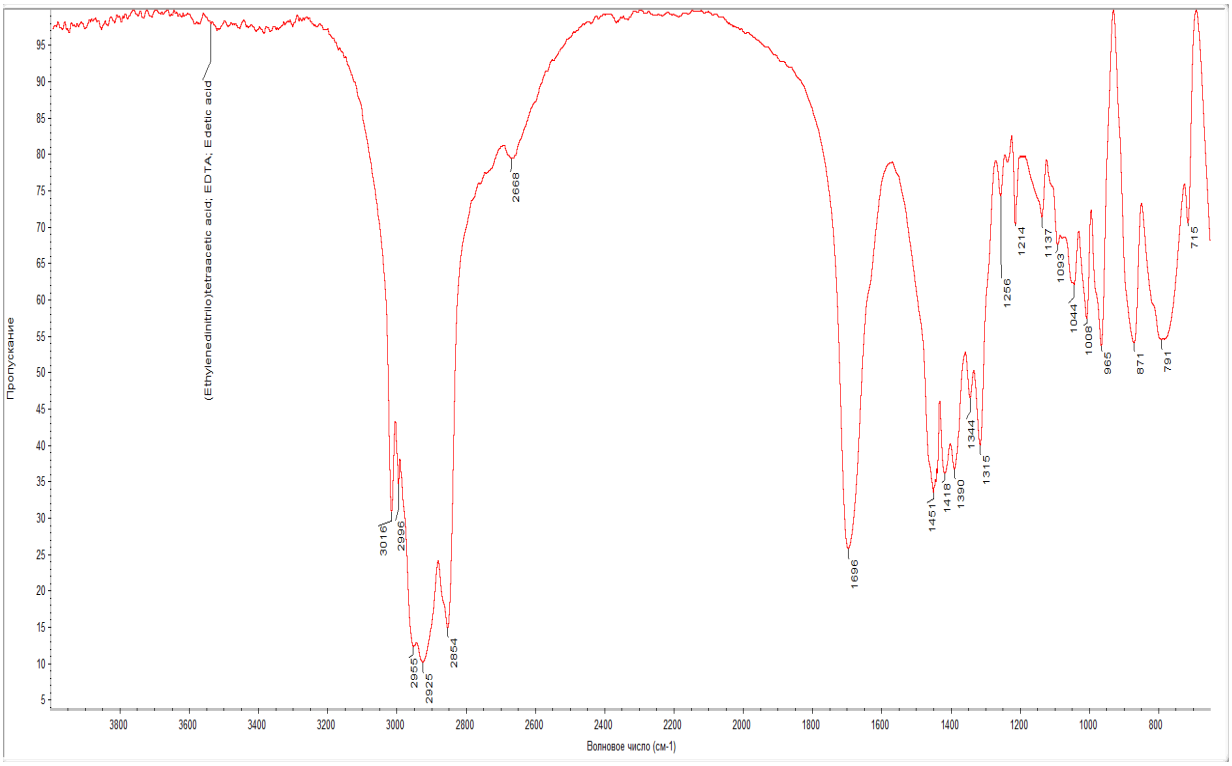


Рис. 9. ИК-спектр этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА)

Fig. 9. IR spectra of ethylenediaminetetracetic acid (EDTA)

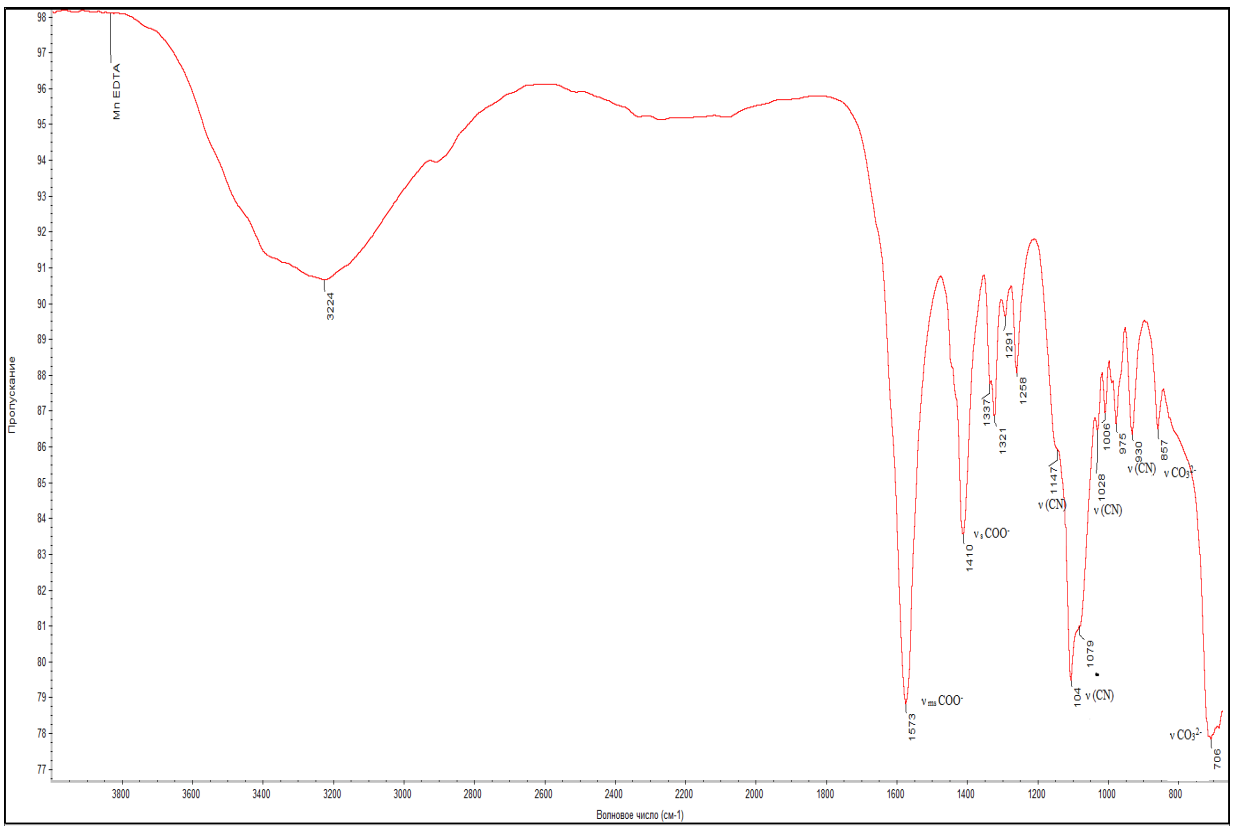


Рис. 10. ИК-спектр комплекса Mn с ЭДТА

Fig. 10. IR spectra of Mn with EDTA

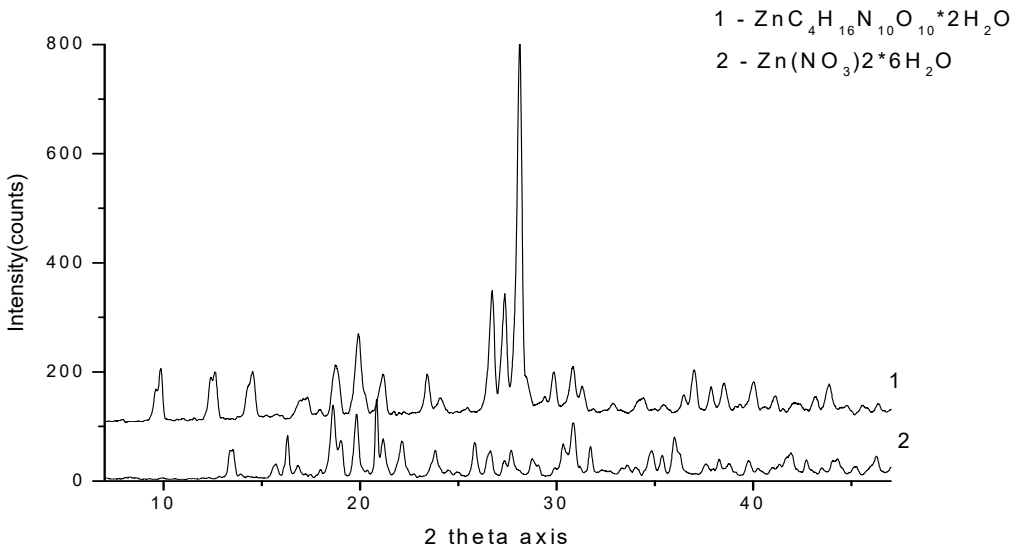


Рис. 11. Рентгеновские дифрактограммы нитрата цинка и комплекса нитрата цинка с мочевиной

Fig. 11. X-ray diffractograms of Zn nitrate and complex of Zn nitrate with urea

поглощения группы C = O проявляется при 1624 $см^{-1}$ для ЭДТА, в то время как характеристическая полоса поглощения в спектре комплекса Mn с ЭДТА – при 1573 $см^{-1}$. Характеристическая полоса поглощения колебаний группы атомов CO_3^{2-} при 1448 $см^{-1}$, относящаяся к карбонату марганца, отсутствует, тогда как полоса поглощения колебаний группы атомов CO_3^{2-} при 857 $см^{-1}$ [15] присутствует со слабой интенсивностью – это позволяет предполагать, что $MnCO_3$ прореагировал почти полностью.

Характеристическая полоса поглощения валентных колебаний группы C–H при 1147 $см^{-1}$ проявляется для комплекса Mn с ЭДТА, но отсутствует в образце ЭДТА. Это подтверждает стабильность сформировавшегося комплекса. Интерпретация полос поглощения в ИК-спектре ЭДТА и комплекса Mn ЭДТА показана на рис. 10.

Основные полосы в ИК-спектре полученного комплекса Mn ЭДТА соответствуют полосам поглощения, приведенным в работе [15]. Таким образом, приведенные выше данные рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии позволяют сделать вывод, что выход сформировавшегося в результате реакции продукта – комплекса Mn с ЭДТА составляет ~ 90 %.

Для определения кристаллической структуры комплекса Zn с мочевиной была использована рентгеновская дифракция. С целью подтверждения структуры полученного продукта в качестве образца сравнения использовали нитрат цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Результаты представлены на рис. 11. Дифракционные пики, размещенные при 2θ = 9,84°, 12,72°, 14,66°, 16,95°, 17,33°, 18,97°, 19,69°, 19,92°, 26,56°, 27,46°, 28,19°, 38,63° и 44,11°, согласованы с карточкой Zn $C_4H_{16}N_{10}O_{10} \times 2H_2O$ № [00-028-1491] из базы данных PDF.

Интенсивные полосы поглощения в ИК-спектре мочевины при 1686 и 1603 $см^{-1}$ возникают благодаря валентному колебанию группы атомов C=O и деформационному колебанию группы NH_2. Полоса поглощения при 1490 $см^{-1}$ относится к валентному колебанию группы C–N, а полоса поглощения при 1150 $см^{-1}$ – к колебанию качания группы NH_2. Координация в комплексах с металлами возникает посредством либо атомов кислорода, либо азота. В нашем случае цинк связывается с кислородом в мочевине, что подтверждается уменьшением интенсивности полосы поглощения валентного колебания группы C=O, в то время как интенсивность полосы поглощения валентного колебания группы NH_2 не изменяется [16]. ИК-спектры мочевины и комплекса нитрата цинка с мочевиной представлены на рис. 12 и 13. Выход Zn $(CON_2H_4)_4$ $(NO_3)_2 \times 2H_2O$ достиг максимального значения ~ 95 %.

Рентгенофазовый анализ был применен для определения кристаллической структуры комплекса сульфата железа с ЭДТА. Для сравнения полученного продукта использовали данные

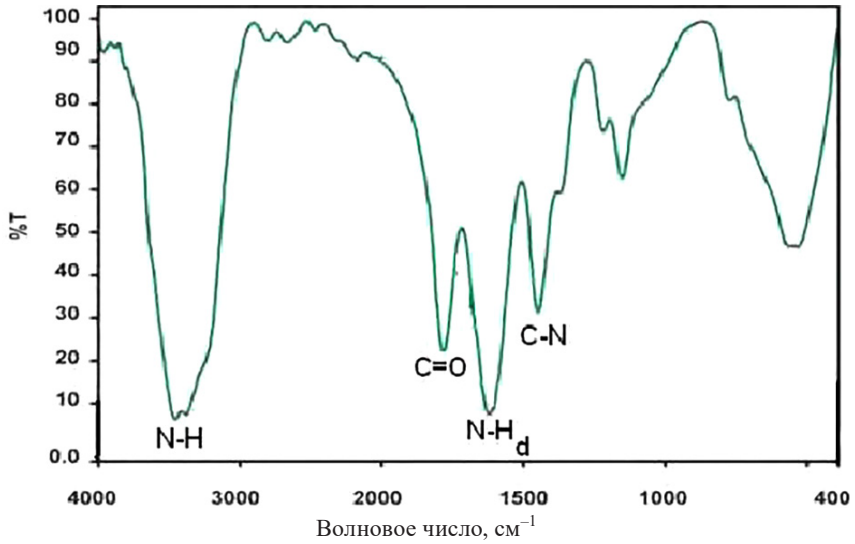


Рис. 12. ИК-спектр мочевины [11]

Fig. 12. IR spectra of urea [11]

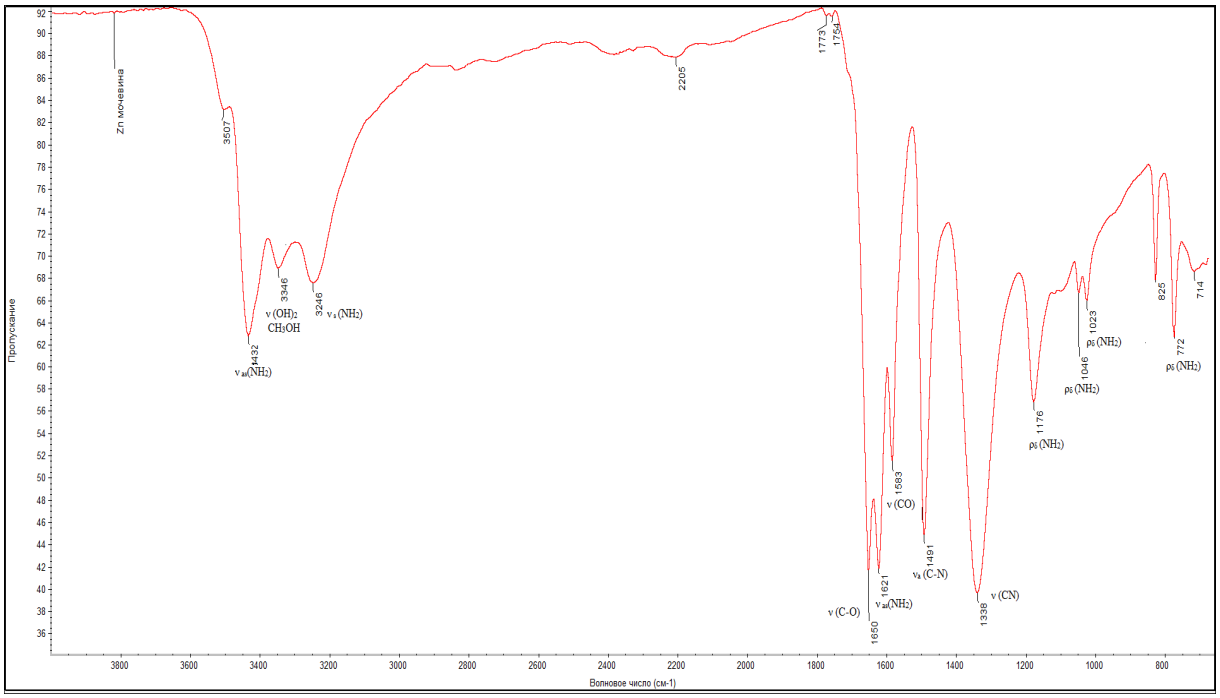


Рис. 13. ИК-спектр комплекса нитрата цинка с мочевиной

Fig. 13. IR spectra of the complex of Zn nitrate with urea

спектрограммы исходного образца сульфата железа $Fe_2SO_4 \times 7H_2O$. Результаты представлены на рис. 14. Появление интенсивного дифракционного пика для угла $2\theta = 21{,}38°$, а также исчезновение дифракционных пиков сульфата железа (II) при $2\theta = 22{,}15°$, $23{,}95°$, $27{,}39°$ позволяет заключить, что реакция комплексообразования прошла и образовался комплекс железа (II) с ЭДТА. Выход сформировавшегося продукта достиг максимального значения ~ 50 %.

Получение составов водорастворимых комплексных удобрений с микроэлементами в хелатной форме. Составы удобрений готовили путем сухого смешивания исходных компонентов с последующим гранулированием полученной смеси и экспериментальной проверкой раство-

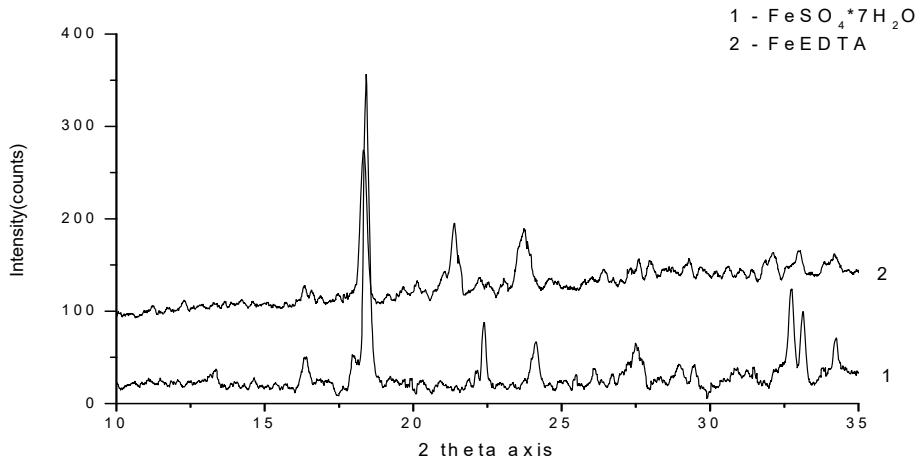


Рис. 14. Рентгеновские дифрактограммы исходного сульфата железа ($FeSO_4 \times 7H_2O$) и комплекса железа (II) с ЭДТА

Fig. 14. X-ray diffractograms of the initial iron sulfate ($FeSO_4 \times 7H_2O$) and the complex of iron (II) with EDTA

Таблица 1. **Исходные реагенты для приготовления составов NPK удобрений с микроэлементами в хелатной форме**

Table 1. **Initial reagents for the preparation of NPK fertilizer with microelements in chelate form**

Наименование реагента (реактива)	Компания-производитель	Страна
Дигидрофосфат калия (х.ч.)	ОАО «Гомельхимторг»	РБ
Сульфат калия (х.ч.)	НВП «Башинком»	РФ
Аммоний фосфорнокислый однозамещенный (ч.д.а.)	ООО «Унихим»	РФ
Калийная селитра (ч.д.а.)	АО «Вектон»	РФ
Карбамид (марка «А» высший сорт)	АО «Гродноазот»	РБ
Магний сернокислый 7-водный (ч.д.а.)	АО «Вектон»	РФ
Борная кислота (х.ч.)	ОАО «Буйский химический завод»	РФ
Молибдат аммония (х.ч.)	ОАО «Буйский химический завод»	РФ
Гидрокарбонат калия (ч.д.а.)	ЗАО «Метахим»	РФ
Сульфат марганца 1-водный (х.ч.)	ОАО «Буйский химический завод»	РФ

Таблица 2. **Составы NPK удобрений с различным соотношением макро- и микроэлементов**

Table 2. **Compositions of NPK fertilizers with different ratio of macro- and microelements**

Наименование компонента / содержание, мас.%	Состав 1 19-19-19	Состав 2 21-11-21	Состав 3 15-7-30	Состав 4 6-15-38	Состав 5 4-15-37	Состав 6 12-15-40	Состав 7 11-12-33
Дигидро-фосфат калия	31,33	21,154	13,462	28,846	28,846	9,615	15,086
Сульфат калия	0,0	0,00	0,0	15,916	26,429	0,0	12,135
Аммофос очищенный	5,42	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	8,31
Калийная селитра	17,94	29,678	54,64	42,433	28,289	79,593	46,701
Карбамид	34,23	36,372	15,745	0,0	0,0	2,076	7,357
Эпсомит	6,5	8,211	11,568	8,22	11,851	4,131	5,826
Хелат железа	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Хелат марганца	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Хелат цинка	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42
Адипинат меди	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Борная кислота	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
Молибдат аммония	0,02	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
Лимонная кислота	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Гидрокарбонат калия	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Вид сельскохозяйственной культуры, для которой перспективно применение состава	Рапс, кукуруза (начальный этап роста, фаза кущения)	Рапс, кукуруза	Сахарная свекла	Пшеница	Пшеница	Кукуруза (стадия цветения)	Кукуруза (стадия цветения)

римости комплексного удобрения в воде. Для приготовления составов помимо синтезированных комплексов основных микроэлементов применяли исходные вещества, указанные в табл. 1. Данные о соотношении компонентов в составах разработанных удобрений, а также видах сельскохозяйственных культур, для которых перспективно их применение, приведены в табл. 2.

Установлено, что все составы удобрений обладают хорошей (~ 300 г/л) растворимостью в воде при температуре 20 ^{0}C (полное растворение смеси компонентов достигалось в течение 5 мин при перемешивании с образованием прозрачного раствора без осадка). Если перемешивание не применяется, полное растворение компонентов смеси происходит в течение одного часа.

Соотношение макро- и микроэлементов в удобрениях зависит от их содержания в почвах региона и вида сельскохозяйственной культуры, для которой предназначено удобрение. Типы культур, для которых планируется использование разработанных составов удобрений, приведены в табл. 2. Диапазоны концентраций каждого микроэлемента определены с учетом анализа состава основных типов почв Республики Беларусь, России и СНГ [17,18].

Выводы. Полученные данные свидетельствуют о том, что разработанные NPK удобрения с микроэлементами могут применяться как в растворенном, так и в твердом виде для повышения урожайности кукурузы, рапса, сахарной свеклы и пшеницы с помощью различных видов сельхозтехники. Дальнейшие исследования будут посвящены оценке агрохимического эффекта от внесения разработанных удобрений различными методами и выбору оптимального состава удобрения для последующего применения в полном цикле выращивания технических культур.

Список использованных источников

1. Дормешкин, О. Б. Производство бесхлорных водорастворимых комплексных удобрений / О. Б. Дормешкин. – Минск: БГТУ, 2006. – 248 с.

2. Биологическая эффективность микроудобрений в хелатной форме / Е. Л. Веревкин // Плодородие. – 2006. – Т. 28, № 1. – С. 21–22.

3. Максименко, Е. П. Влияние поликомпонентного удобрения «Reasil Универсал» на урожайность риса / Е. П. Максименко, А. Х. Шеуджен, В. С. Ковалев // Науч. журн. КубГАУ. – 2014. – № 102. – С. 8–10.

4. Lopez-Rayo, S. Novel chelating agents as manganese and zinc fertilizers: characterization, theoretical speciation and stability in solution / S. Lopez-Rayo, C. Correas, J. J. Lucena. – 2012. – Vol. 23, N 3. – P. 147–158. https://doi.org/10.3184/095422912X13409631969915

5. Water soluble fertilizer having chelated micronutrients for use in fish ponds: pat. US20060081028A1, USA: МПКС C05D9/02 / Bob. E. Hummons. – Publ. date 20.04.2016.

6. Композиция для применения в сельском хозяйстве и садоводстве: пат. RU 2279802C2: МПК C05D9/00 / С. Вальберг. – Опубл. 10.03.2005.

7. Применение жидких комплексных удобрений для предпосевной обработки семян озимой ржи / Ф. И. Привалов [и др.] // Почвоведение и агрохимия. – 2010. – Т. 45, № 2. – С. 81–88.

8. Гайсин, И. А. Оптимальные дозы и способы применения микроудобрений ЖУСС / И. А. Гайсин, Ф. Н. Сафиоллин, К. Х. Галеев // Агрохим. вестн. – 2004. – № 6. – С. 14–15.

9. Гайсин, И. А. Микроудобрения в современном земледелии / И. А. Гайсин, Р. Н. Сагитова, Р. Р. Хабибуллин // Агрохим. вестн. – 2010. – № 4. – С. 13–15.

10. Способ получения солей меди (II) с дикарбоновыми кислотами: пат. RU 2256648C1: МПК C 07 C 51/41, 55/02 / Е. Г. Афонин. Опубл. 20.07.2005.

11. Magnetic studies with copper (II) salts. The structure of copper (II) α,ω-dicarboxylates and their amine derivatives / L. Dubicki [et al.] // Inorganic Chemistry. – 1966. – Vol. 5, N 1. – P. 93. https://doi.org/10.1021/ic50035a023

12. Способ получения концентрированного раствора хелата железа и хелат железа: пат. RU 2278868C1: МПК C07F15/02, C07C229/16, C07C227/16 / Г. В. Пермитина, Е. Л. Веревкин. – Опубл. 27.06.2006.

13. Method of preparing a manganese chelate having improved properties: pat. US 4322361: МПК C07F 13/005 / David A. Wilson, Freddie Griffin. – Publ. date 30.03.1982.

14. Korenberg, C. Corrosion on metallic tokens stored in polyurethane foam / C. Korenberg // Studies in conservation. – 2006. – Vol. 51, N 1. – P. 1–10. https://doi.org/10.2307/20619421

15. Kinetics and mechanism of one-step reductive leaching of manganese oxide ores by EDTA/EDTA-2Na / Chao Zhang [et al.] // Physicochem. Probl. Miner. Process. – 2018. – Vol. 54, N 3. – P. 858–867. https://doi.org/10.5277/ppmp1887

16. Omar, B. Ibrahim. Complexes of urea with Mn (II), Fe (III), Co (II), and Cu (II) metal ions / Omar B. Ibrahim // Advances in applied science research. – 2012. – Vol. 3, N 6. – P. 3522–3539. https://doi.org/10.1155/2020/1745236

17. Шемет, А. М. Влияние физических и физико-химических свойств почв на биодоступность микроэлементов / А. М. Шемет, А. И. Фатеев // Почвоведение и агрохимия. – 2016. – Т. 57, № 2. – С. 106–113.

18. Романова, Т. А. Информативность почв Беларуси // Т. А. Романова // Почвоведение и агрохимия. – 2016. – Т. 57, № 2. – С. 153–157.

References

1. Dormeshkin O. B. *Production of chlorine-free water-soluble complex fertilizers*. Minsk, BSTU, 2006. Minsk, 2006. 248 p. (in Russian).

2. Verevkin E. L. Biological efficiency of microfertilizers in chelated form. *Plodorodie* [Fecundity Journal]*,* 2006, vol. 28, no. 1, pp. 21–22 (in Russian).

3. Maksimenko E. P., Sheudzhen A. Kh., Kovalev V. S. Effect of "Reasil Universal" multicomponent fertilizer on rice yield *Nauchnyy zhurnal KubGAU = Scientific Journal of KubSAU,* 2014, no.102, pp. 346–358 (in Russian).

4. Lopez-Rayo S., Correas C., Lucena J. J. Novel chelating agents as manganese and zinc fertilizers: characterization, theoretical speciation and stability in solution. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 2012, vol. 23, no. 3, pp. 147–158. https://doi.org/10.3184/095422912X13409631969915

5. Hummons Bob. E. *Water soluble fertilizer having chelated micronutrients for use in fish ponds.* Patent USA no US20060081028A1. Publ. date 20.04.2016.

6. Valberg S. *Composition for use in agriculture and horticulture*. Patent Russia no RU 2279802C2. Publ. date 10.03.2005 (in Russian).

7. Privalov F. I., Pavlovskii V. O., Pirogovskaya G. V., Buzevich T. V., Shanbanovich G. N. Application of liquid complex fertilizers at presowing processingt of seeds of winter rye. *Pochvovedeniye i agrokhimiya = Soil science and agrochemistry*, 2010, vol. 45, no. 2, pp. 81–88 (in Russian).

8. Gaisin I. A., Safiollin F. N., Galeev K. Kh. Optimal doses and methods of using microfertilizers of liquid fertilizer stimulating composition. *Agrokhimicheskii vestnik = Agrochemical Herald*, 2004, no. 6, pp. 14–15 (in Russian).

9. Gaisin I. A., Sagitova R. N., Khabibullin R. R. Microfertilizers in modern agriculture. *Agrokhimicheskiy vestnik = Agrochemical Herald*, 2010, no. 6, pp. 13–15 (in Russian).

10. Afonin E. G. *Method for obtaining salts of copper (II) with dicarboxylic acids*. Patent Russia no RU 2256648C1. Publ. date 20.07.2005 (in Russian).

11. Dubicki L., Harris C. M., Kokot E., Martin R. L. Magnetic studies with copper (II) salts. The structure of copper (II) α,ω-dicarboxylates and their amine derivatives. *Inorganic Chemistry,* 1966, vol. 5, no.1, p. 93. https://doi.org/10.1021/ic50035a023

12. Permitina G. V., Verevkin E. L. *Method for obtaining of iron chelate concentrated solution and iron chelate.* Patent Russia no RU 2278868C1. Publ. date 27.06.2006 (in Russian).

13. David A. Wilson, Freddie Griffin. *Method of preparing a manganese chelate having improved properties.* Patent USA no US 4322361A. Publ. date 30.03.1982.

14. Korenberg, C. Corrosion on metallic tokens stored in polyurethane foam. *Studies in conservation*, 2006, vol. 51, no 1, pp. 1–10. https://doi.org/10.2307/20619421

15. Chao Zhang, Shuai Wang, Zhan-fang Cao, Hong Zhong. Kinetics and mechanism of one-step reductive leaching of manganese oxide ores by EDTA/EDTA-2Na. *Physicochemical Problems of Mineral Processing,* 2018, vol. 54, no 3, pp. 858–867. https://doi.org/10.5277/ppmp1887

16. Omar B. Ibrahim. Complexes of urea with Mn (II), Fe (III), Co (II), and Cu (II) metal ions. *Advances in applied science research,* 2012, vol. 3, no 6, pp. 3522–3539. https://doi.org/10.1155/2020/1745236

17. Shemet A. M. Fateev A. I. Influence of physical and physico-chemical properties of soils on the bioavailability of microelements. *Pochvovedeniye i agrokhimiya = Soil science and agrochemistry*, 2016, vol. 57, no. 2, pp. 106–113 (in Russian).

18. Romanova T. A. Informativeness of soils in Belarus (analytical review). *Pochvovedeniye i agrokhimiya = Soil science and agrochemistry*, 2016, vol. 57, no. 2, pp. 135–157 (in Russian).

Информация об авторах

Ратько Александр Анатольевич – канд. хим. наук, зам. директора. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9, корп. 1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: aratko@gmail.com

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

ДукоЮлияВладимировна–науч.сотрудник.Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9, корп. 1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: julietta.fifochka@gmail.com

Колбун Наталья Васильевна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9, корп. 1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kolbunnatallia412@googlemail.com

Information about the authors

Ratko Alexander A. – Ph. D. (Chemistry), Deputy Director. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aratko@gmail.com

Shevchuk Vyacheslav V. – Correspondent Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Duko Yuliya V. – Scientific Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: julietta.fifochka@gmail.com

Kolbun Natalia V. – Researcher Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kolbunnatallia412@googlemail.com

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 542.494:546.723′722-31+546.47
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-203-210

Поступила в редакцию 23.02.2022
Received 23.02.2022

И. В. Мацукевич, Н. В. Кулинич, В. В. Тавгень

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

РАЗДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗО- И ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ ПЫЛИ ГАЗООЧИСТОК ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Аннотация. В настоящее время объемы использования пыли газоочистных установок электросталеплавильных печей (ПГУ) крайне незначительны, при хранении они оказывают воздействие на окружающую среду, в то же время представляют собой материал, имеющий ценный состав (оксиды железа, цветные металлы и др.), перспективный для вторичного использования. Однако вторичное использование цинксодержащей ПГУ в черной металлургии приводит к накоплению цинка в футеровках доменных печей и частым неисправностям. Установлено, что оксид цинка находится в основном в связанном состоянии в составе фазы франклинита $(Zn,Mn,Fe)(Fe,Mn)_2O_4$. Исследованы процессы твердофазного восстановления пыли газоочистных установок электросталеплавильных печей с получением цинкового концентрата и губчатого железа, которые являются востребованным сырьем для цветной и черной металлургии. Определены оптимальные условия процесса восстановления, исследованы физико-химические характеристики, гранулометрический и фазовый состав исходных материалов и продуктов восстановления. Установлено, что применение комбинации восстановителей различной природы (угольный кокс и H_2) в процессе термообработки при 1100 °С и охлаждения в восстановительной среде (Ar/H_2) позволяет получить губчатое железо с высокой степенью металлизации – 97,5 %.

