

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬнай АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК. 2023. Т. 59, № 1

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК. 2023. Т. 59, № 1

Журнал основан в январе 1965 г.

Выходит четыре раза в год

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

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

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

Главный редактор

Сергей Александрович Усанов – Институт биоорганической химии 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. И. Иванец – Министерство образования Республики Беларусь, 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
В. В. Шманай – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
А. В. Янцевич – Институт биоорганической 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, Россия
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. 2023. Том 59, № 1.

Выходит на русском, белорусском и английском языках

Редактор *Я. В. Рощина*

Компьютерная вёрстка *Н. И. Кашуба*

Подписано в печать 07.02.2023. Выход в свет 27.02.2023. Формат 60×84¹/₈. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,23. Уч.-изд. л. 11,3. Тираж 52 экз. Заказ 25.

Цена: индивидуальная подписка – 12,66 руб., ведомственная подписка – 29,74 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, 220084, г. Минск, Республика Беларусь

© РУП «Издательский дом «Беларуская навука»,
Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук, 2023

PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

CHEMICAL SERIES, 2023, vol. 59, no. 1

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)*

Editor-in-Chief

Sergey A. Usanov – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Belarus

Editorial board

- Alexandr V. Bilydukevich** (*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
- Andrei I. Ivanets** – Ministry of Education of the Republic 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
Vadim V. Shmanai – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Belarus
Aleksey V. Yantsevich – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Science of Belarus,
Minsk, Belarus

Editorial Council

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, Warszawa, 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, 2023, vol. 59, no. 1.

Printed in Russian, Belarusian and English languages

Editor *Ya. V. Roshchina*
Computer imposition *N. I. Kashuba*

It is sent of the press 07.02.2023. Appearance 27.02.2023. Format 60×84¹/₈. Offset paper.
The press digital. Printed pages 10,23. Publisher's signatures 11,3. Circulation 52 copies. Order 25.
Price: individual subscription – 12,66 byn., departmental subscription – 29,74 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, 220084, Minsk, Republic of Belarus.

© RUE "Publishing House "Belaruskaya Navuka",
Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series, 2023

ЗМЕСТ

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

- Хамінец С. Г., Матвейчук С. В., Тычинская Л. Ю.** Влияние содержания воды и условий хранения на активность PdCuFe-содержащего углеродистого катализатора низкотемпературного окисления CO 7

КАЛОЇДНАЯ ХІМІЯ

- Чередниченко Д. В., Воробьев П. Д., Шевчук В. В., Воробьев А. Д., Поткина Т. Н., Лаевская Е. В.** Влияние полимерных и неорганических модификаторов на процесс фазообразования в насыщенных растворах сульфата калия..... 18

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

- Куваева З. И., Качерская С. П., Мاستицкая О. С., Хвалова Е. А.** Разработка и валидация метода количественного определения консервантов в сиропе натрия оксibuтирата 26

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

- Бей М. П., Ювченко А. П.** Синтез новых иминов и имидамидов цитраконопимаровой кислоты 35

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

- Лахвич Т. Т., Рынейская В. М.** Афінасаць Рывараксабану *in silico* да β -кетаацыл[АСР]сінтазы I: пошук новага фармакафора..... 42

РАДЫЯХІМІЯ

- Зарубо-Венглинская Е. Э., Шубарова Т. Л., Радкевич А. В., Кузнецова Т. Ф., Иванец А. И.** Сорбция радионуклидов ^{137}Cs , ^{85}Sr и ^{60}Co из модельных растворов жидких радиоактивных отходов низкой активности модифицированными горючими сланцами (на англ. яз.) 49

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

- Трофимов А. Н., Симонов-Емельянов И. Д., Шалгунов С. И., Соколов В. И., Харламова К. И., Дергунова Е. Р., Пыхтин А. А.** Характеристики полых стеклянных микросфер и проектирование легких полимерных композиционных материалов различного состава и дисперсной структуры..... 56

- Бабаханова Х. А., Садриддинов А. А., Абдирахманова Д. И., Исмаилов И. И., Бабаханова М. А.** Гидрофобизация и упрочнение целлюлозных материалов из вторичных ресурсов 67