Ключевые слова: пыль газоочисток электросталеплавильных производств, оксид железа, оксид цинка, микроструктура, гранулометрический и фазовый составы

Для цитирования. Мацукевич, И. В. Разделение железо- и цинксодержащих компонентов пыли газоочисток электросталеплавильных производств / И. В. Мацукевич, Н. В. Кулинич, В. В. Тавгень // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 2. – С. 203–210. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-203-210

I. V. Matsukevich, N. V. Kulinich, V. V. Tauhen

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

SEPARATION OF IRON AND ZINC COMPONENTS DUST OF GAS CLEANING DEVICES OF THE ELECTRIC STEELMAKING PRODUCTIONS

Abstract. Currently, the volumes of use of dust from gas-cleaning devices (DGD) of electric steel furnaces are extremely insignificant, as they have an impact on the environment during storage, but at the same time, they represent the material that has a valuable composition (oxides of iron, non-ferrous metals, etc.) and is promising for recycling. However, the secondary use of zinc-containing DGD in ferrous metallurgy leads to the accumulation of zinc in the lining of blast furnaces and frequent malfunctions. It has been established that zinc oxide remains mainly in the bound state in the franklinite phase $(Zn,Mn,Fe)(Fe,Mn)_2O_4$. The processes of solid-phase reduction of dust from gas-cleaning devices of electric steel furnaces with the production of zinc concentrate and sponge iron, that are raw materials in demand for non-ferrous and ferrous metallurgy, are studied. The optimal conditions for the reduction process were determined, the physicochemical characteristics, granulometric and phase composition of the starting materials and reduction products were studied. It has been established, that the use of a combination of reducing agents of different nature (coal coke and H_2) during heat treatment at 1100 °C and cooling in a reducing medium (Ar/H_2) makes it possible to obtain sponge iron with a high degree of metallization – 97,5 %.

Keywords: gas cleaning dust of electric steelmaking plants, iron oxide, zinc oxide, microstructure, granulometric composition, phase composition

For citation. Matsukevich I. V., Kucinich N. V., Tauhen V. V. Separation of iron and zinc components dust of gas cleaning devices of the electric steelmaking productions. *Vestsi Natsyyanal`nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series,* 2022, vol. 58, no. 2, pp. 203–210 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-203-210

Введение. Пыль газоочисток электросталеплавильных производств представляет собой мелкодисперсную фракцию, содержащую преимущественно железо и цинк в виде оксидов, феррита цинка и других соединений. В настоящее время объемы использования данных отходов крайне незначительны, а при хранении они оказывают воздействие на окружающую среду,

© Мацукевич И. В., Кулинич Н. В., Тавгень В. В., 2022

при этом они представляют собой перспективный материал для вторичного использования благодаря высокому содержанию в них железа и цинка [1–3]. Однако именно высокое содержание цинка в составе пыли затрудняет ее дальнейшее использование. Вторичное использование цинксодержащих материалов в доменном переделе приводит к накоплению цинка в футеровках доменной печи и ее разрушению [3]. Поэтому одной из основных стадий их переработки является обесцинкование, которое можно проводить пиро- (в основном в черной металлургии), гидрометаллургическими (в основном в цветной металлургии), гравитационными и другими методами [4–14]. В случае пирометаллургического метода при обжиге с углеродом при температуре 950–1050 °С цинк, образующийся в газообразном состоянии, возгоняется. На сегодняшний день предложены различные варианты данной технологии, начиная от предварительной подготовки пыли (получение окатышей с добавлением углерода), до специальных способов нагрева (плазменная обработка) [1, 2, 8]. Гидрометаллургический метод с использованием как кислот, так щелочей и солей также не нашел широкого распространения из-за дороговизны применяемого оборудования и образования весьма токсичных отходов, требующих дорогостоящих систем очистки [5]. В то же время следует отметить, что цинк может присутствовать в составе ферритов, силикатов, сульфидов и др., что значительно затрудняет его выделение данным способом.

Наибольшее применение в практике обесцинкования пылей и шламов получили пирометаллургические способы, сочетающие процессы твердофазного восстановления оксидов углеродосодержащими материалами (кокс или уголь) с возгонкой металлического цинка, свинца и других летучих примесей и получением металлизированного железосодержащего губчатого продукта (вельц-процесс в цветной металлургии [13]). Восстановление происходит, как правило, во вращающихся трубчатых печах при температуре 1100–1200 °С. В процессе восстановления наряду с образованием железа металлического удаляется до 99 % цинка и свинца.

Цель данной работы – исследование процессов восстановления ПГУ с получением цинкового концентрата и губчатого железа, определение оптимальных условий процесса, исследование физико-химических характеристик, гранулометрического и фазового состава исходных материалов и продуктов восстановления, установление оптимальных условий эффективной металлизации ПГУ.

Методика эксперимента. В качестве основного образца для исследования применяли образец ПГУ, химический состав которого приведен в табл. 1. Химический состав исходного образца определен с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой iCAP 7000 Thermo Scientific (США), а также с помощью метода элементного рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре S8 TIGER фирмы Bruker AXS GMbH (Германия).

Таблица 1. **Химический состав исходного образца ПГУ в пересчете на простые оксиды**

Table 1. **Chemical composition of the initial DGD sample in terms of simple oxides**

Метод определения состава ПГУ	Содержание компонента, мас.%										
	Fe_2O_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	MnO	PbO	ZnO	CaO	MgO	NiO	SiO_2	CuO
Атомно-эмиссионная спектроскопия	38,3	0,9	0,44	1,55	1,4	24,15	6,6	1,3	0,025	5,7	0,15
Рентгено-флуоресцентная спектроскопия	35,7	0,74	0,37	1,95	1,28	25,1	9,55	0,98	0,027	4,78	0,21

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра Дрон-3 (Cu-K_α – излучение). Идентификацию кристаллических фаз осуществляли с помощью программного обеспечения Match и базы данной международной картотеки Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS). Микроструктуру, элементный состав образцов и состав отдельных фаз образцов исследовали с помощью методов сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа (EDX-спектроскопия) на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV (Япония). Гранулометрический состав образцов ПГУ определяли с помощью лазерного анализатора размера частиц Analysette 22 compact (Fritsch, Германия).

Для изучения процесса восстановления были изготовлены брикетированные композиции, состоящие из ПГУ и углеродного восстановителя – угольного кокса ГОСТ 8935-2020 (УК). Для таблетирования угольный кокс и порошки ПГУ предварительно измельчали на лабораторной

лопастной мельнице DJ-04 (Китай, Yontai Lingyu Powder Machinery Co.) и просеивали через сито с размером ячеек 100 мкм. При изготовлении брикетов использовали порошки крупностью менее 100 мкм. Образцы № 1, 2, 3 были получены после смешивания ПГУ и уголь кокса при их массовом соотношении 10 : 1; 4 : 1; 2,5 : 1 соответственно. Таблетирование смесей осуществляли в необогреваемых цилиндрических стальных пресс-формах с внутренним диаметром 15 мм на гидравлическом прессе при давлении прессования 50 МПа и времени выдержки 30 с. Процесс восстановления проводили при термической обработке таблеток в токе газовой смеси (Ar/H_2 – 5 об.%) в лабораторной трубчатой электропечи SNOL 0,4/1250 при температуре 1000 и 1100 °С в течение 60 мин. Расход газовой смеси Ar/H_2 составлял около 1,5 $см^3/с$. После выдержки в течение заданного времени восстановления печь отключали, кварцевую трубку выдвигали из печи на расстояние достаточное для того, чтобы лодочка с образцами находилась вне горячей зоны. Одну часть образцов охлаждали на воздухе, другую – в токе газовой смеси Ar/H_2 в течение 30 мин. После охлаждения образцы помещали в эксикатор.

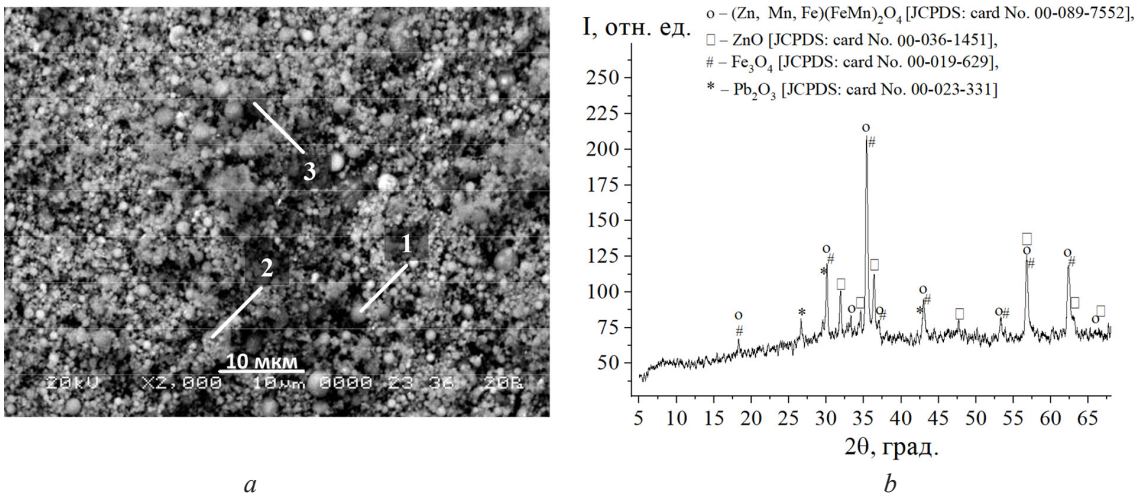
Степень металлизации (φ) рассчитывали по результатам определения содержания общего железа ($Fe_{общ}$) и металлического ($Fe_{мет}$), выполненного в соответствии с ГОСТ 32517.1-2013 и ГОСТ 26482-90 по формуле:

$$\varphi = \frac{Fe_{мет}}{Fe_{общ}} 100\ \%.$$

Результаты и их обсуждение. Результаты атомно-эмиссионной спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа образца ПГУ хорошо согласуются между собой и показывают содержание оксида цинка около 25 мас.% (табл. 1). Следует отметить, что состав исходных образцов ПГУ зависит от исходного сырья, поступающего на переработку в электросталеплавильные печи, при этом содержание цинка может сильно варьироваться и в пересчете на оксид составлять от 10 до 45 мас.%.

Как видно на микрофотографии, исходный образец ПГУ характеризуется неоднородной микроструктурой с различным содержанием цинка и железа в точках *1*, *2*, *3* (рис. 1, *а*, табл. 2). В соответствии с результатами анализа гранулометрического состава размеры частиц ПГУ варьируются в широком диапазоне – от 0,12 до 50 мкм.

По результатам РФА в состав пыли ПГУ входят следующие фазы (в пределах погрешности рентгенофазового анализа): франклинит (Zn, Mn, Fe)(Fe, $Mn)_2O_4$, Fe_3O_4, ZnO и Pb_2O_3 (рис. 1, *б*), при этом с учетом данных табл. 1 ПГУ содержит оксиды SiO_2, Mn_2O_3, Cr_2O_3, CaO и др. Оксид цинка находится в основном в связанном состоянии в составе фазы $(Zn,Mn,Fe)(Fe,Mn)_2O_4$ (рис. 1, *б*), что значительно затрудняет его извлечение.



a *b*

Рис. 1. Электронная микрофотография (*а*) и рентгеновская дифрактограмма (*b*) исходного образца пыли газоочистных установок электросталеплавильных печей

Fig. 1. Electron micrograph (*a*) and X-ray diffraction pattern (*b*) of the original dust sample from gas-cleaning device of electric steel furnaces

Таблица 2. **Содержание железа и цинка в исходном образце ПГУ, определенные с помощью EDX-спектроскопии, в точках 1, 2, 3, отмеченных на рис. 1, *a***

Table 2. **The content of iron and zinc in the initial DGB sample, determined using EDX spectroscopy, at points 1, 2, 3, marked in Fig. 1, *a***

Элемент	Валовое содержание, мас.%	Содержание в точке 1, мас.%	Содержание в точке 2, мас.%	Содержание в точке 3, мас.%
Zn	40,06	22,8	49,0	30,2
Fe	36,47	61,4	21,4	29,5

После процесса восстановления получали образцы порошкообразного оксида цинка и таблетированные пористые образцы губчатого железа со степенью металлизации от 83,5 до 97,5 % (табл. 3). Степень металлизации железосодержащих образцов зависела от условий процесса восстановления и охлаждения образцов (табл. 3), наибольшее значение степени металлизации 97,5 % установлено для образца № 2, полученного при восстановлении в атмосфере Ar/H_2 при температуре 1100 °C, при этом охлаждение образца проводили также в атмосфере Ar/H_2.

Таблица 3. **Содержание общего ($Fe_{общ}$) и металлического ($Fe_{мет}$) железа и степень металлизации (φ) после процесса восстановления образцов ПГУ**

Table 3. **Total ($Fe_{общ}$) and metal ($Fe_{мет}$) iron content and metallization degree (φ) after the reduction of DGD samples**

Номер образца	Массовое соотношение ПГУ/УК	Условия процесса восстановления		Атмосфера охлаждения после процесса	$Fe_{общ}$, мас.%	$Fe_{мет}$, мас.%	φ, %
		температура, °C	атмосфера				
1	10 : 1	1000	Ar/H_2	Воздух	43,8	36,6	83,5
				Ar/H_2	49,5	44,8	90,5
2	4 : 1	1000	Ar/H_2	Воздух	50,5	44,0	87,0
				Ar/H_2	51,8	48,2	93,1
		1100		Ar/H_2	56,6	54,9	97,5
3	2,5 : 1	1000	Ar/H_2	Воздух	54,8	49,6	90,5
				Ar/H_2	59,5	56,8	95,5
		1100		Ar/H_2	60,3	57,6	95,5

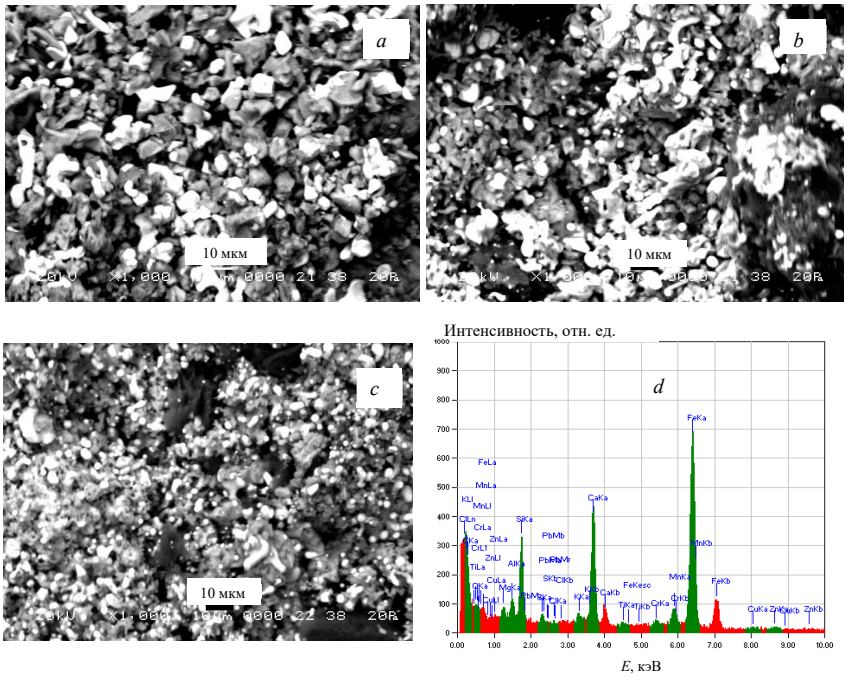


Рис. 2. Электронные микрофотографии образцов № 1 (*a*), № 2 (*b*) и № 3 (*c*) после процесса восстановления (при температуре 1100 °C) и охлаждения в атмосфере Ar/H_2 и результаты EDX-спектроскопии образца № 3 (*d*)

Fig. 2. Electron micrographs of samples no. 1 (*a*), no. 2 (*b*), and no. 3 (*c*) after the reduction process (at a temperature of 1100 °C) and cooling in an Ar/H_2 atmosphere and the results of EDX spectroscopy of sample no. 3 (*d*)

С увеличением содержания угольного кокса в образцах после процесса металлизации размеры кристаллитов заметно уменьшались (рис. 2), что, очевидно, связано с повышением объема образования газообразных продуктов реакций (CO_2 и CO).

Значения степени металлизации φ (табл. 3) согласуются с результатами РФА, представленными на рис. 3, из которого видно, что значительное влияние на фазовый состав конечного продукта оказывает атмосфера охлаждения – высокое содержание металлического железа $Fe_{мет}$ достигается при охлаждении в атмосфере Ar/H_2.

Для образцов № 2 и 3 после процесса восстановления (при температуре 1100 °С) и охлаждения в атмосфере Ar/H_2 содержание цинка по результатам EDX-спектроскопии составило соответственно 0,14 и 0,18 мас.%, а по результатам рентгенофлуоресцентной спектроскопии – 0,16 и 0,29 мас.% (табл. 4), что удовлетворяет условию использования такого материала в доменном процессе – содержание цинка не должно превышать 0,3–0,5 мас.% [19]. После процесса восстановления в образцах № 2 и 3 свинец в пределах погрешности элементного рентгенофлуоресцентного анализа не обнаружен (табл. 4), что, вероятно, связано с его возгонкой и выносом из высокотемпературной реакционной зоны.

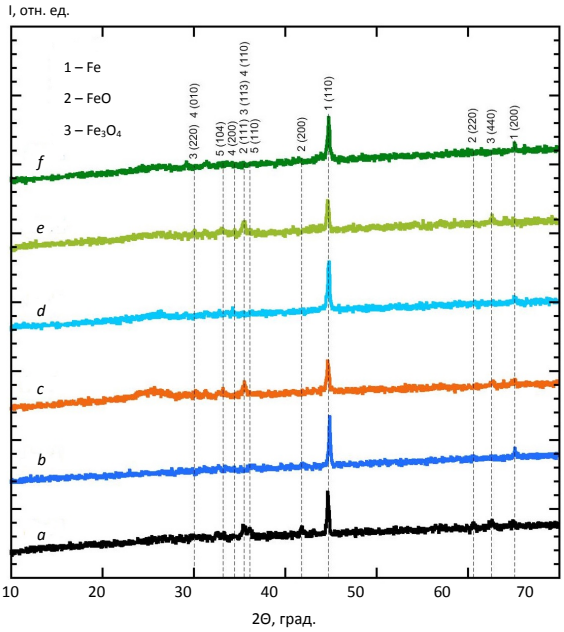


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов № 1 (*a, b*), № 2 (*c, d*) и № 3 (*e, f*) после процесса восстановления в атмосфере Ar/H_2 при температуре 1000 °С, последующего охлаждения на воздухе (*a*, *c*, *e*) и в атмосфере Ar/H_2 (*b*, *d*, *f*)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of samples No. 1 (*a*, *b*), No. 2 (*c*, *d*), and No. 3 (*e*, *f*) after the reduction process in an Ar/H_2 atmosphere at a temperature of 1100 °C, followed by cooling in air (*a*, *c*, *f*) and in an Ar/H_2 atmosphere (*b*, *d*, *f*)

После завершения процесса восстановления при температуре 1100 °С был получен оксид цинка с содержанием основного вещества около 98,4 мас.% и примесью оксида меди, содержание которого составило 1,6 мас.% (в соответствии с результатами EDX-спектроскопии), при этом, как видно из рис. 4, ZnO характеризуется достаточно однородной микроструктурой. Рентгеновская дифрактограмма (рис. 4, *в*) оксида цинка, полученного после процесса восстановления (при температуре 1100 °С) и охлаждения в атмосфере Ar/H_2, показывает, что все рефлексы соответствуют ZnO.

Таблица 4. **Элементный состав образцов № 2 и 3 ПГУ после процесса восстановления (при температуре 1100 °С) и охлаждения в атмосфере Ar/H_2**

Table 4. **Elemental composition of DGD samples No. 2 and 3 after the reduction process (at a temperature of 1100 °C) and cooling in an Ar/H_2 atmosphere**

Элемент	Содержание, мас.%	
	№ 2	№ 3
Fe	20,8	18,4
Ca	15,0	13,5
Si	5,7	5,21
Mn	2,8	2,55
S	2,1	1,78
Al	1,6	1,51
Mg	1,3	1,1
K	1,3	1,86
Cr	0,64	0,61
Na	0,42	0,47

Окончание табл. 4

Элемент	Содержание, мас.%	
	№ 2	№ 3
Ba	0,19	0,20
Cu	0,18	0,19
Ti	0,17	0,18
Zn	0,16	0,29
P	0,11	0,11
Ni	0,03	0,03

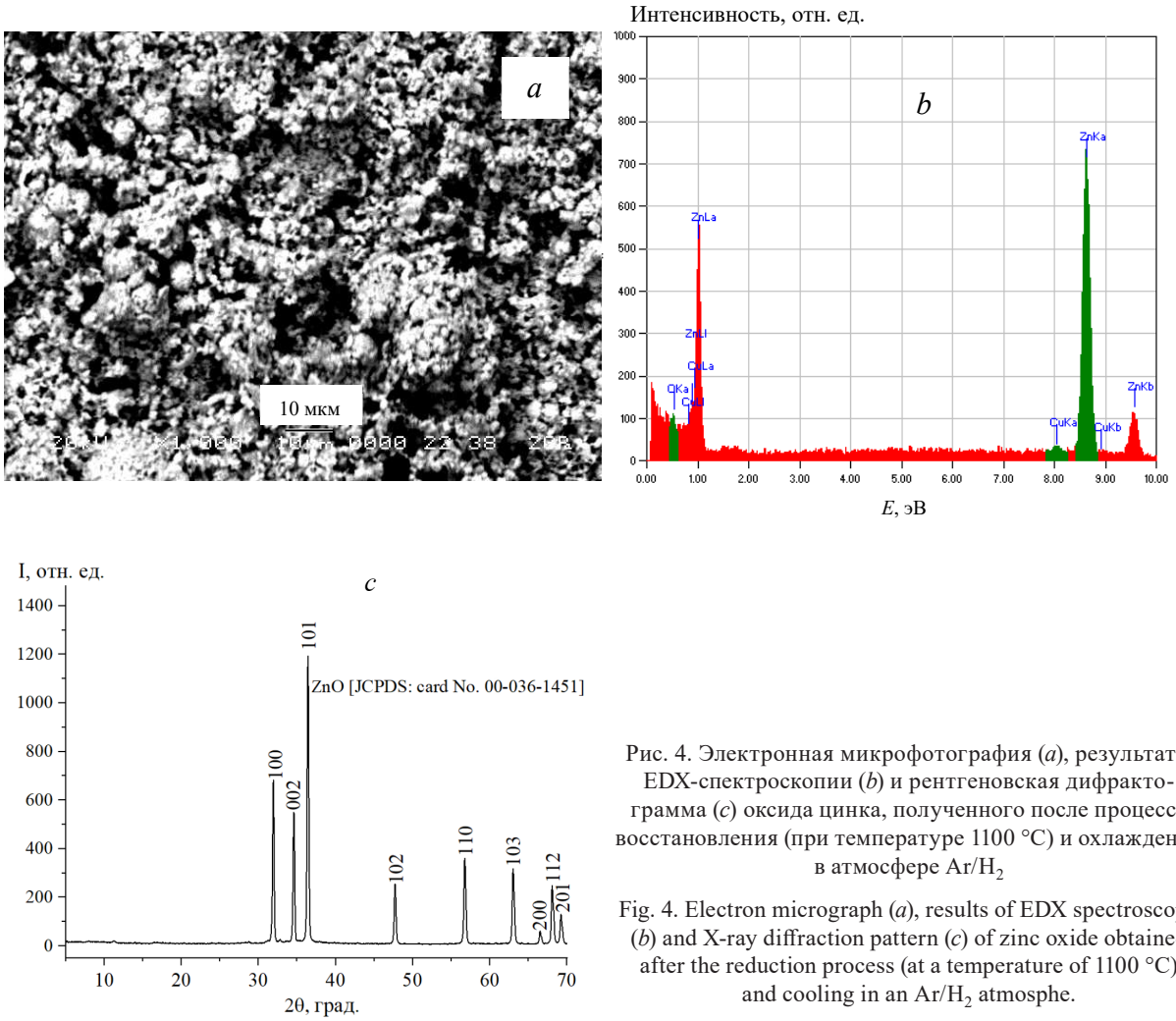


Рис. 4. Электронная микрофотография (*a*), результаты EDX-спектроскопии (*b*) и рентгеновская дифрактограмма (*c*) оксида цинка, полученного после процесса восстановления (при температуре 1100 °С) и охлаждения в атмосфере Ar/H_2

Fig. 4. Electron micrograph (*a*), results of EDX spectroscopy (*b*) and X-ray diffraction pattern (*c*) of zinc oxide obtained after the reduction process (at a temperature of 1100 °C) and cooling in an Ar/H_2 atmosphe.

Заключение. Таким образом, в настоящей работе изучен химический, фазовый состав и микроструктура пыли газоочистных установок электросталеплавильных печей. Установлено, что ПГУ представляет собой неоднородную сложнокомпонентную систему с размерами частиц от 0,12 до 50,0 мкм и с непостоянным составом, при этом оксид цинк находится в основном в связанном состоянии в составе фазы франклинита $(Zn,Mn,Fe)(Fe,Mn)_2O_4$. Определены оптимальные условия процесса восстановления ПГУ, что позволило разработать лабораторный метод одноэтапной высокотемпературной обработки в восстановительной среде с получением таких продуктов, как губчатое железо с высокой степенью металлизации (до 97,5 %) и оксид цинка с содержанием основного вещества около 98,4 мас.%.

Благодарности. Авторы выражают благодарность сотрудникам Института общей и неорганической химии НАН Беларуси Л. В. Кульбицкой за запись рентгеновских дифрактограмм, Н. Л. Будейко за проведение рентгенофлуоресцентной спектроскопии, а также А. В. Поспелову (Белорусский государственный технологический университет) за изучение образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» (задания 2.1.3 «Коллоидно-химические основы технологий углубленной переработки минерального и техногенного сырья»).

Acknowledgements. The authors are grateful to the following staff members of the Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus: L. V. Kulbitskaya for recording X-ray diffraction patterns, N. L. Budeiko for X-ray fluorescence spectroscopy, and to A. V. Pospelov (Belarusian State Technological University) for studying samples using scanning electron microscopy of energy dispersive X-ray microanalysis.

The work was supported by the State Scientific Research Program “Chemical Processes, Reagents and Technologies, Bioregulators and Bioorganic Chemistry” (tasks 2.1.3 “Colloid-chemical foundations of technologies for advanced processing of mineral and technogenic raw materials”).

Список использованных источников

1. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust / X. Lin [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2017. – N 149. – P. 1079–1100. https://doi.org/10.1016 j.jclepro.2017.02.128

2. Pyrometallurgical recovery of zinc and valuable metals from electric arc furnace dust – A review / J. Wang [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2021. – N 298. – P. 126788-1–126788-23. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126788

3. Попов, А. А. К вопросу проблемы утилизации и цинксодержащей пыли сталеплавильных производств [Электронный ресурс] // Науковедение. – 2015. – Т. 7, № 2. – Режим доступа: http://naukovedenie.ru/PDF/124TVN215.pdf. – Дата доступа 26.08.2021.

4. Доронин, И. Е. Промышленные способы переработки сталеплавильной пыли / И. Е. Доронин, А. Г. Свяжин // Металлург. – 2010. – № 10. – С. 48–53.

5. Пыль и шлам газоочисток металлургических заводов и анализ путей их утилизации / В. Н. Летимин [и др.] // Теория и технология металлургического производства. – 2015. – Т. 16, № 1. – С. 82–86.

6. Коваленко, А. М. О шламах газоочисток доменного и сталеплавильного производств / А. М. Коваленко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – Т. 2, № 12(56). – С. 4–8.

7. Поиск способов утилизации пыли дуговых сталеплавильных печей на белорусском металлургическом заводе / А. В. Демин [и др.] // Литье и металлургия. – 2015. – № 3. – С. 74–79.

8. Wang, L. Microwave-intensified treatment of low-zinc EAF dust: A route toward high-grade metallized product with a focus on multiple elements / L. Wang, Z. Peng // Powder Technology. – 2021. – N 383. – P. 509–521. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.01.047

9. Comparison of electric arc furnace dust treatment technologies using exergy efficiency / Th. Suetens [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2014. – N 65. – P. 152–167. https://doi.org/10.1016/j.jclepro. 2013.09.053

10. Comprehensive recycling of zinc and iron from smelting waste containing zinc ferrite by oriented transformation with SO_2 / Y.-Ch. Li [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2020. – N 263. – P. 121468-1–121468-8. https:// doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121468

11. Lanzerstorfer, C. Electric arc furnace (EAF) dust: Application of air classification for improved zinc enrichment in in-plant recycling / C. Lanzerstorfer // Journal of Cleaner Production. – 2018. – N 174. – P. 1–6. https:// doi.org/10.1016/j.jclepro. 2017.10.312

12. Naiyang, M. Recycling of basic oxygen furnace steelmaking dust by in-process separation of zinc from the dust / M. Naiyang // Journal of Cleaner Production. – 2015. – N 112. – P. 4497–4504. https:// doi.org/10.1016/j.jclepro. 2015.07.009

13. Microstructural, thermochemistry and mechanical evaluation of self-reducing pellets using electric arc furnace (EAF) dust containing zinc for Waelz process / L. J. H. Buitrago [et al.] // Matéria (Rio de Janeiro). – 2018. – Vol. 22, N 2. – P. 1–13. https://doi.org/10.1590/s1517-707620180002.0343

14. Pickle, C. A. Thermodynamic investigation of the sulphation roasting of electric arc furnace dust / C. A. Pickle, O. Marzoughi // Minerals. – 2019. – N 9(1). – P. 18–32. https://doi.org/10.1016/10.3390/min9010018

15. Characterization study of electric arc furnace dust phases/ J. G. M. S. Machado [et al.] // Materials Research. – 2006. – Vol. 9, N 1. – P. 41–45. https://doi.org/10.1590/S1516-14392006000100009

16. Получение железооксидного пигмента из пыли металлургического производства для использования в строительстве / Е. Н. Федосеева [и др.] // Металлург. – 2015. – № 5. – С. 31–35.

17. Комплексное исследование физико-химических свойств пыли металлургического производства в целях определения основных направлений ее переработки / Е. О. Богдан [и др.] // Стекло и керамика. – 2020. – № 5. – С. 26–34.

18. Исследование процессов переработки пыли газоочистки сталеплавильных производств / С. Л. Римошевский [и др.] // Литье и металлургия. – 2021. – №. 1– С. 106–113. https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-1-106-113

19. Летимин, В. Н. Оценка пирометаллургических способов обесцинковывания пыли и шламов сталеплавильных цехов / В. Н. Летимин, Т. М. Насыров, И. В. Макарова // Теория и технология металлургического производства. – 2013. – №1 (13). – С. 67–70.

References

1. Lin X., Peng Zh., Yan J., Li Zh., Hwang J.-Y., Zhang Y., Li G., Jiang T. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust. *Journal of Cleaner Production*, 2017, vol. 149, pp. 1079–1100. https://doi.org/10.1016/ j.jclepro.2017.02.128

2. Wang J., Zhang Y. I., Cui K., Fu T., Gao J., Hussain Sh., AlGarni T. S. Pyrometallurgical recovery of zinc and valuable metals from electric arc furnace dust – A review. *Journal of Cleaner Production*, 2021, vol. 298, pp. 126788-1–126788-23. https://doi.org/10.1016/10.1016/j.jclepro.2021.126788

3. Popov A. A. To the question about the problem of the zinc bearingsteelmaking dust utilization. *Naukovedenie* [Research on research], 2015, vol. 7, no. 2. Availabe at: http://naukovedenie.ru/PDF/124TVN215.pdf (accessed 26 August 2021) (in Russian).

4. Doronin I. E., Svyazhin A. G. Commercial methods of recycling dust from steelmaking. *Metallurgist*, 2011, vol. 54, no. 9-10, pp. 673–681. https://doi.org/10.1007/s11015-011-9356-z

5. Letimin V. N., Makarova I. V., Vasileva M. S, Nasyrov T. M. Analysis of the ways for the disposal of gas cleaning dust and sludge at et the metallurgical enterprises. *Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva = Theory and Technology of Metallurgical Production*, 2015, no. 1, vol. 16, pp. 82–86 (in Russian).

6. Kovalenko A. M. About gas purification sludges of domain and steel smelting manufactures. *Vostochno-Evropeiskii zhurnal peredovyh tekhnologii = East-European Journal of Advanced Technologies*, 2012, vol. 2, no. 12, pp. 4–8 (in Russian).

7. Demin A. V., Rozhkov A. I., Grudnickij O. M., Nikolaev V. V., Feklistov A. V. Finding ways of recycling dust of arc steel furnaces at the Belarusian metallurgic plant. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2015, no. 3, pp. 74–79 (in Russian).

8. Wang L., Peng Z. Microwave-intensified treatment of low-zinc EAF dust: A route toward high-grade metallized product with a focus on multiple elements. *Powder Technology*, 2021, vol. 383, pp. 509–521. https://doi.org/10.1016/ j.powtec.2021.01.047

9. Suetens Th., Klaasen B., Acker K. V., Blanpain B. Comparison of electric arc furnace dust treatment technologies using exergy efficiency. *Journal of Cleaner Production*, 2014, no. 65, pp. 152–167. https://doi.org/10.1016/ j.jclepro. 2013.09.053

10. Li Y.-Ch., Zhuo Sh.-N., Peng B., Min X.-B., Liu H., Ke Y. Comprehensive recycling of zinc and iron from smelting waste containing zinc ferrite by oriented transformation with SO_2. *Journal of Cleaner Production*, 2020, vol. 263, pp. 121468-1–121468-8. https://doi.org/10.1016/ j.jclepro. 2020.121468

11. Lanzerstorfer C. Electric arc furnace (EAF) dust: Application of air classification for improved zinc enrichment in in-plant recycling. *Journal of Cleaner Production*, 2018, vol. 174, pp. 1–6. https://doi.org/10.1016/ j.jclepro. 2017.10.312

12. Naiyang Ma. Recycling of basic oxygen furnace steelmaking dust by in-process separation of zinc from the dust. *Journal of Cleaner Production*, 2015, vol. 112, pp. 4497–4504. https://doi.org/10.1016/ j.jclepro. 2015.07.009

13. Buitrago L. J. H., Prada I. D., Amaral-Labat G., Beneduce F. Microstructural, thermochemistry and mechanical evaluation of self-reducing pellets using electric arc furnace (EAF) dust containing zinc for Waelz process. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 2018, vol. 22, no. 2, pp. 1–13. https://doi.org/10.1590/s1517-707620180002.0343

14. Pickle Christopher A., Marzoughi Omid. Thermodynamic Investigation of the Sulphation Roasting of Electric Arc Furnace Dust. *Minerals*, 2019, vol. 9(1), pp. 18–32. https://doi.org/10.3390/min9010018

15. Machado J. G. M. S., Brehm F. A., Moraes C. A., Carlos Alberto dos Santos, Vilela A. less. Characterization study of electric arc furnace dust phases. *Materials Research*, 2006, vol. 9, no. 1, pp. 41–45. https://doi.org/10.1590/S1516-14392006000100009

16. Fedoseeva E. N., Zanozina V. F., Zorin A. D., Samsonova L. E. Preparation of Iron Oxide Pigment from Metallurgical Production Dust for Use in Construction. *Metallurgist*, 2015, vol. 59, no. 5-6, pp. 374–379. https://doi.org/10.1007/s11015-015-0112-7

17. Bogdan E. O., Pauliukevich Yu. G., Laryionau P. S., Hundzilovich M. M., Chemik A. A. Comprehensive study of physical and chemical properties of dust of metallurgical production in order to determine the main directions of its processing. *Glass and Ceramics*, 2020, vol. 77, no. 5-6, pp. 183–189. https://doi.org/10.1007/s10717-020-00266-9

18. Rimoshevsky S. L., Prokopchuk D. A., Golub D. M. Investigation of the processes of dust processing gas cleaning of steelmaking industries. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 1, pp. 106–113 (in Russian). https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-1-106-113

19. Letimin V. N., Nasyrov T. M., Makarova I. V. Evaluation of pyrometallurgical methods for dezincification of dust and sludge from steelmaking plants. *Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva = Theory and technology of metallurgical production*, 2013, no. 1 (13), pp. 67–70 (in Russian).

Информация об авторах

Мацукевич Ирина Васильевна – канд. хим. наук, доцент, зав. лаб. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: irinavas.k1975@gmail.com

Кулинич Наталья Владимировна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kulinich.55@yandex.by

Тавгень Вячеслав Владимирович – канд. техн. наук, вед. инженер. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Information about the authors

Matsukevich Irina V. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irinavas.k1975@gmail.com

Kulinich Natallia V. – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kulinich.55@yandex.by

Tauhen Viachaslau V. – Ph. D. (Engineering), Lead Engineer. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 661.183.6+676.16
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-211-215

Поступила в редакцию 09.03.2022
Received 09.03.2022

О. М. Мадаминов[1], О. А. Узаков[1], З. К. Дехканов[2], А. А. Саодатов[2]

[1]Ферганский политехнический институт, Фергана, Узбекистан
[2]Наманганский инженерно-технологический институт, Намаган, Узбекистан

ПОЛУЧЕНИЕ ТРИНАТРИЙФОСФАТА ОБМЕННЫМ РАЗЛОЖЕНИЕМ АММОФОСА КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДОЙ

Аннотация. По результатам экспериментальных исследований разработан способ получения моногидрата тринатрийфосфата, который имеет низкую насыпную плотность и высокую точку гигроскопичности. Представлены результаты исследования физико-химических параметров получения тринатрийфосфата нейтрализацией аммофоса кальцинированной содой и гидроксидом натрия. Приведены данные физико-химических параметров процессов обменного разложения аммофоса кальцинированной содой с последующей нейтрализацией гидроксидом натрия.

Ключевые слова: аммофос, кальцинированная сода, фильтрация, едкий натрий, нейтрализация, тринатрийфосфат

Для цитирования. Получение тринатрийфосфата обменным разложением аммофоса кальцинированной содой / О. М. Мадаминов [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 2. – С. 211–215. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-211-215

O. M. Madaminov[1], O. A. Uzakov[1], Z. K. Dexkanov[2], A. A. Saodatov[2]

[1]Fergana Polytechnic Institute, Fergana, Uzbekistan
[2]Namangan Institute of Engineering and Technology, Namangan, Uzbekistan

OBTAINING TRISODIUM PHOSPHATE BY EXCHANGE DECOMPOSITION OF AMMOPHOS WITH SODA ASH

Abstract. Based on the results of experimental studies, a method for producing trisodium phosphate monohydrate, which has a low bulk density and a high hygroscopicity point, has been developed. The results of a study of the physicochemical parameters of obtaining trisodium phosphate by neutralization of ammophos with soda ash and sodium hydroxide are presented. The data on the physicochemical parameters of the processes of exchange decomposition of ammophos with soda ash followed by neutralization with sodium hydroxide are given.

Keywords: ammophos, soda ash, filtration, sodium hydroxide, neutralization, trisodium phosphate

For citation. Madaminov O. M., Uzakov O. A., Dexkanov Z. K., Saodatov A. A. Obtaining trisodium phosphate by exchange decomposition of ammophos with soda ash. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceeding of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2022, vol. 58, no. 2, pp. 211–215 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-211-215

Введение. В условиях рыночной экономики постоянное усовершенствование существующих производственных технологий, разработка новых способов получения химических веществ и материалов дает возможность найти новые сферы применения сырьевых ресурсов страны, а также производить конкурентоспособную продукцию.

Одним из широко используемых химических соединений является тринатрийфосфат. Он применяется в энергетике, металлургии, машиностроении, целлюлозно-бумажной, пищевой промышленности и в других отраслях в качестве средства для растворения всех видов минеральных загрязнений, в том числе запущенных накипных отложений на внутренних поверхностях теплообменного оборудования, бытовых и водонагревательных приборов. Тринатрийфосфат используется для мытья и обезжиривания оборудования из коррозионноустойчивых к щелочным растворам материалов, в мясной и рыбной промышленности – для ручной и механизированной очистки коптильных камер, на предприятиях общественного питания – для мойки и обезжиривания посуды, обработки оборотной стеклотары, емкостей, транспортеров и линий розлива [3–5].

Известно, что моющие средства любого назначения практически всегда используются в жесткой воде, которая обусловлена наличием ионов кальция, магния, железа и др., что снижает эффективность их воздействия. Тринатрийфосфат является одним из эффективных смягчителей

воды, обладающих антикоррозионными и диспергирующими свойствами. Его антикоррозионные свойства обусловлены образованием на поверхности металла фосфатной пленки, которая защищает обрабатываемую поверхность от коррозии [1].

Как известно, в случае использования экстракционной фосфорной кислоты, полученной кислотным разложением фосфатного сырья и содержащей достаточно большое количество примесей, требуется проведение ее очистки, так как наличие в ней железа, алюминия, титана, кальция, магния и нерастворимого остатка приводит как к снижению качества готового продукта, так и к ухудшению технологичности процесса за счет сложности отделения от нее примесей [2].

В данной работе приведены результаты физико-химических исследований процесса получения тринатрийфосфата обменным разложением аммофоса кальцинированной содой с последующей донейтрализацией гидроксидом натрия.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исходных веществ в исследовании применяли аммофос (АО «Аммофос Максам»), кальцинированную соду (ООО «Кунградский содовый завод»), каустическую соду (АО «Ферганаазот»).

Для проведения опытов использовали стеклянный реактор, снабженный механической мешалкой и рубашкой для обогрева и охлаждения.

Аммофос с содержанием P_2O_5 46 мас.%, не растворимых в воде частиц не более 25 мас.% растворяли в воде для получения чистого раствора аммофоса определенной концентрации (18–22 %). В полученный раствор порциями добавляли кальцинированную соду при постоянном перемешивании при 80–90 °С. В данном процессе идет первый этап с обменным разложением аммофоса, образуя монодинатрийфосфат с выделением аммиака и углекислого газа. Сначала идет растворение соды с ее гидролизом:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + NaOH, \quad (1)$$

$$NH_4H_2PO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2HPO_4 + NH_3 + CO_2 + H_2O. \quad (2)$$

После завершения реакции (значения pH среды составляет 8,5–9,0, образуются монодинатрийфосфаты) в раствор внесли воды с учетом образования насыщенного раствора тринатрийфосфата при 45–50 °С. Горячий раствор температуры 60–65 °С отфильтровали на вакуум-фильтре для очищения полученного раствора от не растворимых в воде частиц.

На следующем этапе в раствор динатрийфосфата при постоянном перемешивании вводили сухой гидроксид натрия в стехиометрическом соотношении для донейтрализации динатрийфосфата до образования тринатрийфосфата (ТНФ) (25–30 мас.%)

$$Na_2HPO_4 + NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + H_2O. \quad (3)$$

После чего значение среды раствора составляло pH 11,5–12,5. Затем раствор охлаждали до температуры 20–25 °С. После охлаждения кристаллы тринатрийфосфата отделяли на вакуум-фильтре, далее продукт сушили в сушильном шкафу при температуре 55–60 °С.

Данные по физико-механическим составам порошков солей и гранулированных материалов применяют при выполнении расчетов бункеров, питателей, транспортеров и другого оборудования. В связи с отсутствием литературных данных нами определены экспериментально физико-механические свойства образцов мононатрийфосфата безводного (МНФ), динатрийфосфата десятиводного (ДНФ), тринатрийфосфата десятиводного (ТНФ) и хлористого аммония (ХА) по методике [5–8]. Характеристики испытанных образцов фосфатов приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. **Гранулометрический состав образцов солей, %**

T a b l e 1. **Granulometric composition of salt samples, %**

	>0,4 мм	0,2–0,4 мм	0,1–0,2 мм	0,063–0,1 мм	<0,063 мм
Сода	1	5	29	35	30
МНФ	3	9	46	28	15
ДНФ	3	16	34	35	12
ТНФ	8	40	44	24	6
ХА	1	16	43	16	2

Сравнивая гранулический состав полученных солей с гранулическим составом товарной соды ГОСТ (5100-85), можно отметить, что образец тринатрийфосфата десятиводного содержит большую долю частиц размером более 0,2 мм, а доля частиц размером менее 0,1 мм в нем не превышает 8 %. Доля таких частиц в мононатрийфосфате безводном, динатрийфосфате семиводном и хлористом аммонии существенно больше и составляет 40–47 %. В товарном карбонате натрия доля частиц размером менее 0,1 мм равна 65 % (табл. 2).

Таблица 2. **Характеристика образцов товарных фосфатов натрия, %**

Table 2. **Characteristics of commercial sodium phosphate samples, %**

Номер образца	Состав, мас.%				Характеристика образца
	МНФ	ДНФ	ТНФ	Карбонат натрия	
1	99,6	ост	ост	ост	МНФ (ЗАО «Славянка»)
2	ост	99,5	ост	ост	ДНФ двенадцативодный лабораторный
3	ост	96,2	ост	ост	ДНФ семиводный лабораторный
4	ост	0,25	99,5	0,1	ТНФ двенадцативодный (ОАО «Корунд»)
5	ост	23,2	67,2	9,6	ТНФ двенадцативодный (ЗАО «Славянка»)
6	ост	5,25	91,6	3,1	ТНФ двенадцативодный (АО «Ферганаазот»)

Скорость процесса растворения аммофоса, как известно, зависит от температурного режима и интенсивности перемешивания. С увеличением температуры интенсивности перемешивания повышается скорость растворения аммофоса. При добавлении сухой кальцинированной соды в раствор аммофоса на этапе происходит растворение соды, затем в растворе идет реакция между реагентами с выделением аммиака и диоксида углерода. Температура реакционной массы держится в пределах 80–90 °С. При заданной температуре выделение газов из раствора ускоряется во времени. Кроме температуры, на скорость выделения образовавшихся газов при обменном разложении аммофоса с кальцинированной содой влияет количество воды, т. е. концентрация раствора аммофоса. При понижении концентрации аммофоса затрудняется выделение аммиака и углекислого газа за счет разбавления этих газов в растворе. Следовательно, увеличиваются энергозатраты на отгон аммиака и углекислого газа из раствора. А также следы аммиака, оставшиеся в растворе, препятствуют образованию зародышей кристаллов тринатрийфосфата. Увеличение концентрации аммофоса приводит к образованию кристаллов динатрийфосфата (который образуется в обменном разложении аммофоса с кальцинированной содой) в процессе фильтрации, впоследствие чего выход по продукту уменьшается. Экспериментальные данные показали, что оптимальная концентрация аммофоса для обменного разложения находится в пределах 18–22 мас.%. Понижение температуры приводит к уменьшению скорости выделения газов из раствора, а также скорости реакции. Дальнейшее повышение температуры выше 90 °С не влияет на скорость выделения отходящих газов, тем самым увеличивая энергетические расходы.

Процесс обменного разложения аммофоса с кальцинированной содой протекает с выделением тепла и образованием динатрийфосфата и мононатрийфосфата, содержание которых зависит от количества внесенной кальцинированной соды. Увеличение соотношения кальцинированной соды к аммофосу выше стехиометрического смещает равновесие в сторону образования динатрийфосфата за счет образовавшейся щелочи при гидролизе карбоната натрия, а уменьшение приводит к увеличению содержания мононатрийфосфата, который в свою очередь увеличивает расход гидроксида натрия при процессе донейтрализации.

Процесс донейтрализации с гидроксидом натрия происходит с выделением тепла. При этом образуются тринатрийфосфат. В водном растворе тринатрийфосфат гидролизуется по следующей реакции [4]:

$$Na_3PO_4 + H_2O \rightarrow Na_2HPO_4 + NaOH. \quad (4)$$

В зависимости от количества щелочи в растворе содержание динатрийфосфата колеблется в пределах 0,15–0,33 мас.%. Увеличение содержания гидроксида натрия на 4,9–5,2 мас.% при

донейтрализации смещает равновесие в сторону образования тринатрийфосфата в реакции (4). В случае уменьшения избыточного содержания щелочи в растворе ниже 4,9 мас.% увеличивается степень гидролиза тринатрийфосфата, а повышение содержания выше 5,2 мас.% незначительно влияет на процесс образования тринатрийфосфата, увеличивая расход по гидроксиду натрия.

Процесс образования кристаллов при охлаждении протекает с выделением тепла. В избытке щелочи при pH 11,5–12,0 раствора скорость образования зародышей кристаллов тринатрийфосфата увеличивается. Размер и скорость образования кристаллов напрямую зависит от скорости охлаждения раствора тринатрийфосфата (табл. 3).

Таблица 3. **Результаты политермической кристаллизации тринатрийфосфата из водных растворов в зависимости от скорости охлаждения**

Table 3. **Results of polythermal crystallization of trisodium phosphate from aqueous solutions depending on the cooling rate**

Номер образца	Доля ТНФ в исходном растворе, мас.%	Скорость охлаждения, град/ч	Время фильтрации, мин	Масса выпавших кристаллов, г	Гранулометрический состав кристаллов, мас.%					
					Менее 0,063 мм	0,063 – 0,100 мм	0,100 – 0,200 мм	0,200 – 0,320 мм	0,320 – 0,500 мм	более 0,500 мм
1	13	0,5	10	185	90	3,5	2,2	1,8	1,5	1,0
2	12,5	1,0	10	173	86	5,0	2,7	2,5	2,0	1,8
3	12,8	1,5	10	175	80	7,5	4,1	3,6	2,5	2,3
4	12,9	2,0	10	176	72	10	6,5	4,7	3,8	3,0
5	13,1	2,5	10	187	61	15,4	8,8	6,5	4,6	3,7
6	12,7	3,0	10	175	55	18	9,9	7,6	5,2	4,3

Заключение. На основании результатов экспериментальных исследований разработан способ получения моногидратного тринатрийфосфата, обладающего низкой насыпной массой и высокой гигроскопической точкой. Как видно из табл. 3, с увеличением времени охлаждения раствора размер кристаллов увеличивается за счет роста зародышей кристаллов. Быстрое охлаждение приводит к образованию мелких зародышей кристаллов.

Список использованных источников

1. Способ получения тринатрийфосфата: пат. РФ № 2372282 / К. Ю. Колосс, Г. А. Малык, Т. И. Муллаходжаев, А. Л. Олифсон, А. Ю. Степанов, Т. Г. Ханина. – Опубл. 10.11.2009.

2. Позин, М. Е. Технология минеральных солей / М. Е. Позин. – изд. 4-е, испр. – Л.: Химия, 1974. – 792 с.

3. Никандров, М. И. Разработка технологии концетрированных динатрий- и тринатрийфосфатов: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / М. И. Никандров. – Нижний Новгород, 2005.

4. Шейхет, Ф. И. Материаловедение химикатов, красителей и моющих средств: учеб. пособие / Ф. И. Шейхет. – М.: Лёгкая индустрия, 1969. – 324 с.

5. Никандров, М. И. Энергосберегающие циркуляционные технологии неорганических солей: дис. … д-ра техн. наук: 05.17.01 / М. И. Никандров. – Дзержинск, 2014. – 402 с.

6. Тринатрийфосфат из аммофоса / О. М. Мадаминов [и др.] // Universum: техн. наук. – 2020. – Вып. 3(72). – С. 41–46.

7. Uzakov, O. A. Obtaining Potassium Nitrate by the Conversion Method / O. A. Uzakov, Z. K. Dehkanov, X. Sh. Aripov // Annals of the Romanian Society for Cell Biology. – 2021. – Vol. 25, Is. 2. – P. 3164–3170. http://annalsofrscb.ro/index.php/journal/article/view/1295

8. Development of Nitric Acid Benefication Technology of Phosphorite from in Presence of Ethanol Annals of the Romanian Society for Cell Biology / Z. K. Dehkanov [et al.] // Annals of the Romanian Society for Cell Biology– 2021. – Vol. 25, Is. 2. – P. 3164–3170. http://annalsofrscb.ro/index.php/journal/article/view/2169

References

1. Koloss K. Y., Malyk G. A., Mullakhodzhaev T. I., Olifson A. L., Stepanov A. Yu., Khanina T. G. *Method for producing trisodium phosphate*. Patent of the Russian Federation No. 2372282. Publ. date 10 November 2009 (in Russian).

2. Pozin M. E. *Technology of mineral salts*. 4th ed. Leningrad, Khimiya 1974. 792 p. (in Russian).

3. Nikandrov M. I. *Development of technology for concentrated disodium and trisodium phosphates*. Nizhny Novgorod, 2005 (in Russian).

4. Sheikhet F. I. Materials science of chemicals, dyes and detergents. Publishing house: Legkaya industriya Publ., 1969. 324 p. (in Russian).

5. Nikandrov M. I. *Energy-saving circulation technologies of inorganic salts*. Dzerzhinsk, 2014. 402 p. (in Russian).

6. Madaminov O. M., Uzakov O. A., Koraboev D. M., Saifullaev B. M. Trisodium phosphate from ammophos. *Universum: tekhnicheskie nauki* [Universum: technical sciences]. 2020, no. 3(72), pp. 41–46 (in Russian).

7. Uzakov O. A., Dehkanov Z. K., Aripov X. Sh. Obtaining Potassium Nitrate by the Conversion Method. *Annals of the Romanian Society for Cell Biology*, 2021, vol. 25, no. 2, pp. 3164–3170. http://annalsofrscb.ro/index.php/journal/article/view/1295

8. Dehkanov Z. K., Aripov X. Sh., Usmonova Z. T., Aliyeva M. Sh., Kamalov A. V. Development of Nitric Acid Benefication Technology of Phosphorite from in Presence of Ethanol. *Annals of the Romanian Society for Cell Biology*, 2021, vol. 25, no. 2, pp. 3164–3170. http://annalsofrscb.ro/index.php/journal/article/view/2169

Информация об авторах

Мадаминов Отабек Машрабжанович – науч. сотрудник. Ферганский политехнический институт (ул. Киргили, 43, 150107, Фергана, Республика Узбекистан).

Узоков Ойбек Аслижанович – науч. сотрудник. Ферганский политехнический институт (ул. Чархий, 43, 150107, Фергана, Республика Узбекистан).

Дехканов Зулфикахар Киргизбаевич – д-р техн. наук, доцент. Наманганский инженерно-технологический институт (ул. Учкургон, 19, 160115, Намаган, Республика Узбекистан). E-mail: Zulfikaxar2404@gmail.com

Саодатов Азиз Азамжанович – науч. сотрудник. Ферганский политехнический институт (ул. Киргили, 43, 150107, Фергана, Республика Узбекистан).

Information about the authors

Madaminov Otabek M. – Researcher. Fergana Polytechnic Institute (43, Kirgili Str., 150107, Fergana, Republic of Uzbekistan).

Uzokov Oybek A. – Researcher. Fergana Polytechnic Institute (43, Charkhii Str., 150107, Fergana, Republic of Uzbekistan).

Dekhkanov Zulfikahar K. – D. Sc. (Engineering), Associate Professor. Namangan Institute of Engineering and Technology (19, Uchkurgon Str., 160115, Namangan, Republic of Uzbekistan). E-mail: Zulfikaxar2404@gmail.com

Saodatov Aziz A. – Researcher. Fergana Polytechnic Institute (43, Kirgili Str., 150107, Fergana, Republic of Uzbekistan).

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 621.352.312
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-216-223

Поступила в редакцию 16.03.2022
Received 16.03.2022

Г. Г. Печенова, А. А. Черник

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА АКТИВНОЙ МАССЫ ОТРАБОТАННЫХ МАРГАНЦЕВО-ЦИНКОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Аннотация. С целью переработки первичных марганцево-цинковых химических источников тока является оптимизация технологии по переработке и разделению компонентов активной массы. Технология предполагает извлечение цинка в виде порошка, так и в виде покрытий. Соединения марганца будут извлекаться в виде диоксида марганца, при этом предполагается уменьшение класса опасности отходов до четвертого. Определен количественный и качественный состав электролита после выщелачивания титрометрическим методом. Наибольшая концентрация в электролите выщелачивания наблюдалась по ионам цинка Zn^{2+} и марганца Mn^{2} их концентрация составила 34 и 41,36 г/дм^3 соответственно. В небольших количествах в растворах присутствовали ионы железа Fe^{2+}. Путем электролитической переработки кислотного и щелочного растворов выщелачивания активной массы отработанных марганцево-цинковых источников тока извлекли цинк в виде покрытия.

Ключевые слова: марганцево-цинковые источники тока, активная масса, электрохимическое извлечение цинка из водных растворов, цинк, марганец

Для цитирования. Печенова, Г. Г. Электрохимическая переработка активной массы отработанных марганцево-цинковых химических источников тока / Г. Г. Печенова, А. А. Черник // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 2. – С. 216–223. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-216-223

G. G. Pechenova, A. A. Chernik

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

ELECTROCHEMICAL PROCESSING OF THE ACTIVE MASS OF SPENT MANGANESE-ZINC CHEMICAL CURRENT SOURCES

Abstract. In order to process primary manganese-zinc chemical current sources, the technology for processing and separation of active mass components is optimized. The technology involves the extraction of zinc in the form of powder and in the form of coatings. Manganese compounds will be extracted in the form of manganese dioxide, while reducing the hazard class of waste to the fourth. The quantitative and qualitative composition of the electrolyte after leaching was determined by titrometric method. The highest concentration in the leaching electrolyte was observed for zinc Zn^{2+} and manganese Mn^{2}+ ions, their concentrations were 34 and 41.36 g/dm^3, respectively. Fe^{2+} iron ions were present in small amounts in the solutions. Using electrolytic processing of acid and alkaline solutions by leaching the active mass of spent manganese-zinc current sources, zinc in the form of coating was extracted.

Keywords: manganese-zinc current sources, active mass, electrochemical extraction of zinc from aqueous solutions, zinc, manganese

For citation. Pechenova G. G., Chernik A. A. Electrochemical processing of the active mass of spent manganese-zinc chemical current sources. *Vestsi Natsyyanal`nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series,* 2022, vol. 58, no. 2, pp. 216–223 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-216-223

Введение. Первичные марганцево-цинковые (МЦ) элементы являются наиболее распространенными химическими источниками тока. Ежегодно в Беларусь поставляется около 1000 т МЦ химических источников тока (ХИТ), которые после использования требуют утилизации. Результаты современных исследований показывают, что ХИТ наиболее токсичные компоненты бытового мусора и требуют особого обращения после использования. Переработка МЦ ХИТ позволяет предотвратить загрязнение окружающей среды и сохранить природные ресурсы.

В настоящее время наиболее часто применяется технология переработки МЦ ХИТ, которая заключается в сортировке, дроблении, сепарации и отделении стальной составляющей. Остальная активная масса включает соединения цинка, марганца, графита, которые подверга-

© Печенова Г. Г., Черник А. А., 2022

ются захоронению. Данные отходы имеют второй класс опасности и не могут быть захоронены на полигонах промышленных отходов. В связи с этим существует необходимость в разработке технологии переработки активной массы в виде готовых продуктов или уменьшения класса опасности до четвертого.

Цель данной работы – разработка предложений по комплексной электрохимической технологии переработки активной массы отработанных марганцево-цинковых химических источников тока, которая позволит извлекать соединения цинка и марганца в удобной для дальнейшего применения форме. Также данная технология предполагает извлечение цинка как в виде порошка, так и в виде покрытий. Соединения марганца будут извлекаться в виде диоксида марганца.

В настоящее время разработаны и реализуются несколько способов переработки использованных марганцево-цинковых ХИТ. Методы переработки включают основные восемь стадий: 1) сортировка по типу химического элемента, затем демонтаж корпусов МЦ ХИТ на составляющие; 2) измельчение в шредере; 3) магнитная сепарация; 4) обжиг при температуре 650 °С в течение 2 ч; 5) измельчение; 6) грохочение; 7) сернокислотное или щелочное выщелачивание, где смесь активной массы помещают в пластиковую емкость и, перемешивая при комнатной температуре в течение 1–3 ч, добавляют 40–48 %-ный раствор серной кислоты и перекись водорода 3–10 %-ной, взятые соответственно в количественном соотношении 2,66:3 и 3,26:10,6 к величине навески ХИТ. Полученную при разложении смесь фильтруют, извлекая маточный раствор, содержащий сульфаты цинка ($ZnSO_4$) и марганца ($MnSO_4$), отделяя осадок в виде графита. Отфильтрованный маточный раствор подвергают нейтрализации при комнатной температуре гидроксидом натрия (NaOH) до pH 6–8,8, взятом в количестве 10–15 мас.% от количества маточного раствора. Затем маточный раствор выпаривают до получения сухого остатка, выделяя кристаллы сульфатов цинка ($ZnSO_4$) и марганца ($MnSO_4$) [1]; 8) электролиз, где раствор, содержащий сульфаты цинка и марганца, поступает на бездиафрагменный электролизер с алюминиевым катодом и свинцовым анодом. Электролиз осуществляется без подогрева электролита при плотности тока 2000 А/м^2. На катоде выделяется компактный металлический цинк (выход по току 80 %), а на аноде – электролитический диоксид марганца (ЭДМ). ЭДМ в виде шлама осаждается на дно электролизера и вместе с отработанным электролитом в виде пульпы возвращается на выщелачивание и выводится из процесса в виде марганцевого концентрата [2].

К недостаткам этих способов относятся: использование очень агрессивных и относительно дорогих кислот и щелочей, требующих дорогостоящего оборудования; способы предусматривают практически полное растворение измельченного тонкого порошка, что является очень длительным процессом, требует повышенных расходов реагентов при выщелачивании и соответственно при переработке растворов; тяжелые санитарные условия при использовании соляной кислоты и аммиака. Также происходит загрязнение раствора выщелачивания железом из окалины и продуктов коррозии, образовавшихся в процессе обжига батарей. При очистке раствора перед электролизом с гидроокисным осадком железа неизбежны потери марганца и цинка, что снижает их извлечение.

Анализ литературных источников показал, что есть множество способов переработки активной массы отработанных МЦ ХИТ, но у них есть недостатки, которые необходимо устранять. Поэтому следует предложить способ комплексной переработки МЦ ХИТ, который будет не энергозатратен, позволит производить комплексную переработку отработанных ХИТ с повышенным извлечением марганца и цинка при удешевлении процесса утилизации сырья в целом, при этом не используя дорогостоящих реагентов и оборудования, исключая вредные выбросы в атмосферу.

Методика эксперимента. Согласно литературным данным [4], активная масса разряженных марганцево-цинковых щелочных элементов стандартного формата АА имеет состав, представленный в табл. 1.

Процесс выщелачивания проводили в растворах 10 %-ной NaOH и 10 %-ной H_2SO_4 в течение 10 мин. Для этого навеску массой 10 г помещали в раствор щелочи или кислоты объемом 250 см^3. Анализ электролитов после выщелачивания на содержание ионов цинка, марганца и железа осуществляли титриметрически, согласно методике [13].

Таблица 1. **Состав марганцево-цинкового щелочного элемента формы АА**

Table 1. **Composition of manganese-zinc alkaline element of AA form**

Состав	Компоненты	Содержание, мас.%
Анодная масса	ZnO KOH Загуститель	26,6 10 0,4
Катодная масса	MnO_2 C KOH	51 7 5
Итого		100 %

Элементный анализ исходной массы отработанных МЦ ХИТ проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, который проводили на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX600.

Электролиз электролитов выщелачивания проводили в электрохимической ячейке с графитом в качестве анода и стальным катодом. Поляризацию осуществляли с помощью МНИПИ источника тока Б5 – 78/6 в диапазоне плотности тока от 0,5 до 2 А/дм^2. Для анализа ионного состава в процессе электролиза отбирали пробы каждые 30 мин. Электрохимические исследования электродных процессов в электролитах выщелачивания проводили с использованием модульного потенциостат-гальваностата Autolab PGSTAT 302N в трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2 с графитовым анодом. В качестве катода использовали пластины из стали Ст 3 размером 2×4 см. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод.

Результаты и их обсуждение. Результаты титрования электролита после выщелачивания активной массы представлены в табл. 2. Как следует из табл. 2, наибольшая концентрация в электролите выщелачивания наблюдалась по ионам марганца Mn^{2+}. При этом тип источника тока мало влияет на концентрацию ионов цинка и марганца в электролите выщелачивания. Большое значение имеет сам электролит выщелачивания. Так, в 10 %-ном растворе NaOH в электролит переходит в ~1,5 раза больше ионов марганца Mn^{2+} и цинка Zn^{2+}. Необходимо отметить, что минимальное время выщелачивания составило 5 мин.

Таблица 2. **Состав электролита после выщелачивания активной массы**

Table 2. **The composition of the electrolyte after leaching of the active mass**

Определяющий ион	Выщелачивание			
	10 % NaOH		10 % H_2SO_4	
	Тип МЦ источников тока			
	щелочная	солевая	щелочная	солевая
	С, г/дм^3	С, г/дм^3	С, г/дм^3	С, г/дм^3
Zn (Ⅱ)	34	37	24,7	28,3
Mn (Ⅱ)	57,24	55,36	39,8	41,36
Fe (Ⅱ)	0,0012	0,001	3,07	3,005

Нерастворимая часть осадка после выщелачивания подвергалась анализу с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Данные анализа представлены на рис. 1. Из рис. 1 видно, что исходный состав активной массы содержит следующие элементы: Zn, Mn, Al, $C_{графит}$, Si с массовыми долями 33,43, 50,50, 0,85, 11,05, 0,28 мас.% соответственно. После 5 мин выщелачивания в раствор перешло 42 % цинка, 10 % марганца, 9 % графита, 8 % кремния и 2 % алюминия. Со временем выдержки 24 ч выщелачивания в раствор перешло 85 % цинка, 12 % марганца, 9 % графита, 8 % кремния и 2 % алюминия. Значит, независимо от вида обработки количество выщелачиваемых компонентов остается неизменным. Основным фактором является время, чем больше времени для выщелачивания активной массы, тем больше переходят в раствор ионы цинка,

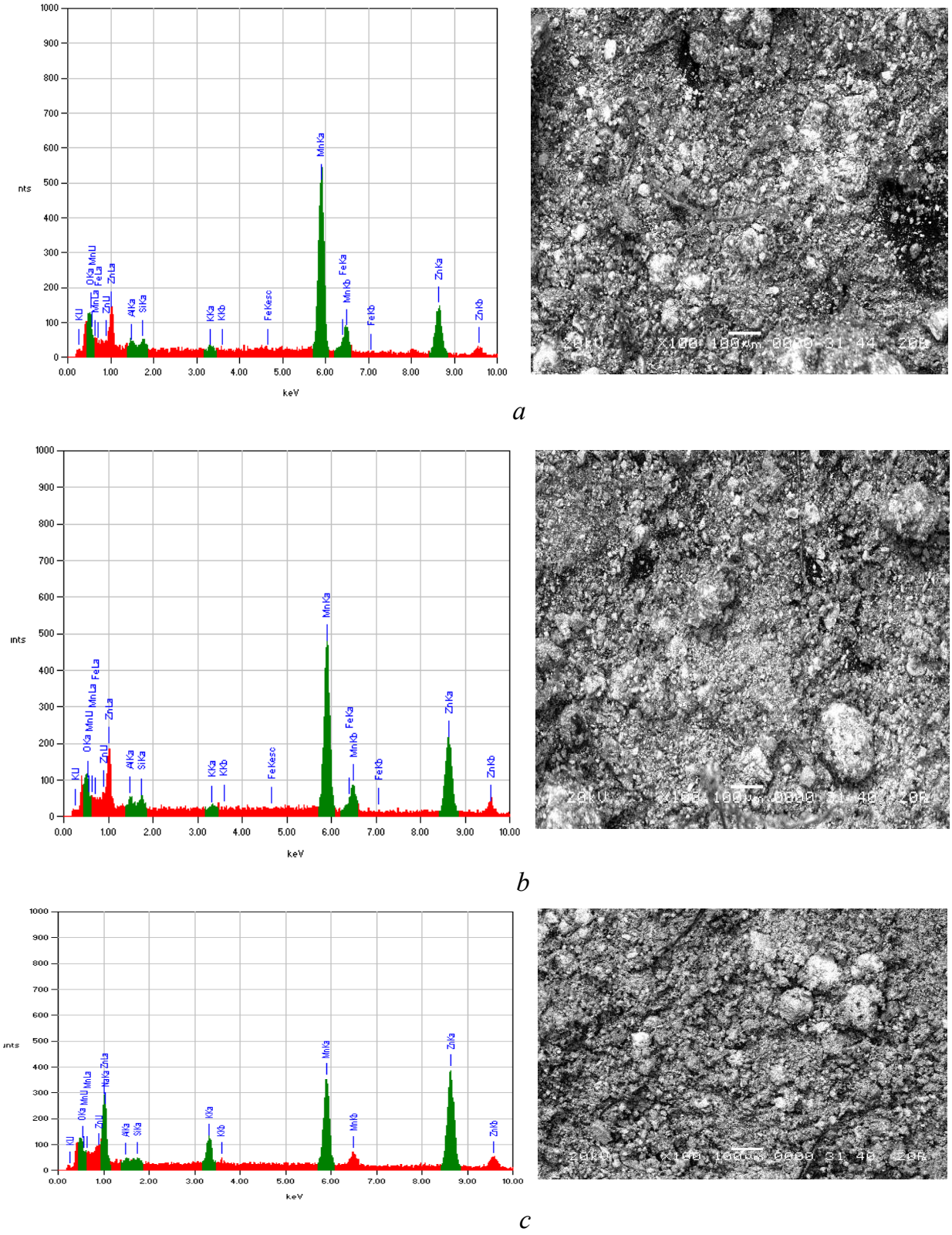


Рис. 1. Энергодисперсионная рентгенофазовая спектроскопия: *a* – 10 %-ной NaOH с активной массой марганцево-цинковых источников тока; *b* – 10 %-ной H_2SO_4 с активной массой марганцево-цинковых источников тока; *c* – активная масса марганцево-цинковых источников тока

Fig. 1. Energy dispersive X-ray phase spectroscopy: *a* – 10 % NaOH with active mass of manganese-zinc current sources; *b* – 10 % H_2SO_4 with active mass of manganese-zinc current sources; *c* – active mass of manganese-zinc current sources

которые можно извлекать в дальнейшем при помощи электролиза в виде готовых продуктов. Результаты энергодисперсионной рентгенофазовой спектроскопии показаны в табл. 3. Кинетика катодного процесса представлена на рис. 2, 3.