- Максимук Ю. В., Курсевич В. Н., Корсакова А. С., Антонова М. В., Крук В. С.** Теплота сгорания сельскохозяйственной биомассы: базовое значение и интервалы для отдельных видов (на англ. яз.) 78

CONTENTS

PHYSICAL CHEMISTRY

- Khaminets S. G., Matveichuk S. V., Tychinskaya L. Yu.** Effect of water content and storage conditions on the activity of PdCuFe-containing fibrous carbon catalyst for low-temperature CO oxidation..... 7

COLLOID CHEMISTRY

- Cherednichenko D. V., Vorobiev P. D., Shevchuk V. V., Vorobiev A. D., Potkina T. N., Layevskaya E. V.** Influence of polymer and inorganic modifiers on the process of phase formation in potassium sulfate saturated solutions 18

ANALYTICAL CHEMISTRY

- Kuvaeva Z. I., Kacherskaya S. P., Mastitskaya O. S., Khvalova E. A.** Development and validation of the method for quantitative determination of preservatives in sodium oxybutyrate syrup..... 26

ORGANIC CHEMISTRY

- Bei M. P., Yuvchenko A. P.** Synthesis of new imides and imidoamides of citraconopimaric acid 35

BIOORGANIC CHEMISTRY

- Lakhvich T. T., Ryneiskaya V. M.** *In silico* Rivaroxaban binding affinity to β -ketoacyl[ACP]synthase I: search for new pharmacophore 42

RADIOCHEMISTRY

- Zaruba-Venhlinskaya E. E., Shubarova T. L., Radkevich A. V., Kouznetsova T. F., Ivanets A. I.** ^{137}Cs , ^{85}Sr and ^{60}Co sorption from model solutions of low activity liquid radioactive waste by modified oil shale..... 49

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

- Trofimov A. N., Simonov-Emelyanov I. D., Shalgunov S. I., Sokolov V. I., Kharlamova K. I., Dergunova E. R., Pykhtin A. A.** Characteristics of hollow glass microspheres and design of light polymer composite materials of different composition and dispersed structure..... 56
- Babakhanova Kh. A., Sadriddinov A. A., Abdiraxmanova D. I., Ismailov I. I., Babakhanova M. A.** Hydrophobization and strengthening of cellulose materials from secondary resources..... 67
- Maksimuk Yu. V., Kursevich V. N., Korsakova A. S., Antonava M. V., Krouk V. S.** Heating value of agricultural biomass: the basic value and intervals for certain types..... 78

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

ФІЗИЧНАЯ ХІМІЯ
PHYSICAL CHEMISTRY

УДК 661.183.2.047.76+66.097.3:546
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-7-17>

Поступила в редакцию 08.11.2022
Received 08.11.2022

С. Г. Хаминец, С. В. Матвейчук, Л. Ю. Тычинская

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ И УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ НА АКТИВНОСТЬ
PdCuFe-СОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕВОЛОКНИСТОГО КАТАЛИЗАТОРА
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО**

Аннотация. Исследовано влияние содержания воды и условий хранения на активность каталитической системы низкотемпературного окисления СО, полученной пропиткой углеволокнистой ткани Бусофит ЭХО водным раствором солей палладия, меди и железа. С применением методов РФА, РФЭС, СЭМ и ГХ изучены физико-химические свойства катализатора. Определено оптимальное содержание воды в катализаторе, при котором обеспечивается эффективная очистка воздуха как при малой (0,03 об.%), так и высокой (0,5 об.%) концентрации СО в воздухе и высокой влажности газовой смеси (70 %). Установлено, что дезактивация катализатора при хранении на воздухе обусловлена накоплением избыточного количества воды в катализаторе и реорганизацией активной фазы: уменьшением содержания палладия в приповерхностном слое катализатора и сегрегацией фазы атакамита $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. Сушка катализатора после хранения на воздухе при 110 °С приводит к его полной реактивации. Показано, что при герметичной упаковке свежеприготовленных или просушенных после опыта при 50 °С образцов исходная каталитическая активность сохраняется при длительном хранении (более года).