Изучение катодной поляризации раствора 10 %-ного раствора щелочи NaOH после выщелачивания активной массы со временем выдержки 5 мин показало, что наибольшая поляризация наблюдается в гидроксиде натрия по сравнению с серной кислотой. Начальный потенциал поляризации цинка составляет E = –0,7 В, где цинк осаждается при более высокой поляризации и с лучшим распределением тока и металла по катодной поверхности, формируются светло-серые мелкокристаллические осадки. Начальный потенциал кислого раствора выщелачивания активной массы составил E = –0,5 В. При плотности тока от 6 до 8 А/дм^2 наблюдается предельный ток, выше которого можно осаждать порошки цинка, если плотность тока меньше предельного, то цинк осаждается в виде компактных кристаллических осадков. Так как на стальной матрице снятие осадка является сложным процессом, а чтобы его упростить, можно использовать графитовую матрицу.

Поляризационные кривые в растворе на графитовых электродах показали, что чем больше время выщелачивания, тем меньше становится поляризация раствора, так как с увеличением времени в раствор переходит большое количество ионов цинка. Начальная поляризация в щелочном растворе со временем выдержки 24 ч составила –0,3 В, в кислом растворе выщелачивания – –0,1 В.

Таблица 3. **Энергодисперсионная рентгенофазовая спектроскопия активной массы МЦ ХИТ**
Table 3. **Energy dispersive X-ray phase spectroscopy of the active mass of MZ CCS**

Элемент	Исходный состав активной массы, мас.%	Переработанная активная масса, мас.%			
		τ = 5 мин		τ = 24 ч	
		10 % H_2SO_4	10 % NaOH	10 % H_2SO_4	10 % NaOH
Zn	33,43	20,27	19,8	6,58	4,5
Mn	50,50	48,81	45,94	44,62	43,13
$C_{графит}$	11,05	8,86	8,53	9,16	9,08
Si	0,28	0,26	0,25	0,25	0,25
Al	0,85	0,84	0,83	0,83	0,83

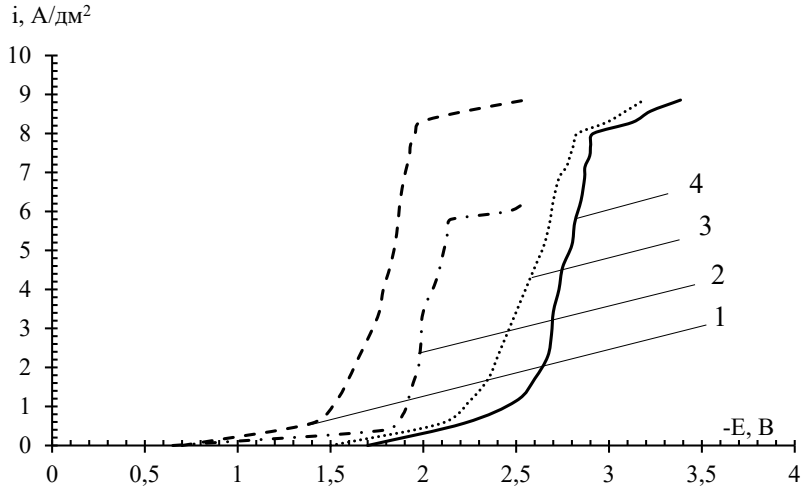


Рис. 2. Поляризационные кривые катодного процесса на стальном катоде с цинковым анодом в 10 %-ном растворе H_2SO_4 после выщелачивания активной массы:
1 – солевые МЦ ХИТ (катод сталь и анод цинк); *2* – щелочные МЦ ХИТ (катод сталь и анод цинк). В 10 %-ном растворе NaOH после выщелачивания активной массы:
3 – солевые МЦ ХИТ (катод сталь и анод цинк); *4* – щелочные МЦ ХИТ (катод сталь и анод цинк)

Fig. 2. Polarization curves of the cathode process on a steel cathode with a zinc anode in a 10 % H_2SO_4 solution after leaching of the active mass: *1* – salt MZ CCS (cathode steel and anode zinc); *2* – alkaline MZ CCS (cathode steel and anode zinc). In 10 % NaOH solution after active mass leaching:
3 – salt MZ CCS (cathode steel and anode zinc); *4* – alkaline MZ CCS (cathode steel and anode zinc)

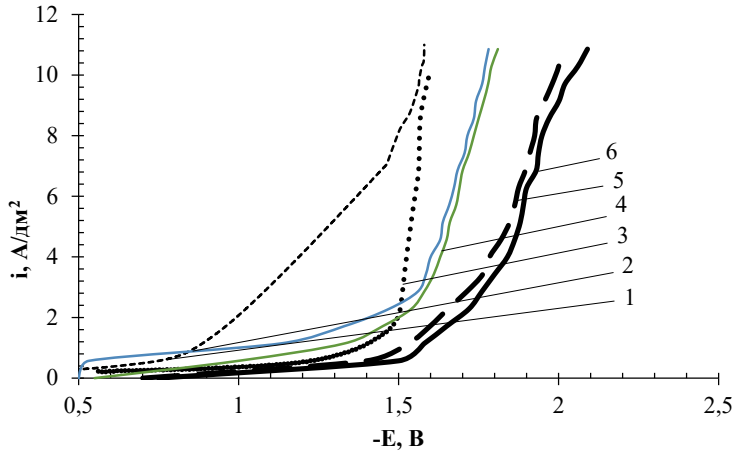


Рис. 3. В 10 %-ном растворе H_2SO_4 после выщелачивания активной массы: *1* – щелочные МЦ ХИТ в течение 24 ч; *2* – щелочные МЦ ХИТ в течение 5 мин.; *4* – солевые МЦ ХИТ в течение 5 мин. В 10 %-ном растворе NaOH после выщелачивания активной массы: *3* – щелочные МЦ ХИТ в течение 24 ч; *5* – щелочные МЦ ХИТ в течение 5 мин; *6* – солевые МЦ ХИТ в течение 5 мин

Fig. 3. In 10 % H_2SO_4 solution after active mass leaching: *1* – alkaline MZ CCS during 24 hours; *2* – alkaline MZ CCS during 5 min.; *4* – salt MZ CCS during 5 min. In 10 % NaOH solution after active mass leaching: *3* – alkaline MZ CCS during 24 hours; *5* – alkaline MZ CCS during 5 min; *6* – salt MZ CCS during 5 min

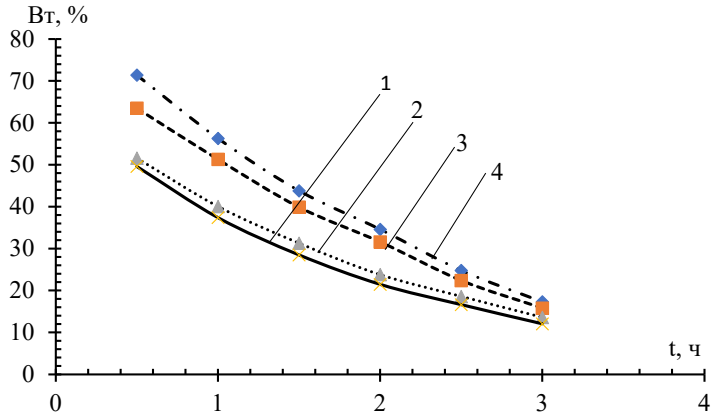


Рис. 4. Зависимость выхода по току цинка от времени: *1* – 10 % H_2SO_4 (солевые); *2* – 10 % H_2SO_4 (щелочные); *3* – 10 % NaOH (солевые); *4* – 10 % NaOH (щелочные)

Fig. 4. Zinc current output versus time: *1* – 10 % H_2SO_4 (saline); *2* – 10 % H_2SO_4 (alkaline); *3* –10 % NaOH (saline); *4* – 10 % NaOH (alkaline)

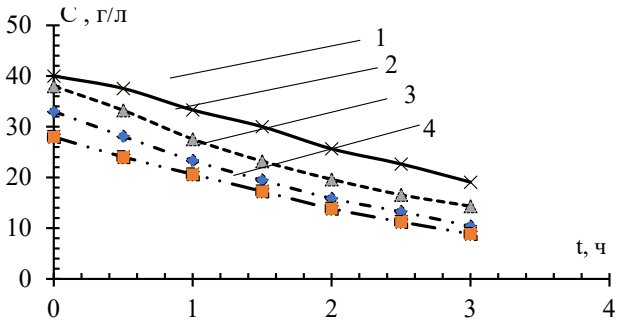


Рис. 5. Зависимость напряжения ячейки от времени: *1* – 10 % NaOH (солевые); *2* – 10 % NaOH (щелочные); *3* – 10 % H_2SO_4 (солевые); *4* – 10 % H_2SO_4 (щелочные)

Fig. 5. Cell voltage versus time: *1* – 10 % NaOH (saline); *2* – 10 % NaOH (alkaline); *3* – 10 % H_2SO_4 (saline); *4* – 10 % H_2SO_4 (alkaline)

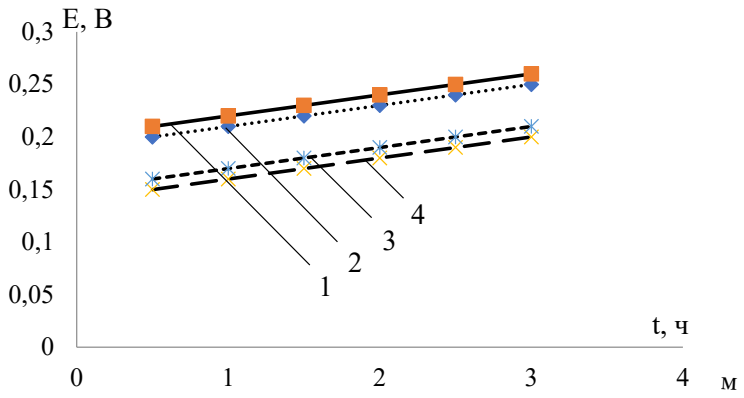


Рис. 6. Зависимость напряжения электролитической ячейки от времени: *1* – 10 % H_2SO_4 (солевые); *2* – 10 % H_2SO_4 (щелочные); *3* – 10 % NaOH (солевые); *4* – 10 % NaOH (щелочные)

Fig. 6. Electrolytic cell voltage versus time: *1* – 10 % H_2SO_4 (saline); *2* – 10 % H_2SO_4 (alkaline); *3* – 10 % NaOH (saline); *4* – 10 % NaOH (alkaline)

Зависимости выхода по току цинка от времени (рис. 4) при постоянной плотности тока 0,5 А/дм^2 как для солевых, так и для щелочных МЦ ХИТ показали, что с увеличением времени выход по току цинка падает, так как концентрация ионов цинка в растворе от времени также уменьшается (рис. 5), но увеличивается напряжение электролитической ячейки (рис. 6). Это говорит о том, что с течением времени ионы цинка Zn^{2+} переходят в металлический цинк Zn и образуется компактный осадок на поверхности металла.

Заключение. Таким образом, применение щелочных электролитов выщелачивания дает возможность в значительной степени перевести соединения цинка в растворимую форму, а электроэкстракция позволяет выделить цинк в виде компактного осадка или порошка по сравнению с кислыми электролитами выщелачивания. При выщелачивании в большом количестве в раствор переходят ионы цинка Zn^{2+} и марганца Mn^{2+}, при этом сам тип источника питания не влияет на состав электролита. Также оптимизировали параметры электролитического осаждения цинка в виде порошка и компактного кристаллического осадка.

Список использованных источников

1. Способ утилизации использованных химических источников тока марганцево-цинковой системы: пат. 2734205 РФ, С 22 В 19/30 / П. А. Зимовец. – Опубл. 13.10.2020.

2. Способ утилизации отработанных химических источников тока: пат. 2164955 РФ, С 22 В 7/00, С 22 В 19/00, С 22 В 47/00 / А. Н. Птицын, Л. И. Галкова, В. В. Ледвий, С. В. Скопов. – Опубл. 04.10.2001.

3. Способ утилизации отработавших источников тока: пат. 2723168 РФ, В 09 В3/00 / А. А. Климов. – Опубл. 09.06.2020.

4. Свердел, Е. С. Комплексная переработка отходов сухих гальванических элементов / Е. С. Свердел // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Т. XXI, № 9 (77). – С. 13–16.

5. Иванова, Н. П. Химические источники тока: учеб. пособие / Н. П. Иванова, И. М. Жарский, В. В. Жилинский. – Минск: БГТУ, 2010. – 218 с.

6. Иванова, Н. П. Гидроэлектрометаллургия: учеб. пособие / Н. П. Иванова, И. А. Великанова. – Минск: БГТУ, 2010. – 103 с.

7. Багоцкий, В. С. Химические источники тока / В. С. Багоцкий, А. М. Скундин. – М.: Энергоиздат, 1981. – 360 с.

8. Химические источники тока: справ. / под ред. Н. В. Коровина, А. М. Скундина. – М.: Изд-во МЭИ, 2003. – 740 с.

9. Печенова, Г. Г. Электрохимическое извлечение цинка из активной массы отработанных марганцево-цинковых источников тока / Г. Г. Печенова, А. А. Черник // Современные электрохимические материалы и оборудование: материалы Междунар. науч.-техн. конф., г. Минск, 18–20 мая 2021 г. – Минск: БГТУ, 2021. – С. 272–274.

10. Чем опасны батарейки для окружающей среды и человека [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://istochnikipitaniy.ru. – Дата доступа: 25.10.2021.

11. Все, что нужно знать про вред батареек [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://teslabatteries.kiev.ua. – Дата доступа: 25.10.2021.

12. Что происходит с выброшенной на природу батарейкой [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://recyclemag.ru/article/chto-proishodit-s-vybroshennoj-na-prirodu-batarejkoj. – Дата доступа: 03.12.2021.

13. Жендарева, О. Г. Методы анализа гальванических ванн / О. Г. Жендарева, З. С. Мухина. – М.: Оборонгиз, 1963. – 290 с.

References

1. Zimovets P. A. *Method of disposal of used chemical current sources of the manganese-zinc system*. Patent of the Russian Federation No. 2734205. Publ. date 13 October 2020 (in Russian).

2. Ptitsyn A. N., Galkova L. I., Ledviy V. V., Skopov S. V. *Method of disposal of spent chemical current sources*. Patent of the Russian Federation No. 2164955. Publ. date 04 October 2001 (in Russian).

3. Klimov A. A. *Method of disposal of spent current sources*. Patent of the Russian Federation No. 2723168. Publ. date 09June 2020 (in Russian).

4. Sverdel E. S. Complex processing of waste of dry galvanic cells. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii = Advances in chemistry and chemical technology*, 2007, vol. XXI, no. 9 (77), pp. 13–16 (in Russian).

5. Ivanova N. P., Zharsky I. M., Zhilinsky V. V. *Chemical current sources. Laboratory workshop.* Minsk, BSTU, 2010. 218 p. (in Russian).

6. Ivanova N. P., Velikanova I. A. *Hydroelectrometallurgy*. Minsk, BSTU, 2010. 103 p. (in Russian).

7. Bagotsky V. S., Skundin A. M. *Chemical current sources*. Moscow, Energoizdat Publ., 1981. 360 p. (in Russian).

8. Korovin N. V., Skundin A. M. (eds.). *Chemical current sources: handbook*. Moscow, Publishing House of MEI, 2003. 740 p. (in Russian).

9. Pechenova G. G., Chernik A. A. Electrochemical extraction of zinc from the active mass of spent manganese-zinc current sources. *Sovremennye elektrokhimicheskie materialy i oborudovanie: materialy Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf., g. Minsk, 18–20 maya 2021 g.* [Modern electrochemical materials and equipment: materials of International Scientific and Technical. conf., Minsk, May 18–20, 2021]. Minsk: BSTU, 2021, pp. 272–274 (in Russian).

10. *What are the dangers of batteries for the environment and humans*. Available at: https://istochnikipitaniy.ru. (accessed 25 October 2021) (in Russian).

11. Everything you need to know about the harm of batteries. Available at: https://teslabatteries.kiev.ua. (accessed 25 October 2021) (in Russian).

12. What happens to a battery thrown into nature. Available at: https://recyclemag.ru/article/chto-proishodit-s-vybroshennoj-na-prirodu-batarejkoj (accessed 03 December 2021) (in Russian).

13. Zhendareva O. G., Mukhina Z. S. *Methods of analysis of galvanic baths*. Moscow, Publishing house "Oborongiz", 1963. 290 p. (in Russian).

Информация об авторах

Печенова Гюльнара Георгиевна – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: gulnara.pech@gmail.com

Черник Александр Александрович – канд. хим. наук, доцент, зав. кафедрой. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexachernik@gmail.com

Information about the authors

Pechenova Gulnara G. – Postgraduate Student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov str., Minsk, 220006, Republic of Belarus). E-mail: gulnara.pech@gmail.com

Chernik Alexander A. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov str., Minsk, 220006, Republic of Belarus). E-mail: alexachernik@gmail.com

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 661.152.3
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-224-236

Поступила в редакцию 23.03.2022
Received 23.03.2022

О. Б. Дормешкин, А. Н. Гаврилюк

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

СОЛЕВОЙ СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ОБЪЕМЕ ГРАНУЛ УДОБРЕНИЙ НА СТАДИИ ХРАНЕНИЯ

Аннотация. Приведены результаты исследований солевого состава и физико-химических процессов, протекающих в отдельных слоях (объеме) гранул комплексных удобрений на основе фосфатов аммония на стадии складского хранения до 180 сут. Данные химических и физико-химических исследований, а также анализ микрофотографий и поэлементного состава показал отсутствие значимого градиента концентраций отдельных компонентов в объеме гранул удобрений при их поступлении на склад из технологического процесса. Установлено протекание вторичных конверсионных процессов в объеме гранул в течение 3- и 6-месячного хранения, приводящих, в частности, к существенному снижению содержания в продукте дигидрофосфата аммония с 25,41–27,91 до 1,23–3,25 мас.% и карбамида, а также образованию новых двойных солей и аддуктов: $(K_x(NH_4)_{1-x})\cdot H_2PO_4$, $CO(NH_2)_2\cdot NH_4Cl$. Изменение фазового состава продукта в процессе длительного хранения и связанное с этим химическое взаимодействие между слоями отдельных гранул сопровождается увеличением слеживаемости. Установлена зависимость слеживаемости продукта от вида вводимого азотсодержащего компонента и форм содержания в нем азота. Результаты исследования позволили рекомендовать пути снижения слеживаемости и улучшения физико-механических свойств комплексных удобрений, в частности, повышение мольного соотношения на стадии аммонизации до значений, соответствующих образованию диаммонийфосфата; увеличение соотношения аммонийной к амидной форме азота; увеличение доли гранулированного карбамида в составе удобрения с последующим полным исключением приллированного карбамида.

Ключевые слова: комплексные минеральные удобрения, объем гранулы, гигроскопичность, слеживаемость, хранение, физико-химические превращения, качество, кондиционирование

Для цитирования. Дормешкин, О. Б. Солевой состав и физико-химические процессы в объеме гранул удобрений на стадии хранения / О. Б. Дормешкин, А. Н. Гаврилюк // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 2. – С. 224–236. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-224-236

O. B. Dormeshkin, A. N. Hauryliuk

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

SALT COMPOSITION AND PHYSICOCHEMICAL PROCESSES IN THE VOLUME OF FERTILIZER GRANULES AT THE STORAGE STAGE

Abstract. The results of studies of the salt composition and physicochemical processes occurring in separate layers (volume) of granules of complex fertilizers based on ammonium phosphates at the stage of storage in the interval up to 180 days are given. The data of chemical and physicochemical studies, as well as the analysis of microphotographs and element-by-element composition of granules showed the absence of a significant gradient of concentrations of individual components in the volume of granules when they arrive from the technological process. The course of secondary conversion processes in the volume of granules during 3 and 6 months of storage was established, leading, in particular, to a significant decrease in the content of ammonium dihydrogen phosphate in the product from 25.41–27.91 to 1.23–3.25 % and urea, as well as the formation of newdouble salts and adducts: $(K_x,(NH_4)_{1-x})\cdot H_2PO_4$, $CO(NH_2)_2\cdot NH_4Cl$. The change in the phase composition of the product during long-term storage and the associated chemical interaction between the layers of individual granules is accompanied by an increase in caking. It is established that during 3 and 6 months of storage, the content of the liquid phase increases, which leads to a partial decrease in the content of individual components. The most active process of sorption of water vapor proceeds in the 1st (outer layer) of granules, while fluctuations in its content in deeper layers are within the margin of error. The dependence of the caking of the product on the type of injected nitrogen-containing component and the forms of nitrogen content in it has been established. The results of the study made it possible to recommend ways to reduce caking and improve the physical and mechanical properties of complex fertilizers during their storage and transportation: increasing the molar ratio at the ammoniation stage to values corresponding to the formation of diammonium phosphate; increasing the ratio of ammonium to the amide form of nitrogen; an increase in the proportion of granular urea in the composition of the fertilizer, followed by the complete exclusion of prilled urea.

Keywords: complex mineral fertilizers, granule volume, hygroscopicity, caking, storage, physicochemical transformations, quality, conditioning

© Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н., 2022

For citation. Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N. Salt composition and physicochemical processes in the volume of fertilizer granules at the storage stage. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceeding of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2022, vol. 58, no. 2, pp. 224–236 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-224-236

Введение. Существенным отличием минеральных удобрений от иных видов химической продукции является сезонность их применения. Основной объем минеральных удобрений вносится в почву в предпосевной и посевной период, тогда как производство минеральных удобрений является непрерывным, круглогодичным. Таким образом, значительный период времени удобрения находятся на хранении на складах производителя, специализированных оптовых складах покупателей либо сельскохозяйственных предприятий, что отрицательно влияет на качественные показатели минеральных удобрений и нередко приводит к полной потере их потребительских свойств в виду существенного снижения прочности и физического разрушения гранул, образования прочных агломератов, значительного пылеобразования и т.д. Закономерно, что среди основных показателей, регламентирующих качество минеральных удобрений, важнейшими являются их физико-механические свойства – слеживаемость, гигроскопичность, статическая прочность и истираемость, рассеиваемость, рассыпчатость и др. Вопросам повышения качества удобрений, а также разработке новых способов их кондиционирования посвящено большое количество исследований и научных публикаций [1–3]. Однако данные о химических и физико-химических превращениях, протекающих в объеме гранул в процессе длительного хранения, и их влиянии на изменение физико-механических свойств удобрений носят отрывочный характер. Предметом исследований большинства авторов явилось изучение изменения количественных показателей – прочности, слеживаемости, гигроскопичности во времени при различных условиях хранения (влажность, температура) [4–5]. Кроме того, при проведении исследований авторы рассматривали комплексные минеральные удобрения как совокупность отдельных моночастиц, имеющих однородный состав по всему объему (глубине) гранул, и соответственно анализировали усредненный химический состав отдельных проб удобрений. Наиболее распространенным промышленным методом получения гранулированных комплексных удобрений является метод окатывания в аппаратах барабанного типа, предполагающий последовательное нанесение отдельных слоев (частиц ретура или плава) на наружную поверхность формируемой гранулы. Причем формирование гранул заданного размера протекает по мере их продвижения по длине барабана. Как установлено авторами в рамках ранее выполненных исследований [6], процессы гранулирования и сушки комплексных удобрений сопровождаются протеканием конверсионных процессов с образованием аддуктов и ряда двойных солей, что в свою очередь приводит к изменению как содержания отдельных форм макроэлементов, так и к изменению физико-механических свойств продукта. Можно предположить протекание химических и физико-химических процессов между компонентами в отдельных слоях в объеме гранулы, приводящих к изменению физико-механических свойств удобрений не только в процессе их получения, но и на последующих стадиях транспортировки и хранения, что является одной из основных причин ухудшения потребительских свойств удобрений.

Таким образом, для получения более полной и объективной информации о характере процессов, протекающих на стадии длительного хранения комплексных удобрений, представляется необходимым изучение состава отдельных слоев в объеме гранул. Анализ количественных данных физико-механических свойств однотипных комплексных удобрений, приводимых различными авторами, показал существенные расхождения. Это обусловлено тем, что принятая номенклатура отражает только содержание отдельных макро и микроэлементов, но не учитывает вид и качество используемого сырья, особенности отдельных технологических процессов и применяемого оборудования. Вышеперечисленные и иные факторы, в значительной степени влияющие на физико-механические характеристики, объясняют существенные различия в свойствах аналогичных марок комплексных удобрений отдельных производителей и не позволяют полностью аппроксимировать результаты исследований конкретных марок удобрений одного производителя на аналогичные по содержанию марки иных производителей.

В связи с этим цель исследований – изучение химических и физико-химических превращений в объеме гранул в процессе длительного хранения комплексных минеральных удобрений, их влияние на изменения физико-механических свойств и подготовка рекомендаций по снижению негативного влияния протекающих процессов на качество продукта.

Методика эксперимента и методы исследования. Для проведения исследований использованы образцы комплексных гранулированных NPK удобрений, производимых на ОАО «Гомельский химический завод» по технологии, разработанной совместно учеными Белорусского государственного технологического университета и специалистами предприятия [7] следующих марок: 16-16-16 (с использованием в качестве азотного сырья приллированного и гранулированного карбамида в массовом соотношении 50 : 50); 16-16-16 (с использованием в качестве азотного сырья приллированного карбамида); 15-15-15. Для исследований совместно со специалистами завода отбирали три серии образцов указанных выше марок удобрений: непосредственно с ленточного конвейера после барабанного гранулятора, т.е. перед их попаданием в прицеховый склад; через 3 мес. хранения продукта на складе; через 6 мес. хранения. Такой интервал отвечает фактической продолжительности хранения и транспортировки удобрений.

Для проведения химических анализов на содержание соответствующих элементов использовали стандартные методы [8–11]. За результат анализа принимали среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не превышали 0,2–0,5 % (в зависимости от форм фосфора и азота) при доверительной вероятности $P = 0{,}95$. Содержание калия определяли методом пламенной фотометрии [12]. Допустимые расхождения между параллельными определениями при нахождении содержания калия, согласно требованиям, не превышали 0,3 абс.%, при определении сульфат-иона – 0,8 отн.% [13, 14]. Оценку погрешности при исследовании конверсионных процессов выполняли путем составления баланса количества молей катионов и анионов в жидкой фазе [15].

Рентгенографическое исследование проводили с использованием дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker (США). Рентгенофлуоресцентный анализ осуществляли на волновом спектрометре Axios фирмы PANalytical (Нидерланды). Исследования поверхностной структуры полученных образцов и поэлементного распределения отдельных компонентов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 5610LV (Япония) с использованием системы электронного зондового энергодисперсионного рентгенофлуорисцентного анализа марки JED 22-01. Колориметрические определения проводили с использованием спектрофотометра SP 8001 (Тайвань), пламенно-фотометрические – на фотометре пламенном автоматическом PFP7 фирмы JENWAY (Англия). Выделение заданной фракции удобрений (–4 мм + 3 мм) – на аналитической просеивающей машине AS 200 фирмы Retsch (Германия).

При изучении химического и минералогического состава образцов удобрений в объеме гранул каждую гранулу выбранной фракции равномерно стачивали с отбором проб материала по глубине гранулы: 1, 2 мм и сердцевины гранулы. Контроль толщины стачиваемого слоя осуществляли микрометром путем трех измерений в различных плоскостях. Для каждой марки удобрения готовили 3 образца (1-й слой – наружный, 2-й слой – промежуточный и 3-й слой – сердцевина).

Результаты исследований и их обсуждение. Результаты анализов отдельных слоев гранул комплексных удобрений показали однородность их химического состава (табл. 1). Аналогичные результаты получены для всех исследованных марок удобрений. Сравнительный анализ рентгенограмм первых трех слоев исследуемых марок удобрений (рис. 1) показывает, что основные рефлексы и их межплоскостные расстояния совпадают не только по брэгговскому углу, но и по интенсивности, что подтверждает вывод об идентичности состава в объеме гранул в рамках каждой марки удобрения для каждого фиксированного времени отбора (хранения) образцов.

Известно, что неоднородность состава гранул комплексных удобрений, особенно при введении хлористого калия через ретурный тракт, является одной из причин снижения прочности гранул, увеличения истираемости и слеживаемости. Особенность принятого в цехах гранулированного аммофоса (марка 15-15-15) и сложно-смешанных удобрений (марка 16-16-16) техноло-

Таблица 1. **Поэлементный химический состав удобрения марки 16-16-16 (100)**

Table 1. **Chemical composition of fertilizer grade 16-16-16 (100)**

Компоненты	Содержание компонентов, мас.%											
	1-й слой				2-й слой				3-й слой			
	0 мес.		6 мес.		0 мес.		6 мес.		0 мес.		6 мес.	
	Axios	JED 22-01	Axios	JED 22-01	Axios	JED 22-01	Axios	JED 22-01	Axios	JED 22-01	Axios	JED 22-01
N	–	16,57	–	17,20	–	17,01	–	17,29	–	17,19	–	16,62
O	39,47	40,40	40,13	39,34	38,96	39,41	39,95	38,87	40,21	39,85	40,31	39,54
F	0,21	0,25	0,19	0,23	0,17	0,24	0,15	0,18	0,19	0,21	0,21	0,16
Na	0,67	0,65	0,63	0,54	0,75	0,62	0,72	0,61	0,61	0,54	0,57	0,43
Mg	0,19	0,17	0,19	0,22	0,16	0,13	0,26	0,22	0,09	0,10	0,18	0,26
Al	0,33	0,38	0,21	0,26	0,37	0,41	0,19	0,28	0,41	0,47	0,35	0,26
Si	1,34	1,21	1,03	0,94	1,56	1,36	1,16	1,27	1,32	1,14	0,91	1,31
P	7,43	7,84	6,98	7,23	7,37	7,52	7,05	7,21	7,21	7,34	7,37	6,85
S	6,97	6,31	7,12	6,74	7,18	6,62	6,91	7,14	7,31	6,97	7,23	7,01
Cl	12,63	12,08	13,16	12,64	12,53	12,41	12,75	12,54	12,69	11,87	13,03	12,42
K	13,95	12,97	14,17	14,08	14,27	13,21	13,96	13,72	14,12	13,48	13,88	14,36
Ca	0,49	0,35	0,32	0,26	0,51	0,36	0,42	0,31	0,29	0,23	0,49	0,44
Fe	0,59	0,67	0,16	0,27	0,51	0,60	0,29	0,33	0,38	0,49	0,37	0,21
Zn	0,07	0,11	0,03	0,02	0,09	0,10	0,05	0,01	0,12	0,09	0,02	0,11
Mn	0,03	0,04	0,01	0,03	–	–	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02

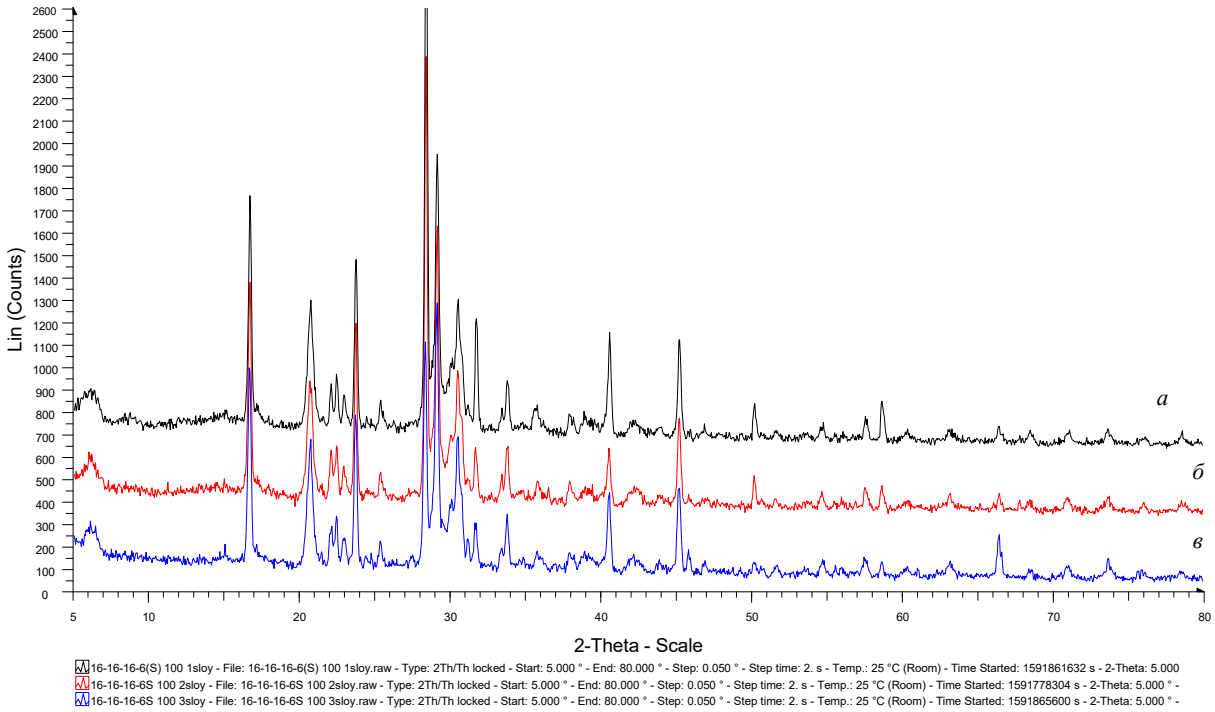


Рис. 1. Рентгенограммы 1–3 слоев NPK удобрений марки 16-16-16 *a* – первый слой; *b* – второй слой; *c* – третий слой

Fig. 1. X-ray diffractograms of 1–3 layers of NPK fertilizers grade 16-16-16 *a* – first layer; *b* – second layer; *c* – third layer

Таблица 2. **Химический состав NPK удобрения марки 16-16-16 с использованием приллированного и гранулированного карбамида в соотношении 50 : 50**

Table 2. **The chemical composition of NPK fertilizer grade 16-16-16 using prilled and granular urea in a ratio of 50: 50**

Компоненты	Содержание компонентов, мас.%								
	1-й слой			2-й слой			3-й слой		
	0 мес.	3 мес.	6 мес.	0 мес.	3 мес.	6 мес.	0 мес.	3 мес.	6 мес.
$P_2O_{5\ общ}$	16,36	15,71	15,57	16,53	15,81	15,72	16,49	16,14	15,97
$P_2O_{5\ усв}$ (в 2 %-й лимонной кислоте)	16,07	15,18	14,63	16,17	15,42	14,18	16,09	15,81	14,33
$P_2O_{5\ вод}$	14,08	13,97	12,65	14,40	14,17	12,35	15,04	14,07	12,27
$N_{общ}$	15,75	15,43	15,41	15,96	16,1	16,12	15,83	15,75	16,05
$N_{аммон}$	9,24	9,63	9,12	9,29	9,79	9,87	9,36	9,43	9,37
$N_{амид}$	6,51	5,80	6,29	6,67	6,31	6,25	6,47	6,32	6,68
$CaO_{общ}$	0,46	0,66	0,69	0,62	0,59	0,56	0,53	0,71	0,64
$CaO_{вод}$	0,39	0,37	0,29	0,34	0,39	0,33	0,41	0,33	0,42
MgO	0,35	0,35	0,42	0,33	0,28	0,23	0,36	0,31	0,27
K_2O	16,47	16,31	15,95	16,52	16,64	16,55	16,32	16,46	16,29
Fe_2O_3	0,18	0,13	0,15	0,25	0,21	0,17	0,21	0,14	0,19
Al_2O_3	0,34	0,29	0,25	0,41	0,45	0,37	0,37	0,34	0,42
F	0,12	0,18	0,11	0,16	0,21	0,19	0,15	0,28	0,23
$SO_{3\ вод}$	16,12	15,78	15,97	15,87	16,21	16,03	16,37	16,04	16,19
$SO_{3\ общ}$	16,18	16,07	16,23	16,02	16,43	16,18	16,38	16,36	16,51
H_2O	0,89	1,06	1,21	1,04	0,97	1,04	0,93	0,94	1,14

Таблица 3. **Химический состав NPK удобрения марки 16-16-16 с использованием приллированного карбамида (100 %)**

Table 3. **The chemical composition of NPK fertilizer grade 16-16-16 using prilled urea (100 %)**

Компоненты	Содержание компонентов, мас.%								
	1-й слой			2-й слой			3-й слой		
	0 мес.	3 мес.	6 мес.	0 мес.	3 мес.	6 мес.	0 мес.	3 мес.	6 мес.
$P_2O_{5\ общ}$	16,19	15,93	15,67	16,53	15,72	15,97	16,69	16,14	15,52
$P_2O_{5\ усв}$ (в 2 %-й лимонной кислоте)	16,08	15,33	14,63	16,47	15,25	14,78	16,52	15,62	15,07
$P_2O_{5\ вод}$	14,56	14,95	12,94	15,52	14,72	13,22	16,16	15,25	12,79
$N_{общ}$	15,58	15,62	15,05	15,63	15,79	16,01	15,83	15,48	16,45
$N_{аммон}$	8,71	9,11	9,10	8,95	9,75	9,45	9,63	9,37	9,82
$N_{амид}$	6,87	6,51	5,95	6,68	6,04	6,56	6,20	6,11	6,63
$CaO_{общ}$	0,39	0,45	0,42	0,35	0,38	0,45	0,47	0,49	0,56
$CaO_{вод}$	0,34	0,39	0,28	0,29	0,31	0,33	0,43	0,42	0,42
MgO	0,31	0,31	0,47	0,18	0,36	0,34	0,11	0,25	0,29
K_2O	16,27	15,61	16,18	16,04	16,15	15,95	15,86	16,38	16,47
Fe_2O_3	0,21	0,18	0,23	0,32	0,27	0,19	0,27	0,31	0,33
Al_2O_3	0,36	0,31	0,27	0,34	0,37	0,39	0,46	0,39	0,33
F	0,23	0,22	0,13	0,19	0,24	0,19	0,16	0,18	0,17
$SO_{3\ вод}$	15,86	15,68	15,16	16,01	15,91	16,18	16,12	16,12	16,03
$SO_{3\ общ}$	16,03	16,16	15,87	16,21	16,37	16,43	16,17	16,42	16,58
H_2O	0,98	1,36	1,43	0,87	0,94	1,11	1,03	1,13	1,03

гического процесса, предполагающего введение исходных компонентов непосредственно в гранулятор через трубчатый реактор и применение оптимальной конструкции внутренней насадки барабана, обеспечивают достижение высокой однородности и отсутствие градиента концентраций по объему гранулы.

Из результатов химического анализа образцов непосредственно с ленточного конвейера после барабанного гранулятора, после трех- и шестимесячного хранения (табл. 2–4) видно, что с увеличением продолжительности хранения образцов повышается содержание свободной воды (H_2O), что приводит к частичному уменьшению содержания отдельных компонентов.

Таблица 4. **Химический состав NPK удобрения марки 15-15-15**
Table 4. **The chemical composition of NPK fertilizer grade 15-15-15**

Компоненты	Содержание компонентов, мас.%								
	1-й слой			2-й слой			3-й слой		
	0 мес.	3 мес.	6 мес.	0 мес.	3 мес.	6 мес.	0 мес.	3 мес.	6 мес.
$P_2O_{5\ общ}$	14,54	14,73	14,33	15,04	15,12	15,07	15,21	15,03	14,78
$P_2O_{5\ усв}$ (в 2%-ой лимонной ксилоте)	14,51	14,22	12,54	14,76	14,67	14,18	14,90	14,73	13,43
$P_2O_{5\ вод}$	12,96	13,75	11,03	13,60	14,14	11,91	14,08	13,87	11,03
$N_{общ}$	14,68	14,87	14,75	14,81	15,02	15,39	14,86	14,95	15,05
$N_{аммон}$	10,81	10,79	10,54	11,13	11,26	10,93	11,34	11,19	11,42
$N_{амид}$	3,87	4,08	4,21	3,68	3,76	4,46	3,52	3,76	3,63
$CaO_{общ}$	0,36	0,41	0,43	0,27	0,33	0,39	0,38	0,32	0,35
$CaO_{вод}$	0,32	0,32	0,29	0,16	0,25	0,31	0,23	0,24	0,25
MgO	0,35	0,30	0,47	0,24	0,26	0,29	0,18	0,24	0,22
K_2O	15,88	15,38	15,32	15,35	15,41	15,01	15,08	15,16	15,21
Fe_2O_3	0,18	0,22	0,32	0,21	0,28	0,23	0,25	0,19	0,28
Al_2O_3	0,27	0,28	0,29	0,23	0,34	0,27	0,35	0,29	0,36
F	0,37	0,34	0,29	0,41	0,29	0,39	0,33	0,37	0,33
$SO_{3\ вод}$	22,01	22,84	23,03	22,97	22,45	22,67	23,04	23,00	22,81
$SO_{3\ общ}$	22,04	23,11	23,39	23,13	22,85	22,91	23,35	23,26	23,16
H_2O	1,37	1,21	1,34	1,21	1,04	1,17	1,17	1,19	0,89

Сравнение результатов химических анализов содержания различных форм фосфора через 180 дней показывает отсутствие протекания процесса ретроградации. По мнению авторов, это обусловлено использованием фосфатного сырья с низким содержанием полуторных оксидов, являющихся главной причиной ретроградации. Как видно из данных химического состава, содержание оксидов алюминия и железа колеблется в пределах от 0,18 до 0,4 %.

Увеличение содержания влаги возможно за счет ее сорбции из атмосферы. Другой причиной возрастания содержания влаги в процессе хранения могут являться протекающие конверсионные процессы между отдельными ингредиентами, связанные с переходом части воды из кристаллогидратов в свободную форму, либо образовавшейся в результате реакций. Однако в этом случае увеличение содержания свободной влаги наблюдалось бы по всей глубине гранул. Как видно из табл. 2–4, наибольшее возрастание содержания воды протекает в первом (наружном) слое гранул, тогда как колебания ее содержания в более глубоких слоях находятся в пределах погрешности соответствующих методов. Как известно из литературы, сорбция воды на поверхности водорастворимых материалов протекает с образованием водно-солевых комплексов (ВСК), под которыми следует понимать электронейтральные пары ионов, окруженных гидратной оболочкой. Движение ВСК должно приводить к постепенному размыванию пор, увеличению их диаметра и приводит к восстановлению газового диффузионного потока, что повышает способность поглощать влагу и, как следствие, способствует возрастанию слеживаемости.

На рис. 2 представлено совмещение трех рентгенограмм одного и того же слоя гранулы, снятых в различные временные интервалы: в начальный момент времени, после трех- и шестимесячного хранения в условиях, соответствующих нахождению гранул удобрений в контейнерах. Для всех марок удобрений наблюдаются одни и те же изменения при следующих значениях 2θ: 20,5; 28,2; 29; 30,3; 32,8; 40,6; 42,3; 47; 50,2; 66,5. Так, при 2θ равном 28,2; 40,6 и 50,2 происходит

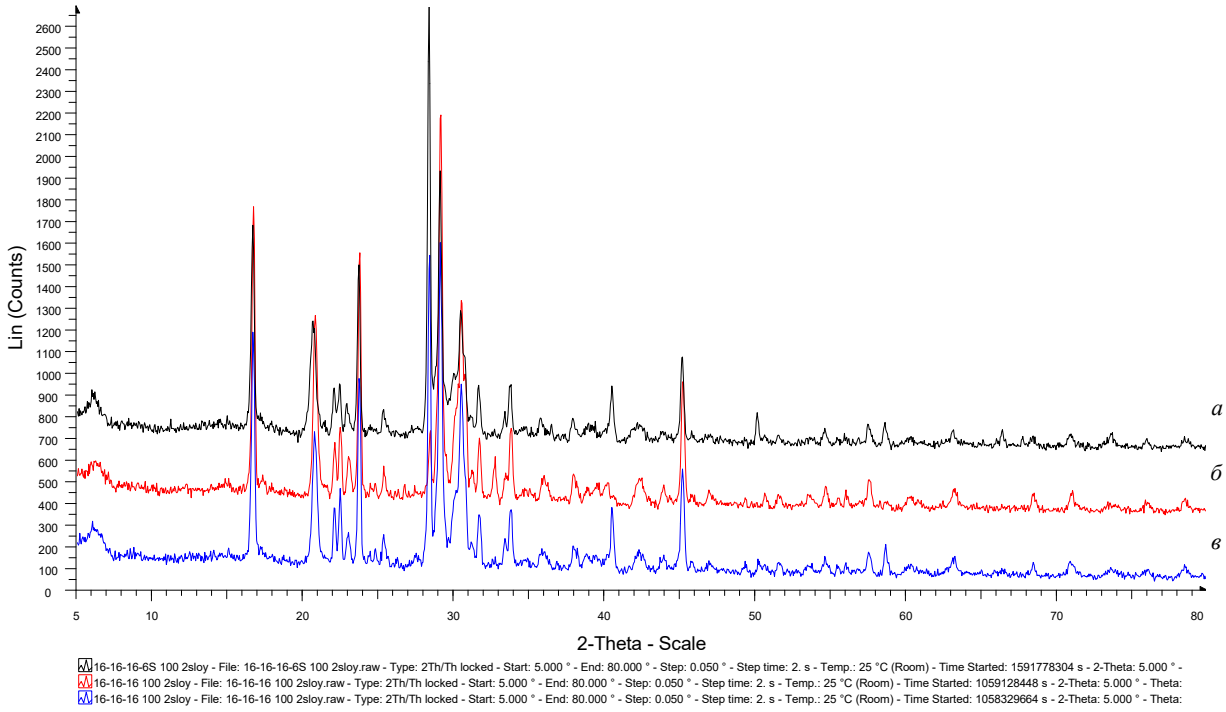


Рис. 2. Рентгенограммы второго слоя NPK удобрений марки 16-16-16: *a* – в первоначальный момент времени, *b* – после трехмесячного хранения; *c* – после шестимесячного хранения

Fig. 2. X-ray diffractograms of second layer of NPK fertilizers grade 16-16-16: *a* – at the initial time; *b* – after three months of storage; *c* – after six months of storage

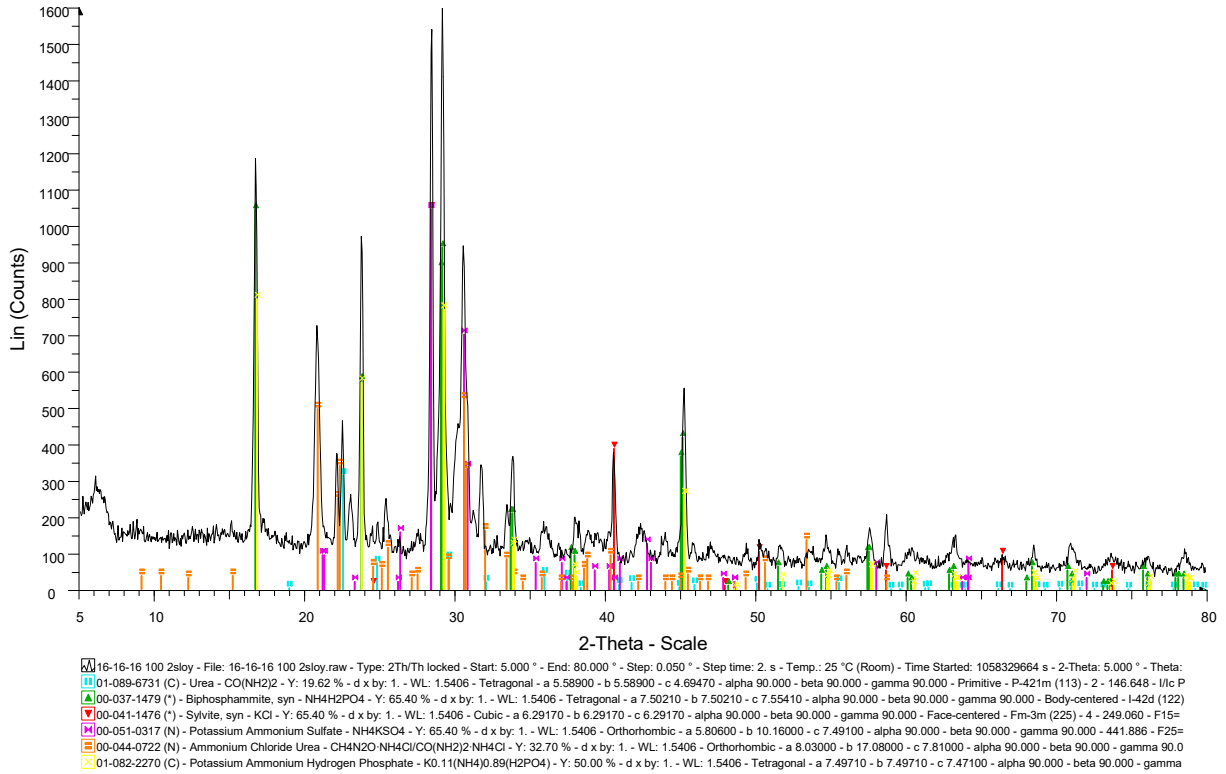


Рис. 3. Рентгенограмма второго слоя азотно-фосфорно-калийного удобрения марки 16-16-16 после шестимесячного хранения

Fig. 3. X-ray diffractogram of second layer of NPK fertilizers grade 16-16-16 after six months of storage

Таблица 5. **Изменение минералогического состава образцов комплексных NPK удобрений в процессе хранения**

Table 5. **Change in the mineralogical composition of samples of complex NPK fertilizers during storage**

Химические вещества, входящие в состав продукта (включая примеси ≥1 %)	Содержание в продукте, мас.%								
	16-16-16 (50:50)			16-16-16 (100)			15-15-15		
	0 ч	3 мес.	6 мес.	0 ч	3 мес.	6 мес.	0 ч	3 мес.	6 мес.
$NH_4H_2PO_4$ – ammonium digidrogen orhophosphate	27,91	2,25	3,25	25,41	7,40	1,23	23,24	5,99	15,35
KCl – potassium chloride	9,07	1,89	10,65	9,48	5,31	4,12	2,49	1,13	9,84
$CO(NH_2)_2$ – urea	6,54	6,37	2,62	4,70	4,83	2,54	3,23	4,21	1,83
$[K_y,(NH_4)_{1-y}]_2 SO_4$ – ammonium potassium sulfate	32,00	26,15	12,31	32,83	29,15	25,97	44,85	40,81	15,04
$(K_x,(NH_4)_{1-x}) H_2PO_4$ ammonium digidrogen phosphate	Не обнаружен	27,41	29,89	Не обнаружен	22,39	31,39	Не обнаружен	20,11	43,49
NH_4Cl – ammonium chloride	5,18	10,93	28,56	3,10	6,61	25,24	11,63	12,97	8,69
$CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl$ – ammonium chloride urea	12,37	13,54	0,56	17,80	16,84	0,33	8,83	7,72	0,69
CaF_2 – calcium flyoride	0,29	0,46	1,26	0,40	0,44	0,97	0,76	0,47	0,21
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – calcium sulphate dihydrate	1,26	1,76	0,36	0,69	0,40	0,47	1,26	0,07	0,52
$FePO_4$ – iron orthophosphate	0,38	0,30	0,83	0,50	0,48	0,79	0,40	0,43	0,73
$AlPO_4$ – aluminium orthophosphate	0,84	0,86	1,79	0,93	0,85	1,54	0,68	0,73	1,19
$MgSO_4 \cdot 2H_2O$ – magnesium sulfate dihydrate	1,30	2,02	5,28	0,98	1,20	2,95	0,80	1,04	0,48
SiO_2 – silicon dioxide	2,86	2,71	2,64	2,83	2,69	2,46	1,83	1,79	1,94

значительное снижение или полное исчезновение пиков, которые соответствуют кристаллическому хлористому калию, а при 2θ равном 32,8 и 47 происходит увеличение интенсивности пиков, которые соответствуют хлористому аммонию. При остальных значениях 2θ происходит изменение интенсивности пиков, что говорит об увеличении или уменьшении той или иной фазы. Это свидетельствует о протекании вторичных конверсионных процессов между отдельными компонентами системы.

Так, основными фазами удобрения марки 16-16-16, изготовленного с использованием в качестве азотного сырья приллированного карбамида после шестимесячного хранения образца, являются (рис. 3): $NH_4H_2PO_4$; NH_4Cl; $[K_y,(NH_4)_{1-y}]_2SO_4$; $[K_x,(NH_4)_{1-x}]H_2PO_4$; $CO(NH_2)_2$; $CO(NH_2)_2$; NH_4Cl; дополнительными фазами: $CaSO_4$ $2H_2O$; $MgSO_4$ $2H_2O$; SiO_2; KCl.

Данные по химическим веществам, присутствующим в составе отдельных слоев исследуемых марок комплексных удобрений в соответствии с международными требованиями REACH, а также по изменению минералогического состава в процессе хранения в интервале 0–180 сут представлены в табл. 5. Возможность образования двойных солей калия и аммония при получении комплексных удобрений в исследуемой водно-солевой системе ранее была описана авторами [6, 15].

Образование указанных двойных солей, а также аддукта карбамида с хлоридом аммония подтверждает протекание вторичных конверсионных процессов хлорида калия с образующимся на стадии аммонизации сульфатом и дигидрофосфатом аммония согласно реакциям:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O + H_2O; \quad (1)$$

$$(NH_4)_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O + 2y\text{KCl} + H_2O \rightarrow (K_y,NH_{4\,(1-y)})_2SO_4 + 2y\text{NH}_4\text{Cl} + \\ + CaSO_4 \cdot 2H_2O; \quad (2)$$

$$2KCl + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2NH_4Cl; \quad (3)$$

$$xKCl + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow K_x(NH_4)_{2-x}SO_4 + xNH_4Cl; \quad (4)$$

$$KCl + NH_4H_2PO_4 \rightarrow KH_2PO_4 + NH_4Cl; \quad (5)$$

$$xKCl + NH_4H_2PO_4 \rightarrow K_x(NH_4)_{1-x}H_2PO_4 + xNH_4Cl; \quad (6)$$

$$CO(NH_2)_2 + NH_4Cl \rightarrow CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl. \quad (7)$$

В результате протекания указанных выше реакций по всей глубине (объему) гранул изменяется структура как приповерхностного слоя, так и в объеме гранул, что приводит к снижению ее прочности, а при взаимодействии между поверхностными слоями отдельных гранул происходит увеличение слеживаемости, что подтверждается авторами работы [16].

Как отмечают авторы работы [17], содержащийся в составе комплексных удобрений карбамид в присутствии жидкой фазы (воды) может подвергаться гидролизу с образованием карбамата аммония, который в свою очередь разлагается на диоксид углерода и аммиак по известной реакции:

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \leftrightarrow NH_2{-}CO_2{-}NH_4; \quad (8)$$

$$NH_2{-}CO_2{-}NH_4 \leftrightarrow CO_2 + 2NH_3. \quad (9)$$

Кроме того, карбамид также способен разлагаться в присутствии дигидрофосфата по реакции (10):

$$CO(NH_2)_2 + 2NH_4H_2PO_4 \rightarrow (NH_4)_2H_2P_2O_7 + CO_2 + 2NH_3. \quad (10)$$

Выделяющиеся газообразные продукты гидролиза карбамида не участвуют в перекристаллизации солей, входящих в состав комплексных удобрений, но дополнительно способствуют диффузионному разрушению структуры гранул и, следовательно, увеличению их пористости и возрастанию слеживаемости.

На важную роль образующейся в результате вторичных конверсионных процессов, согласно реакции (7), двойной соли $CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl$ в слеживаемости комплексных NPK удобрений указывают авторы ряда исследований [18, 19]. Протекание реакции аддуктообразования также является одной из важных причин ускорения конверсионного взаимодействия между дигидрофосфатом аммония и хлоридом калия (реакция 5) в присутствии карбамида за счет связывания одного из продуктов реакции (5) – хлорида аммония в виде аддукта с карбамидом, в результате чего реакция сдвигается вправо. Причем реакция образования аддукта карбамида ускоряется при низкой температуре и форсируется при низком содержании воды (условия характерные для стадии складского хранения комплексных удобрений), что обусловлено увеличением растворимости двойной соли $CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl$ с ростом температуры и содержания воды. В то же время при низких значениях температуры и влажности в указанной солевой системе данная двойная соль стабильна [18].

Из литературы известно [3], что образование двойной соли $CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl$ не происходит в смесях диаммонийфосфата, хлорида калия и карбамида. Следовательно, повышение мольного соотношения на стадии аммонизации минеральных кислот приведет к улучшению физико-механических свойств и снижению слеживаемости за счет уменьшения количества образующейся двойной соли $CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl$, а также понижению расходной нормы вводимого карбамида за счет дополнительного введения аммонийного азота.

Для оценки процессов и факторов, влияющих на слеживаемость удобрений, определены гигроскопические точки исследуемых образцов после шестимесячного хранения в соответствие с методикой, описанной в [11]. Для сравнения в соответствии с литературными данными [20] приведены результаты по гигроскопическим точкам растворимых веществ. Данные по гигроскопичности двойных солей и аддуктов карбамида ввиду их малой распространенности в литературе отсутствуют. Из табл. 6 видно, что удобрения, представляющие собой композицию из

различных компонентов, имеют более низкую гигроскопическую точку, чем отдельные компоненты, входящие в его состав, что коррелируется с литературными данными. В частности, известно, что даже малые количества высокогигроскопичных веществ приводят к значительному повышению гигроскопичности всей смеси [20].

Таблица 6. **Данные гигроскопичности комплексных удобрений и основных компонентов**
Table 6. **Hygroscopicity data of complex fertilizers and main components**

$h_{г.т.}$, % отн. вл. воздуха	Наименование	Формула твердой фазы насыщенного раствора
67,8	Комплексное NPK удобрение марки 16-16-16 (50:50)	См. табл. 3
69,3	Комплексное NPK удобрение марки 16-16-16 (100)	См. табл. 6
63,2	Комплексное NPK удобрение марки 15-15-15	См. табл. 9
91,7	Дигидрофосфат аммония	$NH_4H_2PO_4$
77,9	Хлорид аммония	NH_4Cl
80,0	Сульфат аммония	$(NH_4)_2SO_4$
75,6	Карбамид	$CO(NH_2)_2$
90,2	Сульфат магния двухводный	$MgSO_4$ $2H_2O$
84,3	Хлорид калия	KCl

Следовательно, образующиеся в результате протекающих на стадии хранения и транспортировки химических превращений соединения будут оказывать существенное влияние на величину слеживаемости. Результаты определения слеживаемости исследуемых образцов показал, что в процессе хранения образцов удобрения марки 16-16-16 в течение 0–180 дней сформировался монолитный цилиндр, тогда как образец удобрения марки 15-15-15 практически не слежался. Наблюдалось несколько отдельных небольших агломератов, которые при наложении незначительных усилий разрушились (рис. 4). Такие различия в слеживаемости близких по составу марок удобрений на первый взгляд не совсем понятны. Однако, как следует из анализа расходных норм сырья, количество амидного азота для получения удобрений марки 16:16:16, вводимого в составе карбамида, в 2 раза выше по сравнению с маркой 15:15:15, что и является, на наш взгляд, одной из основных причин существенного различия в их слеживаемости.

Анализ характера изменения содержания отдельных солевых компонентов (в частности, карбамида, хлористого калия, дигидрофосфата аммония и хлорида аммония) в процессе хранения для комплексных удобрений марки 15-15-15 (табл. 5) свидетельствует об интенсивном протекании вторичных конверсионных процессов еще на стадии основного технологического процесса до поступления на стадию хранения, что оказывает положительное влияние на снижение слеживаемости данной марки удобрений. Этот вывод подтверждается результатами исследований, выполненных в НИУИФ и представленными в работах [16, 17], согласно которым наименьшую тенденцию к слеживаемости имеют образцы, в которых конверсионные взаимодействия протекают практически полностью на стадии основного технологического процесса. Так, предварительное смешение сульфата аммония, хлорида калия и нитрата аммония с NP-пульпой, при котором конверсионные взаимодействия полностью завершаются, позволяет получить NPK удобрения, менее склонные к слеживаемости и с более высокой статической прочностью гранул. В то же время образцы гранул, содержащие в своем составе кристаллы хлорида калия, напротив более склонны к слеживаемости. Данные явления, вероятнее всего, связаны с изменением поверхностного слоя гранул, происходящим благодаря протеканию вторичных конверсионных реакций в процессе их производства.

Как установлено в ходе исследований, на слеживаемость комплексных удобрений влияет не только соотношение амидных и аммонийных форм азота, но и вид применяемого карбамида (гранулированный либо приллированный). Так, для NPK удобрения марки 16:16:16 усилие разрушения цилиндра образца через 3 и 6 месяцев при использовании гранулированного карбамида составило 0,87 и 0,95 МПа соответственно, а при использовании приллированного карбами-

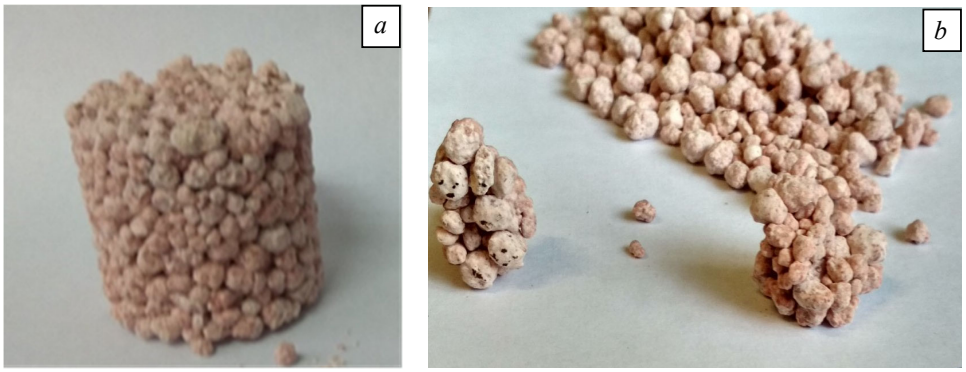
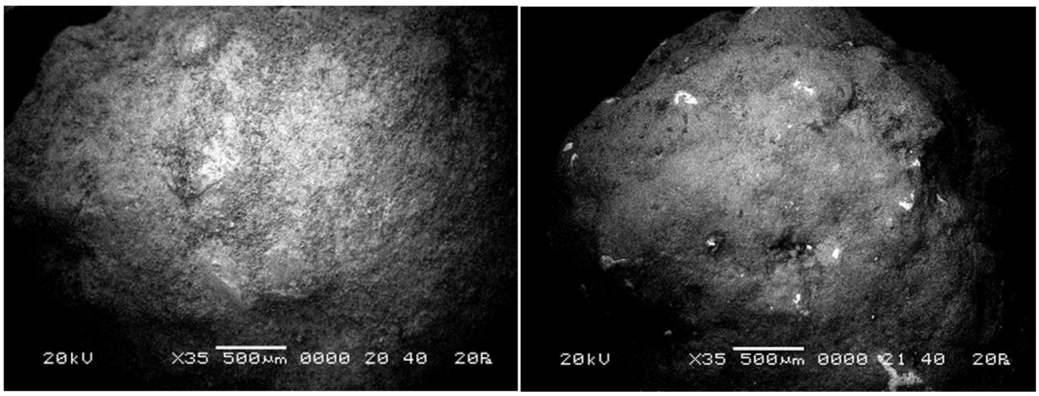


Рис. 4. Образцы NPK удобрений после шестимесячного хранения: *a* – марка 16-16-16(50/50); *b* – марка 15:15:15

Fig. 4. Samples of NPK fertilizers after six months of storage: *a* – grade 16-16-16(50/50); *b* – grade 15:15:15



a *b*

Рис. 5. Микрофотография гранулы NPK удобрения марки 16:16:16: *a* – гранулированный и приллированный карбамид 50/50 мас.%; *b* – 100 % приллированый карбамид

Fig. 5. Micrograph of NPK fertilizer granules grade 16:16:16: *a* – granulated and prilled urea 50/50wt.h.; *b* – 100 % prillid urea

да – 0,74 и 0,81 МПа соответственно. Микрофотографии гранул NPK удобрения марки 16:16:16 с использованием различных видов карбамида (рис. 5) наглядно демонстрируют существенные отличия в структуре поверхности гранул. В частности, если на рис. 5, *a* поверхность гранулы визуально однородна, то при использовании приллированного карбамида на поверхности гранулы выделяются неоднородные кристаллические зоны (рис. 5, *b*). Исследование поэлементного состава поверхности гранул для этих образцов показало неравномерность распределения калия по площади гранулы, а также наличие отдельных кристаллов хлорида калия, что может свидетельствовать о замедлении вторичных конверсионных процессов с участием хлорида калия в этом случае. Полученные результаты позволяют сделать вывод об улучшении физико-механических свойств, в частности слеживаемости и гигроскопичности комплексных удобрений, при использовании приллированных форм карбамида за счет замедления вторичных конверсионных процессов на стадии хранения удобрений.