Ключевые слова: катализ, РФА, РФЭС, СЭМ, ГХ, низкотемпературное окисление СО

Для цитирования. Хаминец, С. Г. Влияние содержания воды и условий хранения на активность PdCuFe-содержащего углеволокнистого катализатора низкотемпературного окисления СО / С. Г. Хаминец, С. В. Матвейчук, Л. Ю. Тычинская // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2023. – Т. 59, № 1. – С. 7–17. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-7-17>

S. G. Khaminets, S. V. Matveichuk, L. Yu. Tychinskaya

Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**EFFECT OF WATER CONTENT AND STORAGE CONDITIONS ON THE ACTIVITY
OF PdCuFe-CONTAINING FIBROUS CARBON CATALYST FOR LOW-TEMPERATURE CO OXIDATION**

Abstract. Effect of water content and storage conditions on the activity of carbon fiber supported palladium-copper-iron containing catalyst was studied. Physical-chemical properties of catalytic system were examined by means of XRD, XPS, SEM and GCh. The optimal water content in the catalyst, which ensures the most effective air purification both at low (0,03 vol.%) and high (0,5 vol.%) CO concentrations in the air and high humidity (70 %) of gas mixture, was determined.

Activity loss of the catalytic system after storage under air conditions (1 month) was attributed to the accumulation of the excess amount of water in the catalyst and reorganization of its the active phase – decrease in the palladium content in the near-surface layer and segregation of the $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ atacamite phase. Catalyst drying in air at 110 °C leads to its complete reactivation. Hermetically sealed freshly as-prepared and dried at 50 °C after experiment samples retain the initial catalytic activity during long-term (more than a year) storage.

Keywords: catalysis, XRD, XPS, SEM, GCh, low-temperature CO oxidation

For citation. Khaminets S. G., Matveichuk S. V., Tychinskaya L. Yu. Effect of water content and storage conditions on the activity of PdCuFe-containing fibrous carbon catalyst for low-temperature CO oxidation. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 1, pp. 7–17 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-7-17>

Введение. Каталитическое удаление монооксида углерода при низких температурах (15–35 °С) актуально вследствие необходимости создания эффективных средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) от одного из наиболее опасных токсикантов, концентрация которого при чрезвычайных ситуациях может достигать 0,2–0,5 % и представлять непосредственную угрозу жизни человека. Известные к настоящему времени катализаторы низкотемпературного окисления СО обладают рядом недостатков, ограничивающих их использование в СИЗОД. Гопкалит, представляющий собой смесь оксидов марганца и меди [1], и золотонанесенные катализаторы на основе оксидов переходных металлов [2] дезактивируются парами воды. Палладий и платинананесенные катализаторы [3, 4] проявляют заметную активность в низкотемпературном окислении СО только при высоком содержании благородного металла (5–7 мас.%).

Описанные в литературе низкотемпературные металлокомплексные катализаторы окисления СО представляют собой либо гомогенные водные системы, содержащие хлориды металлов платиновой группы и соли металлов переменной валентности (Cu, Fe и др.) [5–6], либо те же системы, нанесенные на твердый носитель типа угля [6–12], оксида алюминия, силикагеля и т. п. [13–16]. Данные гетерогенизированные системы, как правило, обеспечивают полное удаление СО из воздуха при содержании благородного металла 1–2 мас.% и стабильны в условиях эксплуатации СИЗОД, т.е. при высокой влажности, однако гранулированный носитель создает высокое сопротивление очищаемому газовому потоку, что лимитирует их использование в средствах защиты.

Углеродные носители вследствие их особых свойств, высокой химической и термической устойчивости, простоте поверхностной модификации, высокой удельной поверхности и электронодонорным (восстановительным) свойствам позволяют стабилизировать металл в особом состоянии, необходимом для реакции низкотемпературного окисления СО. Особый интерес в этом отношении представляют волокнистые углеродные материалы [17]. Они имеют ряд преимуществ перед традиционными неорганическими носителями. Для волокнистых материалов вследствие малого диаметра волокна (5–10 мкм) характерна более высокая скорость процессов адсорбции–десорбции и, как следствие, высокая скорость установления термодинамического равновесия протекающих реакций. Волокнистая структура углеродных материалов позволяет изготовить требуемую форму каталитического фильтра с малым сопротивлением потоку очищаемого воздуха. В настоящее время в Республике Беларусь на Светлогорском ПО «Химволокно» производятся различные виды активированных углеволоконистых материалов с развитой удельной поверхностью, достигающей 1500 м²/г, и малым диаметром волокна (5–10 мкм).