Заключение. Результаты химических и физико-химических исследований сложно-смешанных удобрений на основе фосфатов аммония, а также анализ микрофотографий и поэлементного состава гранул показали отсутствие значимого градиента концентраций отдельных компонентов в объеме гранул удобрений при их поступлении на склад из технологического процесса, что свидетельствует об оптимальной организации технологических стадий введения азот-, фосфор- и калийсодержащих компонентов. Установлено протекание вторичных конверсионных процессов в объеме гранул в течение 3 и 6 месяцев хранения, приводящих, в частности, к существенному снижению содержания в продукте дигидрофосфата аммония с 25,41–27,91 до 1,23–3,25 мас.%

и карбамида, а также образованию новых двойных солей и аддуктов: $(K_x(NH_4)_{1-x})\cdot H_2PO_4$, $CO(NH_2)_2\cdot NH_4Cl$. Изменение фазового состава продукта в процессе длительного хранения и связанное с этим химическое взаимодействие между слоями отдельных гранул сопровождается увеличением слеживаемости.

Результаты исследования, полученные при выполнении работы, позволили рекомендовать следующие пути снижения слеживаемости: повышение мольного соотношения на стадии аммонизации до значений, соответствующих образованию диаммонийфосфата; увеличение соотношения аммонийной к амидной форме азота путем введения дополнительного количества NH_4^+; увеличение доли гранулированного карбамида в составе удобрения с последующим полным исключением приллированного карбамида.

Благодарности. Работа выполена в рамках Государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия».

Acknowledgements. The work was carried out within the framework of the State Research and Production Enterprise «Chemical Processes, Reagents and Technologies, Bioregulators and Bioorganic Chemistry».

Список использованных источников

1. Классен, П. В. Основные процессы технологии минеральных удобрений / П. В. Классен, И. Г. Гришаль. – Л.: Химия, 1990. – 304 с.

2. Норов, А. М. Применение опыта и научного потенциала АО «НИУИФ» для создания и внедрения наилучших доступных гибких технологий комплексных фосфорсодержащих удобрений / А. М. Норов, В. Ю. Суходолова // Труды НИУИФ: в 2 т. – Вологда: Древности севера, 2019. – Т. 2. – С. 250–261.

3. Кононов, А. В. Основы технологии комплексных удобрений / А. В. Кононов, В. Н. Стерлин, Л. И. Евдокимова. – М.: Химия, 1988. – 320 с.

4. Lehr, J. R. Crystallographic Properties of Fertilizer Compounds / J. R. Lehr // Chem. Eng. Bull. – 1967. – N 6. – P. 37.

5. Сравнительный анализ свойств гранулированных NPK-удобрений, полученных различными способами / В. М. Колпаков [и др.] // Труды НИУИФ: в 2 т. – Вологда: Древности севера, 2019. – Т. 2. – С. 191–199.

6. Дормешкин, О. Б. Особенности химических превращений, протекающих на стадии гранулирования и сушки комплексных удобрений в присутствии KCl / О. Б. Дормешкин // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганических веществ. – 2016. – № 3. – С. 54–59.

7. Малоотходная технология получения новых видов серосодержащих комплексных NPKS удобрений / О. Б. Дормешкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганических веществ. – 2007. – Вып. XV. – С. 3–8.

8. Удобрения минеральные. Метод определения содержания фосфора: ГОСТ 20851.2-75. Введ. 01.01.76. – М.: Гос. ком. СССР по стандартам: Изд-во стандартов, 1983. – 39 с.

9. Удобрения минеральные. Метод определения суммарной массовой доли азота, содержащегося в сложных удобрениях и селитрах в аммонийной и нитратной формах: ГОСТ 30181.4-94. – Введ. 01.07.94. – Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1996. – 9 с.

10. Удобрения минеральные. Метод определения массовой доли амидного азота в сложных удобрениях: ГОСТ 30181.5–94. Введ. 01.07.94. – Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1996. – 5 с.

11. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М. М. Винник [и др.] – М.: Химия, 1975. – 218 с.

12. Удобрения минеральные. Методы определения содержания калия: ГОСТ 20851.3–75. – Введ. 01.01.76. – Москва: Гос. ком. СССР по стандартам: Изд-во стандартов, 1983. – 22 с.

13. Крешков, А. П. Основы аналитической химии / А. П. Крешков. – М.: Госхимиздат, 1961. – 635 с.

14. Удобрения минеральные. Методы испытаний: ГОСТ 21560.1-82–ГОСТ 21560.3–82. – Введ. 01.01.83. – Москва: Гос. ком. СССР по стандартам: Изд-во стандартов, 1985. – 19 с.

15. Исследование состава продукции ОАО «Гомельский химический завод», экспортируемой в страны ЕС и подлежащей регистрации в соответствии с регламентом REACH / О. Б. Дормешкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганических веществ. – 2009. – Вып. XVII. – С. 92–97.

16. Сравнительный анализ свойств гранулированных NPK-удобрений, полученных различными способами В. М. Колпаков [и др.] // Труды НИУИФ: в 2 т. – Вологда: Древности севера, 2019. – Т. 2. – С. 191–199.

17. Горбовский, К. Г. Исследование структурно-механических свойств гранул минеральных удобрений / К. Г. Горбовский, А. М. Норов, И. М. Кочетова // Труды НИУИФ: в 2 т. – Вологда: Древности севера, 2019. – Т. 2. – С. 213–222.

18. Ando, J. Magnesium Ammonium Phosphates, Related Salts and Their Behavior in Compound Fertilizers / J. Ando, T. Akijama, M. Morita // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1968. – Vol. 41, N. 7. – P. 1716–1723. https://doi.org/10.1246/bcsj.41.1716

19. Silverberg, J. Fertilizer caking, microscopic study of the mechanism of caking and its prevention in some granular fertilizers / J. Silverberg, J. R. Lehr, G. Hoffmeister // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 1958. – Vol. 6, N 6. – P. 442–448. https://doi.org/10.1021/jf60088a001

20. Терещенко, А. Г. Гигроскопичность и слеживаемость растворимых веществ / А. Г. Терещенко. – Томск: изд-во Томск. политех. ун-та, 2011. – 79 с.

References

1. Klassen P. V., Gryshal' Y. G. *Main processes of the technology of mineral fertilizers*. Moscow, Khimiya Publ., 1990. 304 p. (in Russian).

2. Norov A. M., Sukhodolova V. Y. Applying the experience and scientific potential of JSC "NIUIF" to create and implement the best available flexible technologies for complex phosphorus-containing fertilizers. *Trudy NIUIF. T. 2* [Proceedings of the NIUIF. Vol. 2]. Vologda, Drevnosti severa Publ., 2019, pp. 250–261 (in Russian).

3. Kononov A. V., Sterlyn V. N., Edokymova L. Y. *Fundamentals of complex fertilizer technology*. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 320 p. (in Russian).

4. Lehr J. R. Crystallographic Properties of Fertilizer Compounds. *Chemical engineering bulletin*, 1967, no. 6, pp. 37.

5. Kolpakov V. M., Kochetova Y. M., Norov A. M., Sokolov V. V. Comparative analysis of properties of granular NPK-fertilizers obtained by various methods. *Trudy NIUIF. T. 2* [Proceedings of the NIUIF. Vol. 2]. Vologda, Drevnosti severa Publ., 2019, pp. 191–199 (in Russian).

6. Dormeshkin O. B. Features of chemical transformations occurring at the stage of granulation and drying of complex fertilizers in the presence of KCl. *Trudy BGTU. Ser. III. Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv* [Proceedings of BSTU. Series 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances], 2016, no. 3, pp. 54–59 (in Russian).

7. Dormeshkin O. B., Vorob'ev N. I., Cherches G. Kh., Hauryliuk A. N. Low-waste technology for producing new types of sulfur-containing complex NPKS fertilizers. *Trudy BGTU. Ser. III. Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv* [Proceedings of BSTU. Series 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances], 2007, no. 15, pp. 3–8 (in Russian).

8. State Standard 20851.2-75. *Phosphorus content determination methods*. Moscow, State Committee for Standards of the USSR. Publ., 1983. 39 p. (in Russian).

9. State Standard 30181.4-94. *Method for determining the mass fraction of amide nitrogen in complex fertilizers*. Minsk, Belarusian State Institution of Standartization and Sertification Publ, 1996. 9 p. (in Russian).

10. State Standard 30181.5-94. *Mineral fertilizers. Method for determining the mass fraction of amide nitrogen in complex fertilizers.* Minsk, Belarusian State Institution of Standartization and Sertification Publ., 1996. 5 p. (in Russian).

11. Kuvshinnikov I. M., Makarevich V. M., Levshina A. A., Osherovich R. Kh., Nepomnyashchaya N. A., Vinnik M. M. *Methods of analysis of phosphate raw materials, phosphorus and complex fertilizers, feed phosphates*. Moscow: Khimiya Publ., 1975. 218 p. (in Russian).

12. State Standard 20851.3-75. *Mineral fertilizers. Methods for the determination of potassium content*. Moscow, Standards Publishing House, 1983. 22 p. (in Russian).

13. Kreshkov A. P. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Moscow, Goskhimizdat Publ., 1961. 635 p. (in Russian).

14. State Standard 21560.1-82 – 21560.3-82. *Mineral fertilizers. Test methods*. Moscow, USSR State Comission for Standartization Publ., 1985. 19 p. (in Russian)ю

15. Dormeshkin O. B., Vorob'ev N. I., Cherches G. Kh., Gavrilyuk A. N. Study of the composition of products of JSC "Gomel Chemical Plant" exported to the EU countries and subject to registration in accordance with the REACH regulation. *Trudy BGTU. Ser. III. Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv* [Proceedings of BSTU. Series 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances], 2009, no. 17, pp. 92–97 (in Russian).

16. Kolpakov V. M., Kochetova I. M., Norov A. M., Sokolov V. V. Comparative analysis of the properties of granular NPK-fertilizers obtained by various methods. *Trudy NIUIF. T. 2* [Proceedings of the NIUIF. Vol. 2]. Vologda, Drevnosti severa Publ., 2019, pp. 191–199 (in Russian).

17. Gorbovsky K. G., Norov A. M., Kochetova I. M. Study of structural and mechanical properties of granules of mineral fertilizers. *Trudy NIUIF. T. 2* [Proceedings of the NIUIF. Vol. 2]. Vologda, Drevnosti severa Publ., 2019, pp. 213–222 (in Russian).

18. Ando J., Akijama T., Morita M.Magnesium Ammonium Phosphates, Related Salts and Their Behavior in Compound Fertilizers. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1968, vol. 41, no. 7, pp. 1716–1723. https://doi.org/10.1246/bcsj.41.1716

19. Silverberg J., Lehr J. R., Hoffmeister G. Fertilizer caking, microscopic study of the mechanism of caking and its prevention in some granular fertilizers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1958, vol. 6, no. 6, pp. 442–448. https://doi.org/10.1021/jf60088a00120

20. Tereshchenko A. G. *Hygroscopicity and caking of soluble substances*. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publishing House, 2011. 79 p. (in Russian).

Информация об авторах

Дормешкин Олег Борисович – д-р техн. наук, профессор. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Гаврилюк Андрей Николаевич – канд. техн. наук, доцент. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: gavriluk_andrew@mail.ru

Information about the authors

Dormeshkin Oleg B. – D. Sc. (Engineering), Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Hauryliuk Andrei N. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gavriluk_andrew@mail.ru

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 672.2.014.44
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-237-250

Поступила в редакцию 25.03.2022
Received 25.03.2022

В. Л. Флейшер, Н. В. Черная, Ж. С. Шашок

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭМУЛЬСИЙ ДИМЕРОВ АЛКИЛКЕТЕНОВ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ В ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ И МАКУЛАТУРНЫХ СУСПЕНЗИЯХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ВИДОВ БУМАГИ И КАРТОНА

Аннотация. Изучены особенности применения проклеивающих эмульсий димеров алкилкетенов (AKD) и смоляных кислот, модифицированных моноэтилцеллозольвмалеинатом (ТМ) и моноэтаноламином (ТМАС-3Н), для гидрофобизации волокнистых суспензий, содержащих первичные (целлюлозу сульфатную (небеленую и беленую) из хвойных и лиственных пород древесины) и вторичные (макулатуру) полуфабрикаты, отличающиеся фракционным составом и степенью помола (25–70 ° ШР). Содержание частиц дисперсной фазы эмульсий варьировали от 0,08 до 0,30 % для AKD и от 0,20 до 2,00 % для ТМ и ТМАС-3Н. Установлено, что гидрофобизирующее действие эмульсий AKD, ТМ и ТМАС-3Н повышается при замене вторичных волокнистых полуфабрикатов на первичные; оно зависит от степени помола волокнистой суспензии и ее фракционного состава. Особенность применения эмульсии димеров алкилкетенов заключается в способности ее частиц образовывать гидрофобные β-кетоэфирные связи с гидроксильными группами волокон, количество которых заметно возрастает при использовании целлюлозных волокон вместо макулатурных. Особенностью применения канифольных эмульсий ТМ и ТМАС-3Н является их способность образовывать проклеивающие комплексы в присутствии электролита, что позволяет обеспечить их электростатическое взаимодействие с поверхностью волокон (целлюлозных и макулатурных). Преимуществом эмульсии ТМАС-3Н по сравнению с ТМ является возможность снижения содержания частиц дисперсной фазы в 1,8–6,6 раза при одновременном достижении высокой гидрофобности (впитываемость при одностороннем смачивании не превышает 21 г/м^2) и сохранении первоначальной прочности бумаги и картона.

Ключевые слова: проклеивающие эмульсии, целлюлоза, макулатура, механизм проклейки, бумага, картон, гидрофобность, прочность

Для цитирования. Флейшер, В. Л. Особенности применения эмульсий димеров алкилкетенов и модифицированных смоляных кислот в целлюлозных и макулатурных суспензиях для получения высококачественных видов бумаги и картона / В. Л. Флейшер, Н. В. Черная, Ж. С. Шашок // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 2. – С. 237–250. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-237-250

V. L. Fleisher, N. V. Chornaya, Zh. S. Shashok

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

FEATURES OF APPLICATION OF ALKYLKETENE DIMER EMULSIONS AND MODIFIED RESIN ACIDS IN CELLULOSIC AND WASTE SUSPENSIONS FOR OBTAINING HIGH-QUALITY TYPES OF PAPER AND CARDBOARD

Abstract. The features of the use of sizing emulsions of alkyl ketene dimers (AKD) and resin acids modified with monoethyl cellosolve maleate (TM) and monoethanolamine (TMAS-3N) for hydrophobization of fibrous suspensions containing primary (sulphate cellulose (unbleached and bleached) from coniferous and hardwood) and secondary (waste paper) semi-finished products, differing in fractional composition and degree of grinding (25–70 °SR). The content of particles of the dispersed phase of the emulsions varied from 0.08 to 0.30 % for the AKD emulsion and from 0.20 to 2.00 % for TM and TMAS-3N. It has been established that the hydrophobic effect of AKD, TM and TMAS-3N emulsions increases when secondary fibrous semi-finished products are replaced with primary ones; it depends on the grinding degree of the fibrous suspension and its fractional composition. A feature of the use of alkyl ketene dimers emulsion lies in the ability of its particles to form hydrophobic β -ketoether bonds with hydroxyl groups of fibers, the number of which increases singnificantly when cellulose fibers are used instead of recycled ones. A feature of the use of TM and TMAS-3N rosin emulsions is their ability to form sizing complexes in the presence of electrolyte, which makes it possible to ensure their electrostatic interaction with the surface of fibers (cellulose and waste paper). The advantage of the TMAS-3N emulsion as compared to TM is the possibility of reducing the content of particles of the dispersed phase by 1.8–6.6 times while achieving high hydrophobicity (absorption with one-sided wetting does not exceed 21 g/m^2) and maintaining the original strength of paper and cardboard.

Keywords: sizing emulsions, cellulose, waste paper, sizing mechanism, paper, cardboard, hydrophobicity, strength

© Флейшер В. Л., Черная Н. В., Шашок Ж. С., 2022

For citation. Fleisher V. L., Chornaya N. V., Shashok Zh. S. Features of application of alkylketene dimer emulsions and modified resin acids in cellulosic and waste suspensions for obtaining high-quality types of paper and cardboard. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series,* 2022, vol. 58, no. 2, pp. 237–250 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-237-250

Введение. При изготовлении высококачественных видов бумаги и картона традиционно используют комплекс вспомогательных химических веществ, которые придают готовой продукции требуемые свойства (гидрофобность – проклеивающие эмульсии, прочность – полиамидные смолы, катионный крахмал и т. д.). В настоящее время для гидрофобизации бумаги и картона применяют канифольные и синтетические проклеивающие эмульсии. К канифольным проклеивающим веществам относятся пастообразный клей марки ТМ, представляющий собой нейтрализованный раствором гидроксида натрия продукт модифицирования смоляных кислот талловой канифоли моноэтилцеллозольвмалеинатом, и клеевая канифольная композиция ТМАС-3Н, содержащая частично нейтрализованную гидроксидом натрия смесь малеинезированной талловой канифоли и амидов смоляных кислот, стабилизированную раствором казеината аммония, а к синтетическим – димеры алкилкетенов (далее – AKD) [1–4].

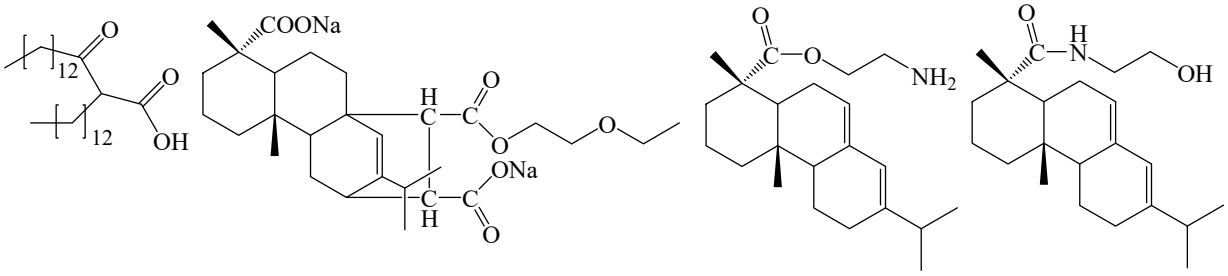
Использование канифольной эмульсии ТМ основано на коллоидно-химическом взаимодействии проклеивающих комплексов с активными реакционноспособными гидроксильными группами, находящимися на поверхности волокон (целлюлозных и макулатурных), а синтетической эмульсии AKD – на химическом взаимодействии ее карбоксильных групп с реакционноспособными гидроксильными группами целлюлозы.

Канифольные эмульсии с содержанием сухих веществ 2–5 % получают путем смешивания с водой пастообразного продукта (содержание сухих веществ 60–70 %). В отличие от синтетической эмульсии AKD канифольную эмульсию ТМ используют для проклейки волокнистых суспензий, полученных из первичных (целлюлозы) и вторичных (макулатуры) волокнистых полуфабрикатов. Достоинством канифольной проклейки бумажных масс является также более низкая температура на стадии термообработки бумаги и картона (110–120 °С), что повышает энергоэффективность процесса их изготовления [5].

Эмульсия AKD проявляет свою эффективность преимущественно для целлюлозных волокон. Сложность применения эмульсий AKD в макулатурных суспензиях обусловлена блокировкой (полной или частичной) гидроксильных групп волокон ранее введенными химическими веществами, представляющими собой частицы дисперсной фазы (далее – ЧДФ), отличающиеся природой и структурой. Широко применяемые эмульсии AKD (Fennosize KD 225YP, AKD-KV-150HP, Dumar VP 738 и др.) отличаются видом и содержанием стабилизирующих веществ. Гидрофобизирующее действие эмульсии AKD заключается в образовании сложных эфирных связей на стадии термообработки бумаги и картона [6, 7] при температуре 130–135 °С. При более низкой температуре снижается эффективность гидрофобизирующего действия эмульсии AKD на целлюлозные волокна, поскольку не все молекулы димеров алкилкетенов участвуют в образовании гидрофобных β-кетоэфиров.

Существующие технологии применения синтетических и канифольных эмульсий основаны на разработанных практических рекомендациях [8–12] или подборе в производственных условиях предпочтительного содержания ЧДФ проклеивающих и других химических веществ (функциональных и процессных), обеспечивающих получение высококачественных видов бумаги и картона, отличающихся свойствами и областью применения.

Для решения существующих актуальных научно-технических проблем и повышения качества бумаги и картона перспективным является использование агрегативно устойчивых высокосмоляных проклеивающих эмульсий на канифольной основе, позволяющих осуществлять процесс гидрофобизации целлюлозных и макулатурных суспензий в нейтральной среде (pH 6,5–7,2). Стабилизации и повышению агрегативной устойчивости высокосмоляных канифольных эмульсий способствуют введенные в состав проклеивающих веществ катионные азотсодержащие соединения (например, казеинат аммония), которые улучшают сформированные структуры проклеивающих комплексов, предотвращают их агрегирование [13] и позволяют осуществлять про-



Димеры алкилкетенов *a* | Натриевая соль моноэтилцеллозольвового эфира малеопимаровой кислоты *b* | Аминоэтиловый эфир абиетиновой кислоты *c* | Оксиэтиламид абиетиновой кислоты

Рис. 1. Основные вещества в составе проклеивающих веществ: *a* – эмульсии AKD; *b* – канифольного клея марки ТМ; *c* – клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н

Fig. 1. The main substances in the composition of sizing agents: *a* – AKD emulsions; *b* – rosin glue brand TM; *c* – adhesive rosin composition TMAS-3N

цесс проклейки в режиме гетероадагуляции [14], характеризующийся равномерным распределением мелких ЧДФ на поверхности волокон.

Преимуществом разработанной в Белорусском государственном технологическом университете клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н [15] по сравнению с традиционно применяемыми проклеивающими веществами (рис. 1, *a* и *b*) является использование в ее составе амидов смоляных кислот (рис. 1, *c*), полученных модифицированием талловой канифоли моноэтаноламином при 170 °С.

Применение амидов смоляных кислот канифоли позволяет, по нашему мнению, сместить процесс проклейки из режима гомокоагуляции в режим гетероадагуляции, что способствует максимальному сохранению первоначальной прочности исходных волокнистых полуфабрикатов. Поскольку процессы проклейки и упрочнения являются конкурирующими [16, 17], то повышение гидрофобности бумаги и картона сопровождается ухудшением их прочности. Дополнительно амиды смоляных кислот канифоли, на наш взгляд, способны образовывать водородные связи с гидроксильными группами макромолекул целлюлозы, что способствует компенсации потери прочности бумаги и картона при их гидрофобизации.

Имеющаяся в научной и технической литературе информация об особенностях применения синтетических и канифольных эмульсий [1–18] не позволяет оценить эффект их гидрофобизирующего действия на бумагу и картон и потерю ими первоначальной прочности, поскольку известные зависимости получены в разных условиях: степень помола используемых волокнистых полуфабрикатов (первичных – различных видов целлюлозы; вторичных – макулатуры) и содержание в волокнистых суспензиях несопоставимых количеств проклеивающих эмульсий (димеров алкилкетенов и модифицированных смоляных кислот).

Отсутствие научно обоснованных практических рекомендаций применения эмульсий AKD и модифицированных смоляных кислот в сопоставимых условиях обусловливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.

Цель работы – изучить особенности и оценить эффективность применения синтетических (димеров алкилкетенов) и канифольных (ТМ и ТМАС-3Н) эмульсий в целлюлозных и макулатурных массах в сопоставимых условиях.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие задачи: определены особенности гидрофобизирующего действия синтетической (димеров алкилкетенов) и канифольных (модифицированных смоляных кислот) эмульсий на бумажные массы из первичных (целлюлозы) и вторичных (макулатуры) волокнистых полуфабрикатов и оказываемое ими влияние на снижение первоначальной прочности бумаги (элементарных слоев картона); проведен сопоставительный анализ, который позволил определить предпочтительное содержание проклеивающих эмульсий в бумажных массах для получения высококачественных видов бумаги и картона с высокой гидрофобностью и прочностью.

Материалы и методы. Для получения волокнистых суспензий использованы четыре вида волокнистого полуфабриката: целлюлоза сульфатная небеленая хвойная (далее – целлюлоза 1, ГОСТ 12765–88), целлюлоза сульфатная беленая хвойная (далее – целлюлоза 2, ГОСТ 9571–89), целлюлоза сульфатная беленая из лиственных пород древесины (далее – целлюлоза 3, ГОСТ 14940–96) и макулатура марки МС-5 (далее – макулатура). Их подвергали сначала роспуску в дезинтеграторе БМ-3, а затем размолу на лабораторном ролле (ISO 5264/1) до получения волокнистой суспензии со степенью помола 25, 40 и 70 ° ШР. Степень помола определяли на приборе СР-2Т (ISO 5267/1) по ГОСТ 14363.4–89. Для каждой волокнистой суспензии исследовали фракционный состав на установке Messer Buche (Bauer McNett, Великобритания) с фильтрующими сетками сечением 200, 100, 50 и 20 меш, что соответствует 1,19, 0,59, 0,29 и 0,14 мм. Для исходных волокнистых суспензий определяли pH на приборе HANNA PH 212 (Hanna Instruments, Германия).

В приготовленные волокнистые суспензии добавляли исследуемые эмульсии димеров алкилкетенов и модифицированных смоляных кислот канифоли. Концентрация рабочих эмульсий составляла 2,00 %. Содержание ЧДФ в проклеенных бумажных массах при использовании эмульсии AKD (Fennosize KD 225YP) увеличивали от 0,08 до 0,30 % от абсолютно сухого волокна (далее – а. с. в.), а при использовании эмульсий ТМ и ТМАС-3Н – от 0,20 до 2,00 % от а. с. в. В каждом случае обеспечивали равномерное распределение ЧДФ в межволоконном пространстве путем непрерывного перемешивания дисперсной системы в течение 5 мин. Для каждой полученной дисперсной системы определяли pH. При использовании канифольных эмульсий ТМ и ТМАС-3Н в бумажные массы добавляли электролит до достижения pH среды, значение которого находилось в кислой (4,8–5,4) и нейтральной (6,5–7,2) области соответственно. В качестве электролита использовали 10 %-ный раствор сульфата алюминия (ГОСТ 12966–85). Образцы бумаги (элементарные слои картона) массоемкостью 80 г/м^2 получали на листоотливном аппарате Rapid-Ketten (Ernst Haage, Германия) при температуре сушки 100–105 °С с последующей их термообработкой на скоростной сушилке LABTECH SD24E (Labtech Instruments Inc., Канада). Температура термообработки при использовании эмульсии AKD составляла 130 °С, а при применении ТМ и ТМАС-3Н – 120 °С. Гидрофобность образцов бумаги (элементарных слоев картона) характеризовали впитываемостью при одностороннем смачивании, которую определяли по методу Кобба (ISO 535–91), а прочность – разрывной длиной, рассчитанной по стандартной методике (ГОСТ 13525.1–79) с использованием разрушающего усилия в сухом состоянии, определяемого на горизонтальной разрывной машине SE062/064 (Lorentzen&Wettre, Швеция).

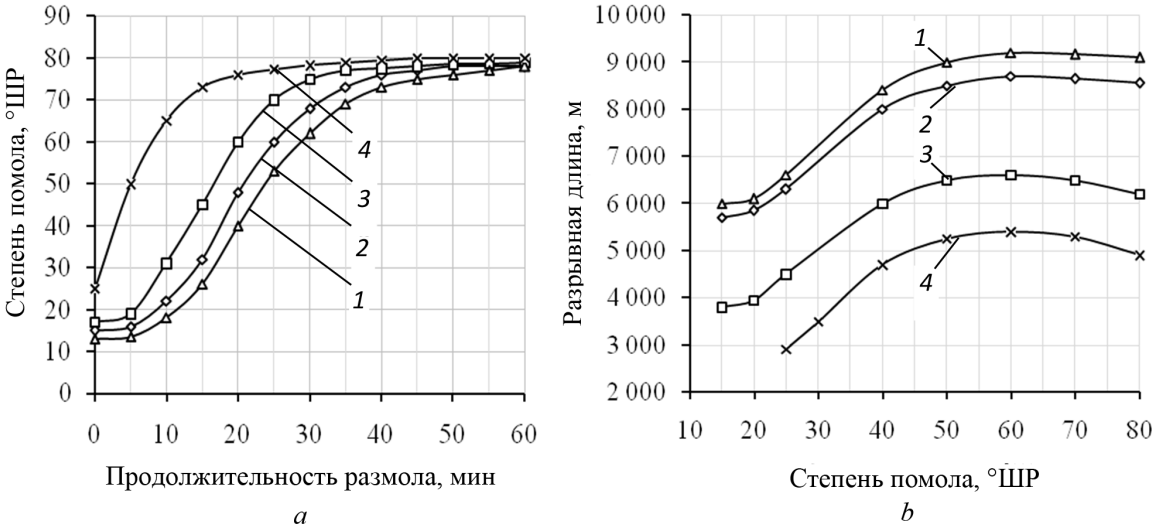


Рис. 2. Влияние продолжительности стадии размола на степень помола волокнистых суспензий (*a*) и разрывную длину образцов бумаги (*b*), изготовленных из: *1* – целлюлозы 1, *2* – целлюлозы 2, *3* – целлюлозы 3 и *4* – макулатуры

Fig. 2. Influence of the grinding stage duration on the grinding degree of the fibrous suspension (*a*) and breaking length of paper samples (*b*) made from: *1* – cellulose 1, *2* – pulp 2, *3* – pulp 3 and *4* – waste paper

Результаты и их обсуждение. Результаты исследования показали (рис. 2, *a*), что вид волокнистого полуфабриката оказывает значительное влияние на продолжительность стадии размола, на которой последовательно протекают процессы набухания (процесс 1 при 15–25 °ШР), фибриллирования (процесс 2 при 25–70 °ШР) и укорочения волокон (процесс 3 при 70–95 °ШР). Следствием этого является изменение разрывной длины образцов бумаги (элементарных слоев картона) (рис. 2, *b*).

Для исследования влияния содержания ЧДФ проклеивающих эмульсий (AKD, ТМ и ТМАС-3Н) на гидрофобность и прочность образцов бумаги (элементарных слоев картона) использовали целлюлозные (три вида) и макулатурную волокнистые суспензии со степенью помола 25, 40 и 70 °ШР, отличающиеся фракционным составом и средневзвешенной длиной волокон (табл. 1). Критерием оценки гидрофобности образцов бумаги (элементарных слоев картона) выбран показатель «впитываемость при одностороннем смачивании». Для высококачественных видов бумаги и картона он не должен превышать 21 г/м^2.

Таблица 1. **Влияние степени помола волокнистых суспензий на их фракционный состав и средневзвешенную длину волокон**

Table 1. **Influence of the grinding degree of fibrous suspensions on their fractional composition and weighted average length of fibers**

Степень помола, °ШР	Содержание фракции, %					Средневзвешенная длина волокон, мм
	размеры ячеек сит, мм					
	1,19	0,59	0,29	0,14	менее 0,14	
Целлюлоза сульфатная небеленая хвойная (целлюлоза 1)						
25	64,5	13,9	12,9	8,3	0,3	2,08
40	55,1	11,8	18,3	11,9	2,9	1,86
70	31,0	23,4	20,9	17,8	6,9	1,56
Целлюлоза сульфатная беленая хвойная (целлюлоза 2)						
25	58,9	15,1	14,5	10,3	1,1	2,29
40	49,4	14,0	19,7	13,2	3,8	1,85
70	17,5	21,2	29,9	24,3	7,1	1,48
Целлюлоза сульфатная беленая из лиственных пород древесины (целлюлоза 3)						
25	0,2	11,9	52,8	30,7	4,4	0,80
40	0,1	8,2	50,1	35,6	5,9	0,62
70	0,1	5,5	31,3	51,5	11,6	0,54
Макулатура						
25	43,7	14,1	24,0	14,8	3,4	1,33
40	24,2	16,7	28,1	23,4	7,6	1,04
70	7,6	17,4	34,7	29,2	11,1	0,75

Установлено (рис. 3, *a*), что повышение степени помола волокнистых суспензий от 25 до 70 °ШР (кривые *1–3*) сопровождается снижением впитываемости при одностороннем смачивании образцов бумаги (элементарных слоев картона) с 104 до 84 г/м^2. Этот положительный эффект объясняется увеличением числа отрицательно заряженных гидроксильных групп на поверхности волокон за счет их фибриллирования на стадии размола и, следовательно, количеством образованных гидрофобных β-кетоэфиров в случае использования эмульсии AKD и осажденных проклеивающих комплексов в случае применения канифольных эмульсий ТМ и ТМАС-3Н.

Получено, что гидрофобность образцов бумаги (элементарных слоев картона) (рис. 3, *a*) при использовании эмульсии AKD зависит от степени помола применяемых волокнистых суспензий. Повышение степени помола от 25 до 70 °ШР (кривые *1–3*) способствует снижению содержания ЧДФ в проклеенных бумажных массах от 0,35 до 0,15 % от а. с. в. Полученная зависимость характерна для целлюлозы сульфатной небеленой хвойной (целлюлозы 1) независимо от вида применяемых проклеивающих эмульсий.

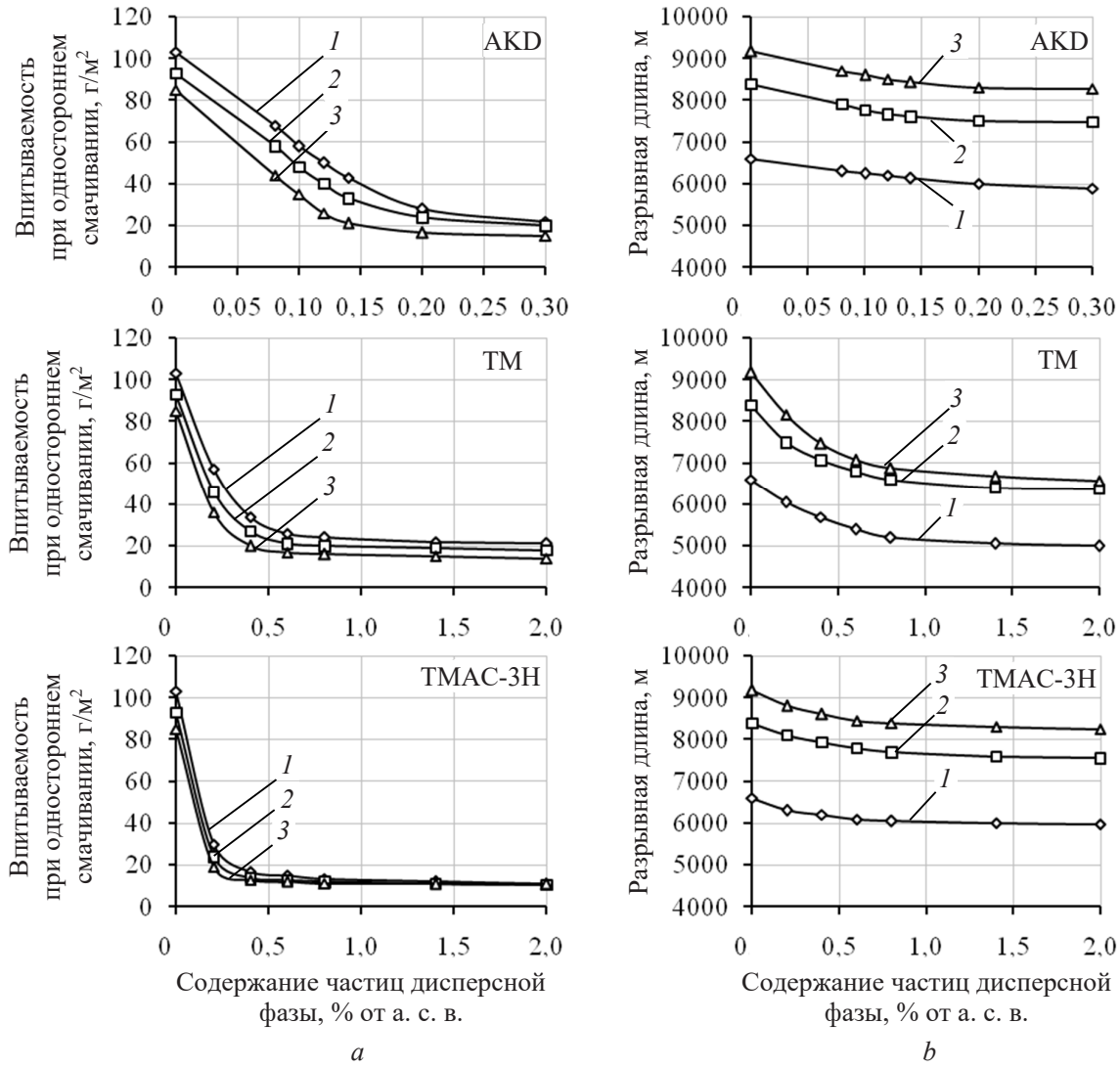


Рис. 3. Впитываемость при одностороннем смачивании (*a*) и разрывная длина (*b*) образцов бумаги, изготовленных из целлюлозной суспензии (целлюлозы 1) со степенью помола 25 °ШР (*1*), 40 °ШР (*2*) и 70 °ШР (*3*) и отличающихся содержанием частиц дисперсной фазы AKD, TM и TMAC-3H

Fig. 3. Absorption at one-sided wetting (*a*) and breaking length (*b*) of paper samples made from cellulose suspension (cellulose 1) with a grinding degree of 25 °SR (*1*), 40 °SR (*2*) and 70 °SR (*3*) and differing in the content of particles of the dispersed phase AKD, TM and TMAS-3N

Использование канифольных эмульсий TM и TMAC-3H с содержанием ЧДФ в проклеенных бумажных массах 2,00 и 0,30 % от а. с. в. соответственно обеспечивает высокую впитываемость при одностороннем смачивании образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных из целлюлозы 1 (рис. 3, *a*) со степенью помола суспензии 25 °ШР (кривая *1*). Повышение степени помола от 25 до 40–70 °ШР (кривые *2* и *3*) сопровождается необходимостью увеличения содержания ЧДФ в бумажных массах, которое для канифольных эмульсий TM и TMAC-3H отличается и составляет 0,40 и 0,20 % от а. с. в. соответственно. Дальнейшее повышение содержания этих ЧДФ эмульсий в бумажных массах не оказывает значительного влияния на показатель впитываемости при одностороннем смачивании, который стабилизируется на уровне 18 г/м^2 для эмульсии TM и 16 г/м^2 для TMAC-3H. Поэтому эффективность гидрофобизирующего действия эмульсии TMAC-3H на волокнистые суспензии, изготовленные из целлюлозы 1, зависит от степени их помола и выше в 2,0–6,6 раза по сравнению с эмульсией TM.

Получено, что прочность образцов бумаги (элементарных слоев картона), содержащих в своей структуре ЧДФ AKD, TM и TMAC-3H, зависит от исследованных факторов и вида применяемых

проклеивающих эмульсий. Эмульсия AKD благодаря образованию прочных гидрофобных β-кетоэфирных связей с гидроксильными группами целлюлозных волокон не оказывает существенного влияния на снижение первоначальной прочности образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных из целлюлозы 1 (рис. 3, *b*), которое составляет 8,1–10,8 % (кривые *1–3*). Значительное ухудшение прочности образцов бумаги (элементарных слоев картона) при использовании эмульсии ТМ (от 18,5 до 24,2 %) можно объяснить, по нашему мнению, образованием на волокнах крупнодисперсных, разновеликих проклеивающих комплексов, размеры которых превышают 4200 нм [14] и достигают 6500 нм, что сопровождается протеканием процесса проклейки в режиме гомокоагуляции.

Эффективность применения модифицированных смоляных кислот в целлюлозных и макулатурных суспензиях повышается при замене эмульсии ТМ на ТМАС-3Н благодаря смещению процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции [14], при котором проклеивающие комплексы являются мелкодисперсными (размеры не превышают 200 нм) и способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон, а также максимально сохранять межволоконные связи. Следствием этого является максимальное сохранение первоначальной прочности образцов бумаги (элементарных слоев картона). Об этом свидетельствует компенсация потери прочности при использовании эмульсии ТМАС-3Н в 4,5–18,5 раза по сравнению с эмульсией ТМ.

Следовательно, результаты исследования, полученные при использовании целлюлозы 1, свидетельствуют о том, что канифольная эмульсия ТМАС-3Н по гидрофобизирующему действию на бумажные массы близка к эмульсии AKD и значительно эффективнее (в 1,8–2,1 раза) эмульсии ТМ. Гидрофобизирующее действие проклеивающих эмульсий на волокнистые суспензии, полученные из целлюлозы 1, повышается при увеличении степени помола от 25 до 70 °ШР. По эффективности исследованные эмульсии располагаются в следующей упорядоченной убывающей последовательности (рис. 3, *a*): AKD (0,15–0,35 % от а. с. в.) ≈ ТМАС-3Н (0,20–0,30 % от а. с. в.) > ТМ (0,40–2,00 % от а. с. в.). Установлено, что по оказываемому снижению первоначальной прочности образцов бумаги (элементарных слоев картона) эмульсии представлены следующей последовательностью (рис. 3, *b*): ТМАС-3Н (1,0–5,3 %) < AKD (8,1–10,8 %) < ТМ (18,5–24,2 %).

Гидрофобизация бумажных масс (рис. 4, *a*), полученных из целлюлозы 2, с использованием эмульсии AKD показала, что с повышением степени помола волокнистой суспензии от 25 до 70 °ШР (кривые *1–3*) регламентируемая гидрофобность бумаги (элементарных слоев картона) достигается при снижении содержания ЧДФ в бумажных массах от 0,50 до 0,15 % от а. с. в., в то время как при применении канифольной эмульсии ТМ от 3,15 до 1,00 % от а. с. в., что больше в 6,3–6,6 раза. Однако замена эмульсии ТМ на ТМАС-3Н позволяет значительно снизить содержание ЧДФ в бумажных массах с 0,60 до 0,35 % от а. с. в., что составляет 2,8–5,2 раза. Полученные результаты подтверждают преимущество эмульсии ТМАС-3Н по сравнению с ТМ. Важно отметить, что при степени помола волокнистой суспензии 25 °ШР (кривая *1*) содержание ЧДФ эмульсий AKD и ТМАС-3Н в бумажных массах сопоставимо и составляет 0,50–0,60 % от а. с. в. Об этом свидетельствует снижение впитываемости при одностороннем смачивании образцов бумаги (элементарных слоев картона) от 21 до 15 г/м^2 уже при сопоставимом содержании ЧДФ (0,80 % от а. с. в.) в бумажных массах (кривые *1–3*), в то время как при использовании эмульсии ТМ – более 2,00 % от а. с. в.

Сохранению первоначальной прочности образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных из целлюлозы 2 (рис. 4, *b*), наиболее эффективно способствует применение эмульсии ТМАС-3Н, которая по сравнению с используемыми эмульсиями AKD и ТМ выше в 1,8–1,9 и 4,2–4,9 раза соответственно.

Следовательно, гидрофобизирующее действие эмульсии ТМАС-3Н на бумажные массы, изготовленные из целлюлозы 2, в 2,8–5,2 раза выше по сравнению с эмульсией ТМ и в 1,2–2,3 раза ниже, чем при использовании эмульсии AKD. По эффективности гидрофобизирующего действия исследованные эмульсии размещаются в следующей упорядоченной убывающей последовательности (рис. 4, *a*): AKD (0,15–0,50 % от а. с. в.) ≈ ТМАС-3Н (0,35–0,60 % от а. с. в.) > ТМ (1,00–3,15 % от а. с. в.). По оказываемому снижению первоначальной прочности на образцы бумаги (элементарные слои картона) проклеивающие эмульсии представлены следующей последовательностью по возрастанию (рис. 4, *b*): ТМАС-3Н (4,0–13,9 %) < AKD (8,4–11,2 %) < ТМ (21,9–26,4 %).

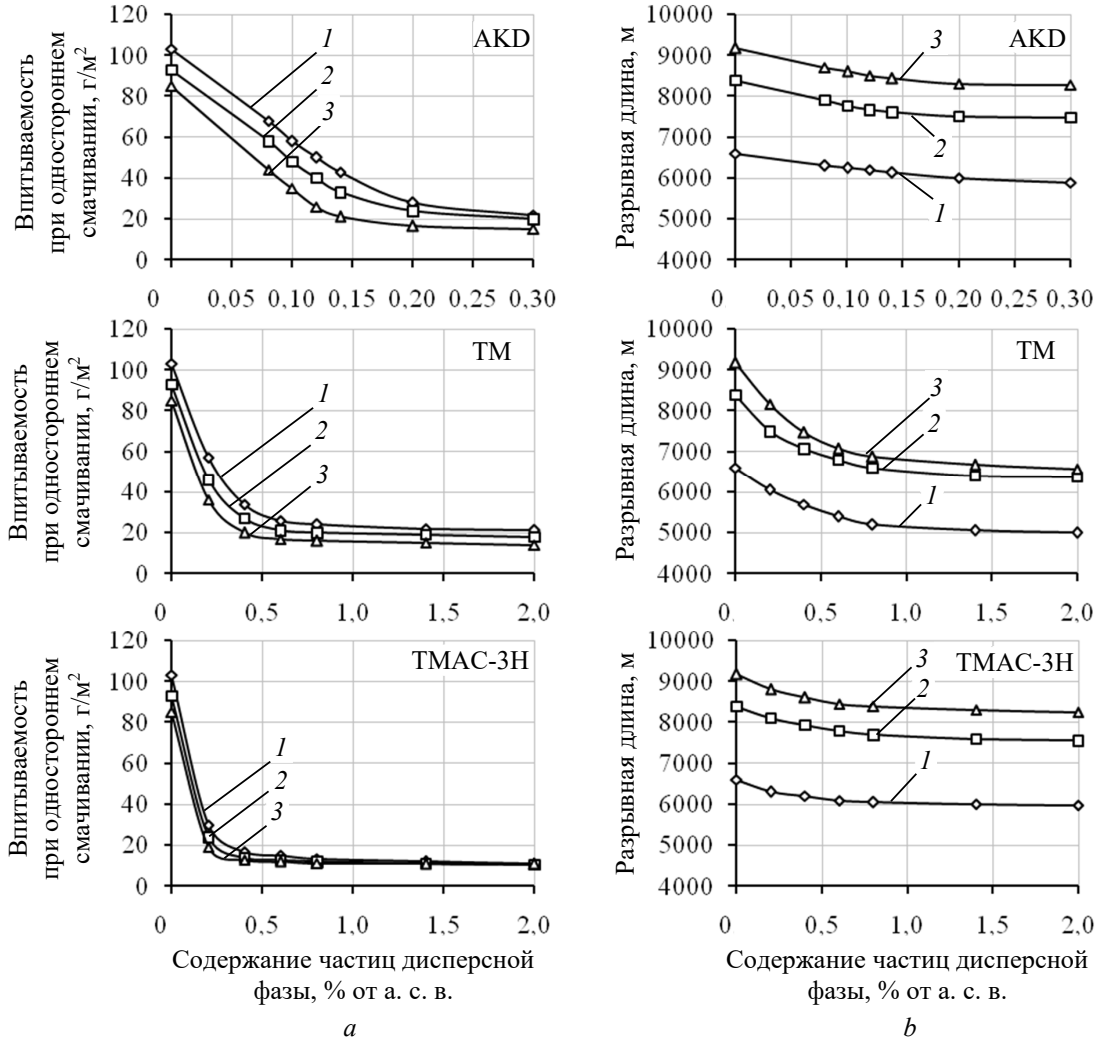


Рис. 4. Впитываемость при одностороннем смачивании (*a*) и разрывная длина (*b*) образцов бумаги, изготовленных из целлюлозной суспензии (целлюлозы 2) со степенью помола 25 °ШР (*1*), 40 °ШР (*2*) и 70 °ШР (*3*) и отличающихся содержанием частиц дисперсной фазы AKD, TM и TMAC-3H

Fig. 4. Absorption at one-sided wetting (*a*) and breaking length (*b*) of paper samples made from cellulose suspension (cellulose 2) with a grinding degree of 25 °SR (*1*), 40 °SR (*2*) and 70 °SR (*3*) and differing in the content of particles of the dispersed phase AKD, TM and TMAS-3N

Применение целлюлозы 3 (рис. 5, *a*) в качестве волокнистого полуфабриката позволило установить, что содержание ЧДФ эмульсии AKD в проклеенных бумажных массах, обеспечивающее высокую гидрофобность образцов бумаги (элементарных слоев картона), сопоставимо с использованием целлюлозы 1 и 2 и с повышением степени помола волокнистой суспензии от 25 до 70 °ШР (кривые *1*–*3*) снижается с 0,45 до 0,12 % от а. с. в. Эффективность гидрофобизирующего действия эмульсии TM по сравнению с AKD значительно ниже, что подтверждается необходимостью повышения содержания ее ЧДФ в бумажных массах в 2,8–7,5 раза, что составляет от 0,90 до 1,30 % от а. с. в. Минимальная впитываемость при одностороннем смачивании (16–18 г/м^2) образцов бумаги (элементарных слоев картона) достигается при содержании ЧДФ эмульсии TM в проклеенной бумажной массе от 1,50 до 2,00 % от а. с. в. Применение эмульсии TMAC-3H по сравнению с TM позволяет снизить необходимое содержание ЧДФ в бумажных массах до 0,50–0,75 % от а. с. в. Это свидетельствует о том, что эффективность гидрофобизирующего действия эмульсии TMAC-3H в 1,73–1,80 раза выше по сравнению с эмульсией TM.

Снижение первоначальной прочности образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных из целлюлозы 3 (рис. 5, *b*), при использовании эмульсий AKD и TMAC-3H является

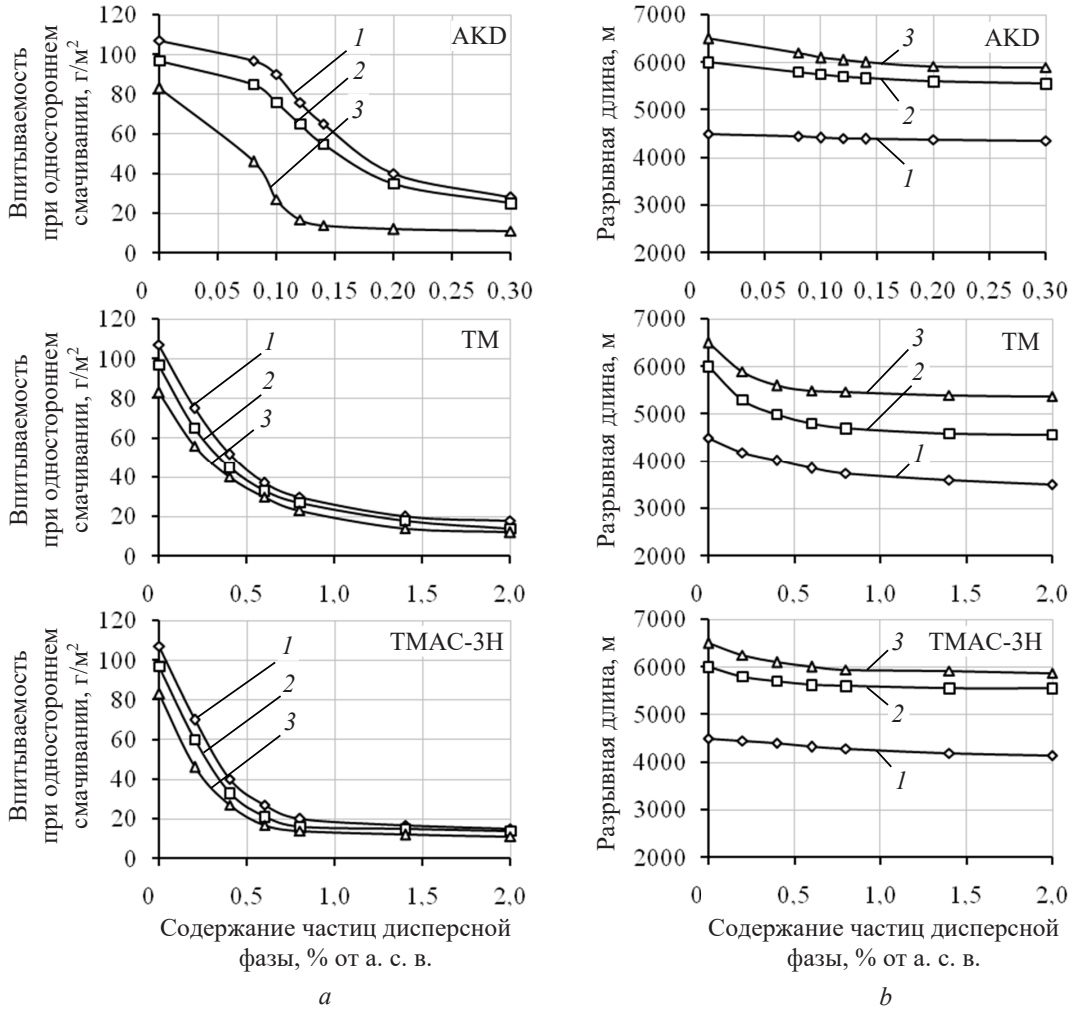


Рис. 5. Впитываемость при одностороннем смачивании (*a*) и разрывная длина (*b*) образцов бумаги, изготовленных из целлюлозной суспензии (целлюлозы 3) со степенью помола 25 °ШР (*1*), 40 °ШР (*2*) и 70 °ШР (*3*) и отличающихся содержанием частиц дисперсной фазы AKD, TM и TMAC-3H

Fig. 5. Absorption at one-sided wetting (*a*) and breaking length (*b*) of paper samples made from cellulose suspension (cellulose 3) with a grinding degree of 25 °SR (*1*), 40 °SR (*2*) and 70 °SR (*3*) and differing in the content of particles of the dispersed phase AKD, TM and TMAS-3N

сопоставимым и варьируется от 4,6 до 6,9 % и от 4,4 до 6,9 % соответственно. Наибольшее влияние на снижение первоначальной образцов бумаги (элементарных слоев картона) оказывает эмульсия TM, которая по сравнению с эмульсией TMAC-3H показала результаты в 2,3–4,5 раза ниже.

Следовательно, по гидрофобизирующему действию оказываемому на бумажные массы, изготовленные из целлюлозы 3, исследуемые эмульсии представлены следующей убывающей последовательностью (рис. 5, *a*): AKD (0,12–0,45 % от а. с. в.) ≈ TMAC-3H (0,50–0,75 % от а. с. в.) > TM (0,90–1,30 % от а. с. в.). По снижению первоначальной прочности образцов бумаги (элементарных слоев картона) эмульсии димеров алкилкетенов и модифицированных смоляных кислот располагаются в следующей возрастающей последовательности (рис. 5, *b*): TMAC-3H (4,4–6,9 %) < AKD (4,6–7,5 %) < TM (16,0–20,0 %).

Особенностью применения эмульсии AKD для гидрофобизации макулатурных масс (рис. 6, *a*) является полная или частичная блокировка гидроксильных групп целлюлозных волокон ранее введенными химическими веществами. Это объясняет более низкое содержание ЧДФ эмульсии AKD в проклеенных макулатурных массах (0,12–0,17 % от а. с. в.) по сравнению с целлюлозными (0,12–0,50 % от а. с. в.).

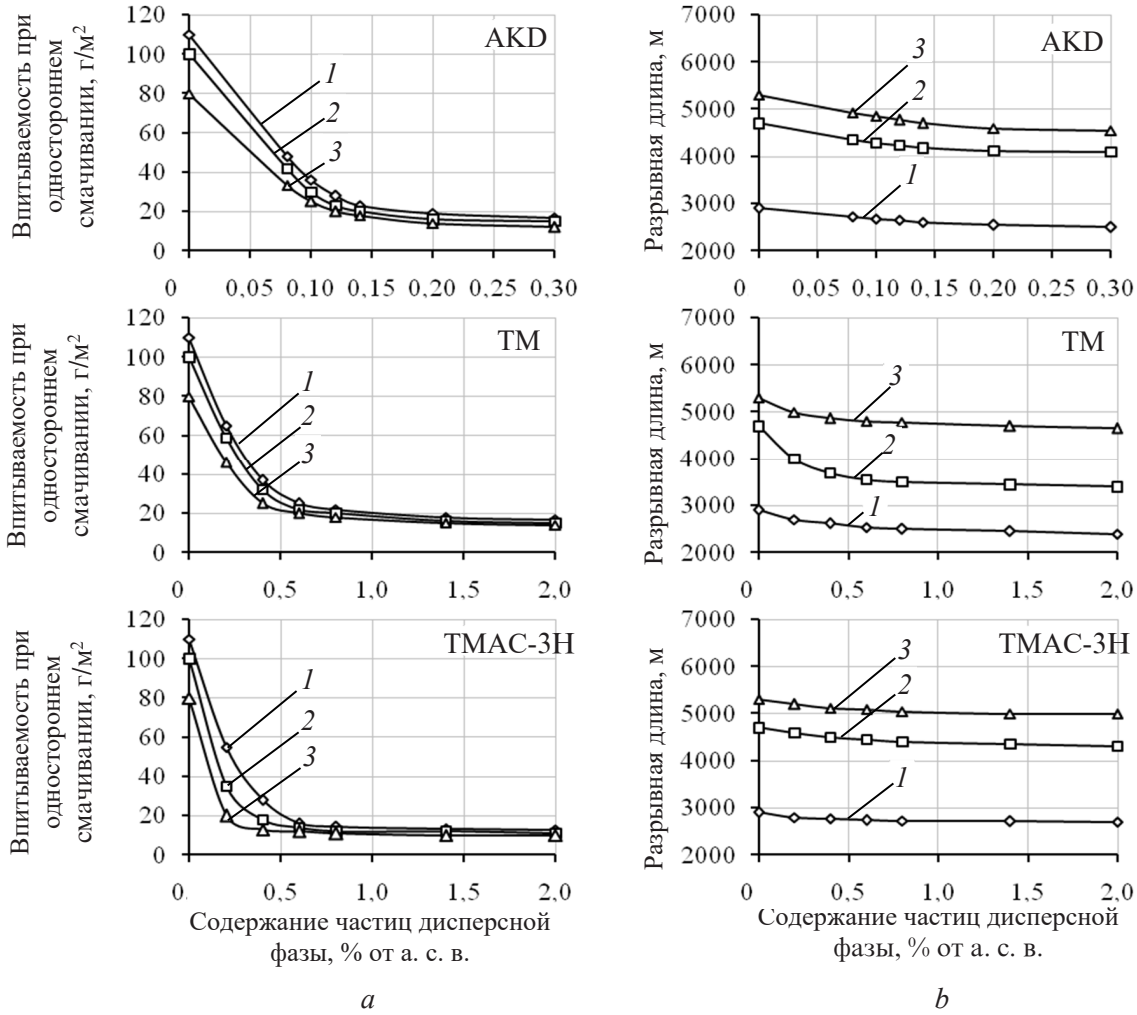


Рис. 6. Впитываемость при одностороннем смачивании (*a*) и разрывная длина (*b*) образцов бумаги, изготовленных из макулатурной суспензии (макулатуры) со степенью помола 25 °ШР (*1*), 40 °ШР (*2*) и 70 °ШР (*3*) и отличающихся содержанием частиц дисперсной фазы AKD, TM и TMAC-3H

Fig. 6. Absorption at one-sided wetting (*a*) and breaking length (*b*) of paper samples made from waste paper suspension (waste paper) with a grinding degree of 25 °SR (*1*), 40 °SR (*2*) and 70 °SR (*3*) and differing in the content of particles of the dispersed phase AKD, TM and TMAS-3N

Установлено, что эффективность гидрофобизирующего действия эмульсий модифицированных смоляных кислот (TM и TMAC-3H) на макулатурные массы сопоставима с их действием на целлюлозные (рис. 3, *a*–5, *a*). Данный факт подтверждает высокую эффективность эмульсии TMAC-3H для гидрофобизации как первичных (целлюлозы), так и вторичных (макулатуры) волокнистых полуфабрикатов. Однако применение эмульсии TMAC-3H по сравнению с TM позволяет снизить содержание ЧДФ в проклеенных бумажных массах в 2,4–2,5 раза. Об этом свидетельствует предпочтительное содержание ЧДФ в бумажных массах, изготовленных из макулатуры, которое составляет, % от а. с. в., 0,50–1,20 и 0,20–0,50 для эмульсий TM и TMAC-3H соответственно.

Снижение первоначальной прочности образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных из макулатурных масс, при использовании эмульсии AKD (рис. 6, *b*) составляет от 10,0 до 11,1 %. Сопоставимые результаты наблюдаются при использовании канифольной эмульсии TM (8,8–14,5 %). Максимально сохранить первоначальную прочность образцов бумаги (элементарных слоев картона) позволяет введение в макулатурные массы эмульсии TMAC-3H, содержащую в своем составе ЧДФ амидов смоляных кислот канифоли. Она эффективнее пре-

пятствует снижению первоначальной прочности по сравнению с эмульсией ТМ в 2,8–4,8 раза и эмульсией AKD в 2,1–5,5 раза.

Следовательно, исследованные эмульсии по убыванию их гидрофобизирующего действия на макулатурные массы располагаются в последовательности (рис. 6, *а*): AKD (0,12–0,17 % от а. с. в.) > ТМАС-3Н (0,20–0,50 % от а. с. в.) > ТМ (0,50–1,20 % от а. с. в.), а по снижению первоночальной прочности образцов бумаги (элементарных слоев картона) в следующей возрастающей последовательности (рис. 6, *b*): ТМАС-3Н (1,8–5,1 %) < AKD (10,0–11,1 %) < ТМ (8,8–14,5 %).

Сопоставительный анализ результатов проведенного исследования (рис. 3–6) позволяет установить особенности применения эмульсий димеров алкилкетенов (AKD) и модифицированных смоляных кислот (ТМ и ТМАС-3Н) в волокнистых суспензиях, которые представлены в табл. 2.

Таблица 2. **Влияние вида волокнистых суспензий на особенности применения проклеивающих эмульсий**

Table 2. **Influence of the type of fibrous suspensions on the features of the use of sizing emulsions**

Вид проклеивающих эмульсий	Содержание частиц дисперсной фазы проклеивающих эмульсий, % от а. с. в.											
	вид волокнистых суспензий											
	целлюлоза 1			целлюлоза 2			целлюлоза 3			макулатура		
	степень помола, °ШР											
	25	40	70	25	40	70	25	40	70	25	40	70
AKD	0,35	0,30	0,15	0,50	0,30	0,15	0,45	0,35	0,12	0,17	0,15	0,12
ТМ	2,00	0,80	0,40	3,15	1,50	1,00	1,30	1,25	0,90	1,20	0,80	0,50
ТМАС-3Н	0,30	0,22	0,20	0,60	0,50	0,35	0,75	0,60	0,50	0,50	0,35	0,20

Установлено, что по убыванию гидрофобизирующей способности на бумажные массы из первичных и вторичных волокнистых полуфабрикатов исследованные эмульсии представлены следующей последовательностью: AKD > ТМАС-3Н > ТМ. При этом эмульсия AKD наиболее эффективна при гидрофобизации первичных полуфабрикатов (целлюлозы), что подтверждается меньшим содержанием ее ЧДФ в проклеенных бумажных массах, изготовленных из макулатуры (табл. 2). Эмульсии модифицированных смоляных кислот (ТМ и ТМАС-3Н) эффективны для гидрофобизации волокнистых суспензий, полученных из первичных (целлюлозы) и вторичных (макулатуры) полуфабрикатов, о чем свидетельствует сопоставимое содержание их ЧДФ в бумажных массах.

Получено, что исследованные эмульсии (AKD, ТМ и ТМАС-3Н) в разной степени снижают первоначальную прочность образцов бумаги (элементарных слоев картона) (табл. 3). Это относится к проклеенным как целлюлозным, так и макулатурным волокнистым суспензиям. По способности максимально сохранять первоначальную прочность наиболее эффективной является эмульсия ТМАС-3Н (целлюлоза 1 > макулатура > целлюлоза 3 > целлюлоза 2). Эмульсия AKD уступает эмульсии ТМАС-3Н, поскольку ее присутствие в проклеенных бумажных массах в большей степени снижает первоначальную прочность (целлюлоза 3 > целлюлоза 1 > целлюлоза 2 > макулатура). Особенностью применения эмульсии ТМ является то, что сформированные крупнодисперсные проклеивающие комплексы снижают вероятность образования межволоконных связей; это относится к первичным (целлюлозы) и вторичным (макулатуры) волокнистым полуфабрикатам, использование которых вызывает снижение прочности образцов бумаги (элементарных слоев картона).

Применение канифольной эмульсии ТМАС-3Н по сравнению с синтетической AKD имеет два основных преимущества, которые позволяют повысить энергоэффективность процесса получения высококачественных видов бумаги и картона. Отмеченный положительный эффект объясняется двумя причинами: во-первых, снижением энергозатрат на стадии размола волокнистых суспензий, что обусловлено меньшей зависимостью гидрофобизирующего действия эмульсии ТМАС-3Н от количества активных гидроксильных групп целлюлозных волокон и, во-вторых, понижением температуры на стадии термообработки с 130–135 до 110–120 °С.

Таблица 3. **Влияние вида проклеивающей эмульсии на снижение первоначальной прочности образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных из целлюлозных и макулатурных суспензий**

Table 3. **Influence of the type of sizing emulsion on the decrease in the initial strength of paper samples (elementary layers of cardboard) made from cellulose and waste paper suspensions**

Вид проклеивающих эмульсий	Снижение первоначальной прочности, %											
	вид волокнистых суспензий											
	целлюлоза 1			целлюлоза 2			целлюлоза 3			макулатура		
	Степень помола, °ШР											
	25	40	70	25	40	70	25	40	70	25	40	70
AKD	10,8	10,5	8,1	11,2	10,8	8,4	4,6	7,5	6,9	11,1	11,0	10,0
ТМ	24,2	21,4	18,5	26,4	22,5	21,9	20,0	23,0	16,0	14,5	25,5	8,8
ТМАС-3Н	5,3	3,5	1,0	13,9	6,2	4,0	4,4	6,3	6,9	5,1	4,2	1,8

Выводы. Установлено, что гидрофобность клееных видов бумаги и картона, обладающих высокой впитываемостью при одностороннем смачивании (не более 21 г/м^2) при максимальном сохранении их первоначальной прочности, существенно зависит от вида волокнистого полуфабриката (исследовали целлюлозу сульфатную небеленую хвойную (целлюлозу 1), целлюлозу сульфатную беленую хвойную (целлюлозу 2), целлюлозу сульфатную беленую из лиственных пород древесины (целлюлозу 3) и макулатуру), степени помола волокнистой суспензии (25–70 ° ШР), вида проклеивающей эмульсии (AKD, ТМ и ТМАС-3Н) и содержания частиц ее дисперсной фазы в бумажных массах (от 0,08 до 2,00 % от а. с. в.).

Эффективность применения эмульсий димеров алкилкетенов (AKD) повышается при замене макулатурных суспензий на целлюлозные, поскольку достигаемый эффект гидрофобизации зависит от количества образованных β-кетоэфиров на стадии термообработки бумаги и картона при температуре 130–135 °С. Этому способствует повышение степени помола волокнистых суспензий от 25 до 70 °ШР, в результате чего увеличивается количество отрицательно заряженных центров (гидроксильных групп) на поверхности волокон, что позволяет уменьшить необходимое содержание эмульсии AKD в целлюлозных суспензиях с 0,30 до 0,15 % от а. с. в., макулатурных – от 0,12 до 0,17 % от а. с. в.

Эффективность применения эмульсий смоляных кислот канифоли, модифицированных моноэтилцеллозольвмалеинатом (ТМ) и моноэтаноламином (ТМАС-3Н), основана на дополнительном использовании электролита (сульфата алюминия), что способствует сначала образованию положительно заряженных проклеивающих комплексов, а затем электростатическому взаимодействию их с поверхностью целлюлозных (отрицательно заряженных) и макулатурных (электронейтральных) волокон. Установлено, что предпочтительное содержание эмульсии ТМ в бумажных массах существенно зависит от вида волокнистого полуфабриката и составляет, % от а. с. в.: 0,50–1,20 для макулатуры, 0,40–2,00 для целлюлозы 1, 0,90–1,30 для целлюлозы 3 и 1,20–2,00 для целлюлозы 2. Процесс гидрофобизации бумаги и картона сопровождается снижением их первоначальной прочности на 8,8–25,5 % для макулатуры, 16,0–23,0 % для целлюлозы 3, 18,5–24,2 % для целлюлозы 1 и 21,9–26,4 % для целлюлозы 2. Особенностью канифольной эмульсии ТМАС-3Н является наличие в ее составе частиц дисперсной фазы, полученных на основе амидов смоляных кислот канифоли. Это позволяет использовать ее для гидрофобизации волокнистых суспензий, изготовленных из первичных (целлюлозы) и вторичных (макулатуры) полуфабрикатов. Замена канифольной эмульсии ТМ на ТМАС-3Н позволяет сократить расход проклеивающего вещества в 1,8–6,6 раза и минимизировать снижение первоначальной прочности бумаги и картона от 13,9 до 1,0 %. Предпочтительное содержание эмульсии ТМАС-3Н (% от а. с. в.) в бумажных массах зависит от вида волокнистого полуфабриката и составляет: 0,20–0,30 для целлюлозы 1, 0,20–0,50 для макулатуры, 0,36–0,60 для целлюлозы 2 и 0,50–0,75 для целлюлозы 3.

Таким образом, эффективность применения проклеивающих эмульсий димеров алкилкетенов (AKD) и модифицированных смоляных кислот (ТМ и ТМАС-3Н) оценивается предпочтительным содержанием их в бумажных массах при одновременном максимальном сохранении первоначальной прочности бумаги и картона. По гидрофобизирующему действию на бумагу и картон проклеи-

вающие эмульсии располагаются в следующей убывающей последовательности: AKD (0,12–0,30 % от а. с. в.) > ТМАС-3Н (0,20–0,75 % от а. с. в.) > ТМ (0,40–2,00 % от а. с. в.). При этом их применение в волокнистых суспензиях (целлюлозных и макулатурных) при указанных содержаниях в бумажных массах сопровождается допустимым снижением потери первоначальной прочности бумаги и картона.

Список использованных источников

1. Bildik, A. E. A Perspective on various alkyl ketene dimer (AKD) application areas / A. E. Bildik // Journal of the Faculty of Forestry Istanbul University. – 2017. – Vol. 67, N 1. – P. 103–108. http://doi.org/10.17099/jffiu.74987

2. Bildik, A. E. Alkyl Ketene Dimer (AKD) sizing of paper under simplified treatment conditions / A. E. Bildik, M. A. Hubbe, K. B. Gurboy // Tappi Journal. – 2016. – Vol. 15, N 8. – P. 545–552.

3. Hundhausen, U. Use of Alkyl Ketene Dimer (AKD) for surface modification / U. Hundhausen, H. Militz, C. Mai // European Journal of Wood and Wood Products. – 2009. – N 67. – P. 37–45. https://doi.org/10.1007/s00107-008-0275-z

4. Hutton, B. Sizing Effects via AKD Vaporisation / B. Hutton, W. Shen // Appita: Technology, Innovation, Manufacturing, Environment. – 2005. – Vol. 58, N 5. – P. 367–373.

5. Chernaya, N. V. Reduction energy consumption of paper and cardboard machines in production of glued paper and cardboard / N. V. Chernaya, V. L. Fleisher, N. I. Bogdanovich // Изв. вузов. Лесной журн. – 2019. – № 5. – С. 188–193.

6. Lindstrom, T. On the mechanism of sizing with alkylketene dimers. Part 1. Studies on the amount of alkylketene dimer required for sizing different pulps / T. Lindstrom, G. Soderberg // Nordic Pulp Paper Research Journal. – 1986. – Vol. 1, N 1. – P. 26–33.

7. Seo, W.S. Possibility of hydrogen bonding between AKD and cellulose molecules during AKD sizing / W. S. Seo, N. S. Cho, S. Ohga // Journal of the Faculty of Agriculture Kyushu University. – 2008. – Vol. 53, N 2. – P. 405–410.

8. Hagiopol, C. Chemistry of modern papermaking / C. Hagiopol, J. W. Johnston. – Boca Raton, CRC Press, 2012 – 431 p. https://doi.org/10.1201/b11011

9. Hubbe, M. Paper's resistance to wetting – a review of internal sizing chemicals and their effects / M. Hubbe // BioResources. – 2006. – N 2 (1). – P. 106–145. https://doi.org/10.15376/biores.2.1.106-145

10. Bildik, A. E. Neutral/alkaline sizing of paper with fortified, saponified wood rosin premixed with alum and retained using cationic polymer / A. E. Bildik, M. A. Hubbe, M. E. Gule // Appita Journal. – 2019. – Vol. 72, N 1. – P. 39–49.

11. Nitzman, A. F. Sizing variations of dispersed rosin sizes with fortification, hardness, pH, and temperature / A. F. Nitzman, A. T. Royappa // Tappi Journal. – 2003. – Vol. 2, N 4. – P. 8–11.

12. Holik, H. Handbook of paper and board / H. Holik. – Wiley-VCH, 2013. – 528 p. https://doi.org/10.1002/3527608257

13. Lauzon, R. V. New cationic dispersed rosin size – Field trials and successes / R. V. Lauzon // Proc. TAPPI Engineering and Papermakers Conference. – TAPPI Press, Atlanta, 1997. – P. 819–836.

14. Chernaya, N. V. The creation and implementation of the resource-conserving technology of paper and paperboard sizing with hydrodispersions of modified rosin in the mode of heteroadagulation of peptized particles / N. V. Chernaya, V. L. Fleisher, N. V. Zholnerovich // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. прикладная экология. Урбанистика. – 2017. – Т. 2, N 2. – P. 87–101.

15. Опытно-промышленное производство высокосмоляного клея с улучшенными проклеивающими свойствами / В. Л. Флейшер [и др.] // Материалы, технологии, инструменты. – 2005. – Т. 10, № 4. С. 59–62.

16. Повышение качества бумаги из макулатуры химическими функциональными веществами / А. А. Остапенко [и др.] // Химия растительного сырья. – 2012. – № 1. – С. 187–190.

17. Мишурина, О. А. Способы гидрофобизации и упрочнения композиционных целлюлозных материалов из вторичного сырья / О. А. Мишурина, О. А. Ершова // Междунар. журн. прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 10. – С. 363–366.

18. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – Изд. 3-е, переработ. – М.: Лесн. пром-сть, 2006. – 696 с.

References

1. Bildik A. E. A Perspective on various alkyl ketene dimer (AKD) application areas. *Journal of the Faculty of Forestry Istanbul University*, 2017, vol. 67, no. 1, pp. 103–108. http://doi.org/10.17099/jffiu.74987

2. Bildik A.E., Hubbe M.A., Gurboy K.B. Alkyl Ketene Dimer (AKD) sizing of paper under simplified treatment conditions. *Tappi Journal*, 2016, vol. 15, no. 8, pp. 545–552.

3. Hundhausen U., Militz H., Mai C. Use of Alkyl Ketene Dimer (AKD) for surface modification. *European Journal of Wood and Wood Products*, 2009, vol. 67, pp. 37–45. https://doi.org/10.1007/s00107-008-0275-z

4. Hutton B., Shen W. Sizing Effects via AKD Vaporisation. *Appita Technology, Innovation, Manufacturing, Environment*, 2005, vol. 58, no. 5, pp. 367–373.

5. Chernaya N.V., Fleisher V. L., Bogdanovich N. I. Reduction energy consumption of paper and cardboard machines in production of glued paper and cardboard. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Lesnoy zhurnal = Lesnoy Zhurnal (Russian Forestry Journal),* 2019, no. 5, pp. 188–193.

6. Lindstrom T., Soderberg G. On the mechanism of sizing with alkylketene dimers. Part 1. Studies on the amount of alkylketene dimer required for sizing different pulps. *Nordic Pulp Paper Research Journal*. 1986, vol. 1, no. 1, pp. 26–33.

7. Seo W. S., Cho N. S., Ohga S. Possibility of hydrogen bonding between AKD and cellulose molecules during AKD sizing. *Journal of the Faculty of Agriculture Kyushu University*. 2008, vol. 53, no. 2, pp. 405–410.

8. Hagiopol C., Johnston J. W. *Chemistry of modern papermaking*. Boca Raton, CRC Press, 2012. 431 p. https://doi.org/10.1201/b11011

9. Hubbe M. Paper's resistance to wetting – a review of internal sizing chemicals and their effects. *BioResources*. 2006, no. 2 (1), pp. 106–145. https://doi.org/10.15376/biores.2.1.106-145

10. Bildik, A.E. Hubbe M.A., Gule M.E. Neutral/alkaline sizing of paper with fortified, saponified wood rosin premixed with alum and retained using cationic polymer. *Appita Journal*. 2019, vol. 72, no. 1, pp. 39–49.

11. Nitzman A.F. Royappa A.T. Sizing variations of dispersed rosin sizes with fortification, hardness, pH, and temperature. *Tappi Journal*. 2003, vol. 2, no. 4, pp. 8–11.

12. Holik H. *Handbook of paper and board*. Wiley-VCH, 2013. 528 p. https://doi.org/10.1002/3527608257

13. Lauzon R. V. New cationic dispersed rosin size – field trials and successes. *Proc. TAPPI Engineering and Papermakers Conference*. TAPPI Press, Atlanta, 1997, pp. 819–836.

14. Chernaya N. V. Fleisher V. L., Zholnerovich N. V. The creation and implementation of the resource-conserving technology of paper and paperboard sizing with hydrodispersions of modified rosin in the mode of heteroadagulation of peptized particles. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. prikladnaya ekologiya. Urbanistika = Bulletin of the Perm National Research Polytechnic University. Applied ecology. Urbanistics*, 2017, vol. 2, no. 2, pp. 87–101.

15. Fleisher V. L., Lamotkun A. I., Chernyshova T. V., Chernaya N. V., Bondarenko Zh. V. The Experimental-Industrial Production Of Highly Resinous Glue With The Improved Sizing Characteristics. *Materialy, tekhnologii, instrumenty* [Materials, technologies, tools], 2005, vol. 10, no. 4, pp. 59–62 (in Russian).

16. Ostapenko A. A., Moroz V. N., Barbash V. A., Kozhevnikov S. Yu., Dubovyy V. K., Koverninskiy I. N. Improving the quality of paper from waste paper with chemical functional substances. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya = Chemistry of plant raw materials*, 2012, no. 1, pp. 187–190 (in Russian).

17. Mishurina O. A., Ershova O. A. Methods of hydrophobization and hardening of composite cellulose materials from secondary raw materials. *Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy = International Journal of Applied and Fundamental Research*, 2016, no. 10, pp. 363–366 (in Russian).

18. Ivanov S. N. *Paper technology*. Moscow, Lesnaya promyshlennost Publ., 2006. 696 p. (in Russian).

Информация об авторах

Флейшер Вячеслав Леонидович – канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13 а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: v_fleisher@list.ru

Черная Наталья Викторовна – д-р. техн. наук, профессор. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13 а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: chornaya@belstu.by

Шашок Жанна Станиславовна – д-р. техн. наук, доцент. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13 а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shashok@belstu.by

Information about the authors

Fleisher Viachaslau L. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor. Head of Department. Belarusian State Technological University (13 a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_fleisher@list.ru

Chornaya Nataliya V. – D. Sc. (Engineering), Professor. Belarusian State Technological University (13 a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chornaya@belstu.by

Shashok Zhanna S. – D. Sc. (Engineering), Associate Professor. Belarusian State Technological University (13 a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashok@belstu.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 549.767.19: 661.152
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-251-256

Поступила в редакцию 05.04.2022
Received 05.04.2022

Н. И. Позняк, В. В. Шевчук, Е. О. Осипова

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

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РЕАГЕНТНОГО РЕЖИМА ОБОГАЩЕНИЯ ПОЛИГАЛИТОВЫХ РУД ФЛОТАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Аннотация. Исследовано влияние пенообразователей различной химической природы (амиловый спирт, гликолевый эфир, сосновое масло) на флотацию галита из полигалитовых руд используя алкилморфолин в качестве собирателя. Установлено, что совместное введение как амилового спирта, так и гликолевого эфира с алкилморфолином в процесс флотации хлорида натрия позволяет достичь высоких технологических показателей и снизить расход дорогостоящего алкилморфолина в 2 раза. Установлено, что применение соснового масла в качестве пенообразователя в смеси с алкилморфолином позволяет снизить расход собирателя в 2,2 раза.

Ключевые слова: обогащение, флотация, полигалит, галит

Для цитирования. Позняк, Н. И. Совершенствование реагентного режима обогащения полигалитовых руд флотационным методом / Н. И. Позняк, В. В. Шевчук, Е. О. Осипова // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 2. – С. 251–256. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-251-256

N. I. Pozniak, V. V. Shevchuk, E. O. Osipova

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

IMPROVEMENT OF THE REAGENT REGIME FOR THE FLOTATION ENRICHMENT OF POLYHALITE ORES

Abstract. The effect of foaming agents of different chemical nature (amyl alcohol, glycolic ether, pine oil) on the flotation of halite from polyhalite ores using alkylmorpholine as a collector was investigated. It was established that the combined adding of amyl alcohol with alkylmorpholine and glycolic ether with alkylmorpholine in the process of sodium chloride flotation allows achieving high technological performance and reduces the consumption of expensive alkylmorpholine by 2 times. The use of pine oil as a foaming agent in a mixture with alkylmorpholine has been established to reduce the collector consumption by 2.2 times.

Keywords: enrichment, flotation, polyhalite, halite

For citation. Pozniak N. I., Shevchuk V. V., Osipova E. O. Improvement of the reagent regime for the flotation enrichment of polyhalite ores. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2022, vol. 58, no. 2, pp. 251–256 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-251-256

Введение. Полигалитовые руды являются сырьем для получения бесхлорных минеральных удобрений, а также для синтеза сульфата калия, магния и калимагнезии.

Ранее проведенными исследованиями показано [1], что полигалит-галитовая руда хорошо обогащается методом пенной флотации при повышенном расходе собирателя алкилморфолина. Алкилморфолин Armoflote 619 является дорогостоящим реагентом, поэтому необходимым является подбор собирательной композиции реагентов, позволяющий значительно сократить расходы применяемого собирателя в процессе извлечения галита в пенный продукт.

Для регулирования расхода основного собирателя в практике обогащения руд флотационным методом используют реагенты различной химической природы, обладающие большой флотационной активностью и хорошо растворимые в солевых средах [2]. Важным этапом переработки руд является подавление нерастворимых солей реагентом-депрессором. Так как полигалит относится к числу труднорастворимых минералов, целесообразно провести исследования флотациии с применением реагента-депрессора. Использование депрессоров обеспечивает условие селективного закрепления собирателя на флотируемом минерале [3].

© Позняк Н. И., Шевчук В. В., Осипова Е. О., 2022

Для повышения дисперсности мицеллярно-коллоидных структур собирателя в солевом растворе применяют пенообразователи [4, 5]. Основное назначение пенообразователей заключается в том, что они снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз газ–жидкость, создают во флотационной системе пену необходимой устойчивости и крупности, способствуют сохранению воздушных пузырьков в дисперсном состоянии, а также снижают скорость высаливания собирателя. Самыми распространенными пенообразователями являются спирты, так как обладают определенной растворимостью в воде, хорошо распределяются в водном и солевом растворах и достаточно эффективно проявляют свои поверхностно-активные свойства. В качестве пенообразователей на обогатительных фабриках по переработке минеральных руд используют сосновое масло и гликолевый эфир [6].

Установлено [7], что алкилморфолин обладает устойчивостью в солевых растворах, поэтому применение вспенивателей целесообразно для воздействия на коллоидное состояние раствора Armoflote 619 с целью улучшения его закрепления на минеральных частицах.

Цель работы – исследовать процесс флотации хлорида натрия с применением реагентов-депрессоров и комбинаций алкилморфолина с пенообразователями, такими как сосновое масло, гликолевый эфир и амиловый спирт; изучить влияние расхода пенообразователя и алкилморфолина на показатели флотации галита из полигалитовой руды.

Материалы и методы исследования. В качестве объекта исследования использовали полигалитовую руду состава: полигалит – 80,41 %, галит – 19,19 %, не растворимый в воде остаток – 0,4 %.

Исследования флотационного обогащения полигалитовой руды проводили во флотационной машине механического типа «Механобр» с объемом камеры 150 см^3. Полигалитовую руду измельчали до фракции -0,5 мм. Соотношение Т : Ж составляло 1 : 3. В качестве флотационного маточника использовали насыщенный по хлористому магнию рассол с плотностью 1290 кг/м^3 и pH 3–4. В качестве собирателя использовали 2 %-ный водный раствор солянокислой соли алкилморфолина. Оптимальное время флотации 5 мин.

Для продуктов флотационного обогащения проводили химический анализ на ионы натрия и калия пламенно-фотометрическим методом по ГОСТ Р 54730-2011, на ионы магния и кальция – ГОСТ Р 54352-2011, на хлор-ионы – ГОСТ 33769-2016 и сульфат-ионы – ГОСТ Р 54353-2011.

Результаты и их обсуждение. Согласно ранее проведенным исследованиям [1], флотационное обогащение полигалитовой руды возможно при высоком расходе собирателя. Так, при расходе алкилморфолина 1400 г/т в пенный продукт извлекается 83,36 % хлорида натрия, при расходе 1600 г/т – 95,41 % хлорида натрия, при этом обогащенный полигалитовый продукт содержит 96,00 и 98,82 % полигалита соответственно (рис. 1, 2).

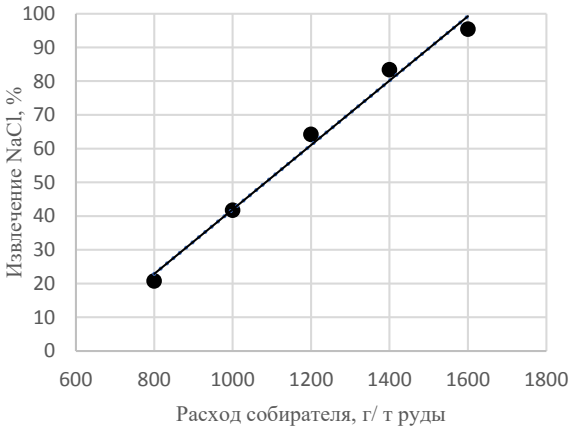


Рис. 1. Влияние расхода собирателя алкилморфолина на извлечение хлорида натрия в пенный продукт при флотационном обогащении полигалитовой руды

Fig. 1. Effect of alkylmorpholine collector consumption on the recovery of sodium chloride into the foam product during flotation enrichment of polyhalite ore

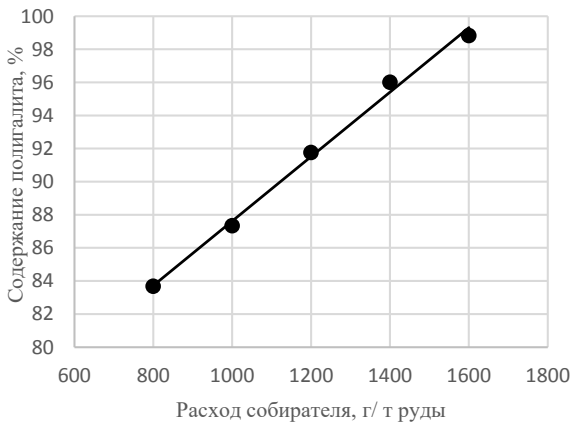


Рис. 2. Влияние расхода собирателя алкилморфолина на содержание полигалита в обогащенном продукте при флотационном обогащении полигалитовой руды

Fig. 2. Effect of alkylmorpholine collector consumption on polyhalite content in the enriched product during flotation enrichment of polyhalite ore

При флотации калийных руд, содержащих нерастворимый остаток (н. о.) в виде глинисто-карбонатных примесей, используют реагенты-депрессоры для снижения активной адсорбции поверхностно-активных веществ на н. о. Применение депрессоров, таких как крахмал, КМЦ, полиакрилаты и др. для снижения расходов алкилморфолина не дало положительных результатов ввиду слабой адсорбции этих соединений на поверхности полигалита и стабилизации дисперсии водонерастворимого остатка в обогащенном камерном продукте, что нежелательно для его дальнейшей переработки.

С целью снижения расхода основного собирателя было изучено влияние амилового спирта на эффективность действия алкилморфолина при флотации хлорида натрия в пенный продукт. Амиловый спирт является бесцветной жидкостью с неприятным запахом, хорошо растворим в воде. Для исследований была приготовлена смесь водного раствора солянокислого алкилморфолина с амиловым спиртом при их массовом соотношении 1 : 1. Амиловый спирт хорошо растворяется в водном растворе алкилморфолина, образуя прозрачную однородную эмульсию. В табл. 1 представлены результаты исследований влияния амилового спирта на эффективность действия алкилморфолина Armoflote 619 при галитовой флотации полигалитовой руды.

Исследования показали, что повышение расхода смеси алкилморфолина с амиловым спиртом от 400 до 1000 г/т руды по каждому из компонентов позволяет извлечь в пенный продукт до 97,66 % хлорида натрия. Содержание его в камерном продукте при этом минимально и составляет 0,63 %. Однако можно отметить, что применение амилового спирта при этом массовом соотношении приводит к увеличению потерь полигалита с пенным продуктом до 11,21 % против 4,82 %, полученных при флотации одним алкилморфолином.

Таким образом, применение амилового спирта в качестве вспенивателя позволяет сократить расход применяемого собирателя хлорида натрия в 2 раза, однако по эффективности их суммарный расход равен расходу одного алкилморфолина в наиболее эффективном составе. Основным недостатком применения амилового спирта является его специфический запах.

Исследована возможность использования в качестве вспенивателя гликолевого эфира $C_{12,}$ который добавляли непосредственно в водный раствор солянокислого алкилморфолина при их массовом соотношении 1 : 1. Гликолевый эфир C_{12} технический – прозрачная жидкость с желтым оттенком, без механических примесей с характерным запахом. Представляет собой смесь продуктов моноэфирной конденсации изомасляного альдегида. Основным компонентом является 2,2,4-триметил-3-пентанол-1-изобутират ($C_{12}H_{24}O_3$). Гликолевый эфир C_{12} хорошо диспергируется в растворе алкилморфолина, образуя мутную, вязкую эмульсию, которая при температуре 50 °С становится полупрозрачной. Эмульсия устойчива во времени. Влияние гликолевого эфира C_{12} на флотацию хлорида натрия из полигалитовой руды представлено в табл. 2.

Таблица 1. **Влияние амилового спирта на флотацию хлорида натрия из полигалитовой руды (содержание NaCl –19,19 %, полигалита – 80,41 %, н.о. – 0,4 %)**

Table 1. **Effect of amyl alcohol on the flotation of sodium chloride from polyhalite ore (NaCl – 19.19 %, polyhalite – 80.41 %, n. o. (non-solluble precipitate) – 0.4 %)**

Расход реагентов, г/т руды		Продукт	Технологические показатели флотации, %				
Armoflote 619	Амиловый спирт		выход	NaCl		полигалит	
				содержание	извлечение	содержание	извлечение
1600	–	пенн	22,55	81,18	95,41	17,18	4,82
		кам	77,45	1,14	4,59	98,82	95,18
400	400	пенн	10,81	76,78	43,25	21,72	2,92
		кам	89,19	12,21	56,75	87,52	97,08
600	600	пенн	16,75	73,07	63,78	25,34	5,28
		кам	83,25	8,35	36,22	91,49	94,72
800	800	пенн	25,71	69,15	92,64	29,43	9,41
		кам	74,29	1,90	7,36	98,05	90,59
1000	1000	пенн	28,12	66,64	97,66	32,05	11,21
		кам	71,88	0,63	2,34	99,33	88,79

Примечание. пенн – пенный, кам – камерный.

Таблица 2. **Влияние гликолевого эфира C_{12} на флотацию хлорида натрия из полигалитовой руды (содержание NaCl (галита) – 19,19 %, полигалита – 80,41 %, н.о. – 0,4 %)**

Table 2. **Effect of glycolic ether on the flotation of sodium chloride from polyhalite ore (NaCl – 19.19 %, polyhalite – 80.41 %, n. o. – 0.4 %)**

Расход реагентов, г/т руды		Продукт	Технологические показатели флотации, %				
Armoflote 619	Гликолевый эфир C_{12}		выход	NaCl		полигалит	
				содержание	извлечение	содержание	извлечение
1600	–	пенн	22,55	81,18	95,41	17,18	4,82
		кам	77,45	1,14	4,59	98,82	95,18
400	400	пенн	8,45	86,57	38,12	11,72	1,23
		кам	91,55	12,98	61,88	86,75	98,77
600	600	пенн	16,78	78,96	69,04	19,16	4,00
		кам	83,22	7,14	30,96	92,76	96,00
800	800	пенн	23,23	76,23	92,29	23,71	6,85
		кам	76,77	1,93	7,71	98,07	93,15
1000	1000	пенн	25,75	73,31	98,37	26,26	8,09
		кам	74,25	0,42	1,63	99,54	91,91

Примечание. пенн – пенный, кам – камерный.

Таблица 3. **Влияние соснового масла на флотацию хлорида натрия из полигалитовой руды (содержание NaCl – 19,19 %, полигалита – 80,41 %, н.о. – 0,4 %)**

Table 3. **The effect of pine oil on the flotation of sodium chloride from polyhalite ore (NaCl – 19.19%, polyhalite – 80.41%, n.o. – 0.4%)**

Расход реагентов, г/т руды		Продукт	Технологические показатели флотации, %				
Armoflote 619	Сосновое масло		выход	NaCl		полигалит	
				содержание	извлечение	содержание	извлечение
1600	–	пенн	22,55	81,18	95,41	17,18	4,82
		кам	77,45	1,14	4,59	98,82	95,18
300	150	пенн	10,23	80,17	42,74	19,16	2,44
		кам	89,77	12,24	57,26	87,39	97,56
400	200	пенн	14,94	78,65	61,23	19,75	3,67
		кам	85,06	8,75	38,77	91,07	96,33
500	250	пенн	16,87	80,39	70,67	17,92	3,76
		кам	83,13	6,77	29,33	93,09	96,24
600	300	пенн	21,20	77,45	85,57	22,16	5,84
		кам	78,80	3,52	14,43	96,08	94,16
700	350	пенн	24,96	70,23	91,35	28,29	8,78
		кам	75,04	2,21	8,65	97,75	91,22

Примечание. пенн – пенный, кам – камерный.

Из табл. 2 следует, что с увеличением расхода каждого из компонентов эмульсии от 400 до 1000 г/т руды извлечение хлорида натрия в пенный продукт повышается от 38,12 до 98,37 %. При максимальном извлечении галита в пенный продукт в обогащенном камерном продукте его остается 1,63 %, что соответствует содержанию 0,42 %. Потери полигалита с пенным продуктом при этом составляют 8,09 %. Если сравнивать их с потерями этого минерала при флотации с применением в качестве вспенивателя амилового спирта при таком же расходе, то они на 3,12 % меньше, что указывает на большую эффективность используемого вспенивателя. В то же время потери полигалита на 3,27 % выше, чем при индивидуальном использовании алкилморфолина.

Таким образом, введение гликолевого эфира C_{12} в виде эмульсии с алкилморфолином в процесс флотации хлорида натрия позволяет достичь высоких технологических показателей и снизить расход дорогостоящего алкилморфолина в 2 раза.

Исследовали также влияние соснового масла в качестве пенообразователя на эффективность собирателя галита алкилморфолина Armoflote 619. Сосновое масло представляет собой прозрачную жидкость от светло-желтого до темно-желтого цвета со свежим, слегка землистым ароматом скипидара. Масло сосны состоит из монотерпеновых углеводородов, из которых 60–65 % составляют терпинеол. Присутствует в составе соснового масла также дипентен, бетапинен, борнеол и другие соединения.

Сосновое масло также, как и вышеуказанные пенообразователи, вводили в процесс флотации в виде эмульсии с собирателем при их массовом соотношении 0,5 : 1 соответственно. Результаты флотации представлены в табл. 3.

Применение эмульсии алкилморфолина с сосновым маслом позволяет достичь извлечения хлорида натрия в пенный продукт 91,35 % при расходах алкилморфолина 700 г/т руды и соснового масла 350 г/т руды. В обогащенном камерном продукте остается 2,21 % галита. Потери полигалита с пенным продуктом при этом составляют 8,78 %, что на 3,96 % больше по сравнению с индивидуальным использованием алкилморфолина. Совместное введение соснового масла с солянокислым алкилморфолином в процесс флотации галита из полигалитовой руды позволяет повысить эффективность процесса флотации и уменьшить расход алкилморфолина в 2,2 раза, чем при индивидуальном его применении.

Заключение. На основании проведенных исследований установлено, что реагенты-депрессоры, такие как крахмал, КМЦ, полиакрилаты, не оказывают положительного влияния на снижение расхода собирателя при флотационном обогащении полигалитовых руд. Результаты исследования по разработке комплексного собирателя на основе алкилморфолина показали, что применение амилового спирта и гликолевого эфира C_{12} в качестве пенообразователя позволяет повысить эффективность процесса флотации и снизить расход алкилморфолина в 2 раза. Использование соснового масла в качестве пенообразователя дает возможность интенсифицировать процесс флотации и достичь высоких технологических показателей флотации при расходах алкилморфолина в 2,2 раза меньших, чем при индивидуальном использовании дорогостоящего алкилморфолина.

Список использованных источников

1. Позняк, Н. И. Обогащение полигалитовых руд с высоким содержанием галита флотационным методом / Н. И. Позняк, В. В. Шевчук, Е. О. Осипова // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 1. – С. 73–78. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-1-73-78

2. Александрович, Х. М. Основы применения реагентов при флотации калийных руд: / Х. М. Александрович. – Минск: Наука и техника, 1973. – 294 с.

3. Титков, С. Н. Активация действия катионных реагентов-собирателей / С. Н. Титков // Записки Горного института. – 2005. – Т. 165. – С. 191–195.

4. Zhang, W. Frothers and Frother Blends: A Structure–Function Study / W. Zhang. – McGill University, Canada, 2012.

5. Осипова, Е. О. Повышение эффективности собирательного действия аминов при использовании комбинации вспенивателей / Е. О. Осипова, В. В. Шевчук // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 1. – С. 45–52. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-1-45-52

6. Альтернативные вспениватели для флотационного обогащения сильвинитовых руд / Н. Н. Пантелеева [и др.] // Горный журнал. – 2016. – № 4. – С. 61–66.

7. Флотационное обогащение калийных руд / Л. В. Дихтиевская [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 277–287. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-277-287

References

1. Pozniak N. I., Shevchuk V. V., Osipova E. O. Flotation enrichment of polyhalite ores with a high halite content. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2022, vol. 58, no. 1, pp. 73–78 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-1-73-78

2. Aleksandrovich H. M. *Basics of using reagents for flotation of potash ores.* Minsk, Nauka i technika Publ., 1973. 294 p. (in Russian).

3. Titkov S. N. Activation of the action of cationic reagents-collectors. *Zapiski Gornogo Instituta = Journal of Mining Institute,* 2005, vol. 165, pp. 191–195 (in Russian).

4. Zhang, W. *Frothers and Frother Blends: A Structure–Function Study.* McGill University, Canada, 2012.

5. Osipova E. O., Shevchuk V. V. Increasing the the efficiency of the collective action of amines by the use of foaming agents combination. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2022, vol. 58, no. 1, pp. 45–52 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-1-45-52

6. Panteleeva N. N., Gurkova T. M., Alter M. E., Delyukina I. V. Alternative frothers for flotational beneficiation of sylvinite ores. *Gornyi Zhurnal = Mining Journal*, 2016, no. 4, pp. 61–66 (in Russian).

7. Dikhtievskaya L. V., Shlomina L. F., Osipova E. O., Shevchuk V. V., Mozheyko F. F. Flotation enrichment of potash ores of different mineralogical composition. *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. 277–287 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-277-287

Информация об авторах

Позняк Наталья Иосифовна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: natali_pozniak@mail.ru

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

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

Information about the authors

Pozniak Natallia I. – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: natali_pozniak@mail.ru

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

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