Каталитическая система, эффективно удаляющая СО в широком диапазоне его концентраций при низких температурах, получена нами при использовании в качестве носителя активированной углеродной волокнистой ткани Бусофит [18]. Установлено, что каталитическая система, приготовленная пропиткой электрохимически обработанного бусофита раствором солей PdCl₂, FeCl₃, CuBr₂ и Cu(NO₃)₂ и активированная в оптимальных условиях, при непрерывной подаче очищаемого воздуха в проточном режиме ($V_0 = 13000 \text{ ч}^{-1}$) и его высокой влажности (70–85 %) обеспечивает 100 %-ную конверсию СО как при малом (0,03 об.%), так и при высоком (0,5 об.%) содержании монооксида углерода.

Показано [18, 19], что в проточном режиме на углеволоконистом PdCuFe-содержащем катализаторе реакция низкотемпературного окисления СО протекает только в присутствии воды (либо из газового потока, либо из катализатора), что в целом согласуется с результатами ранее проведенных исследований для металлокомплексных нанесенных катализаторов [7, 8, 16].

При эксплуатации нанесенного металлокомплексного катализатора в условиях высокой влажности возможно снижение его активности как вследствие накопления избыточной воды в катализаторе, так и вследствие трансформации активной фазы [16]. Поэтому важно знать пределы по содержанию воды, при которых может обеспечиваться эффективная работа катализатора. Что касается сведений о влиянии содержания воды и условий хранения на активность и состояние активной фазы PdCuFe-содержащего углеволоконистого катализатора низкотемпературного окисления СО, то они отсутствуют.

Цель настоящей работы – установление влияния содержания воды в катализаторе и условий хранения на активность и состояние активной фазы PdCuFe-содержащего углеволоконистого катализатора низкотемпературного окисления СО.

Экспериментальная часть. В качестве носителя для каталитических систем использовали активированную углеродную ткань Бусофит, полученную на открытом акционерном обществе «СветлогорскХимволокно» (Беларусь) посредством карбонизации вискозных волокон при 650–700 °С с последующей активацией паром при 750 °С. Применяли электрохимически обработанный Бусофит (Бусофит ЭХО), приготовленный при скорости подачи материала 20 м/ч и силе тока 15 А, как наиболее подходящий для приготовления катализатора материал [18].

Перед нанесением активного компонента углеродный носитель отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили при 120 °С до постоянства массы. Катализатор на основе Бусофита ЭХО готовили путем пропитки углеволоконистой ткани водным раствором хлоридов палладия (II) и железа (III), бромида и нитрата меди (II). Была использована пропиточная система PdCl_2 , FeCl_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuBr_2 с мольным соотношением $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{CuBr}_2$, равным 2,2, описанная нами в работе [18].

Содержание воды в катализаторе варьировали, выдерживая свежеприготовленный (после стадии активации при 170 °С) образец в эксикаторе с насыщенным водным раствором соли: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ($P/P_0 = 0,53$) или KCl ($P/P_0 = 0,84$) при комнатной температуре до достижения необходимого привеса. Время выдерживания при этом колебалось в интервале 0,5–17 ч. Мы полагаем, что небольшое время выдерживания (≤ 17 ч) позволяло избежать возможной реорганизации активной фазы катализатора в избытке воды в отсутствие восстановителя. Содержание воды в образцах, загружаемых в реактор, и после каталитического опыта определяли гравиметрически.

Концентрацию CO на входе и выходе из реактора определяли на хроматографе ГазоХром 3001 на колонке длиной 2,5 м, заполненной активированным углем марки АГ-2, при расходе газа-носителя (воздуха) 100 мл/мин. Конверсию CO рассчитывали по разности его содержания в одинаковых по объему пробах газа до и после реактора. Погрешность определения конверсии составляла $\pm 1,0$ %, доверительный интервал 0,95. При малом содержании CO (0,03 об.%) в очищаемом воздухе и степенях его превращения выше 98 % концентрацию CO на выходе определяли на газоанализаторе Тесто 340 («Testo GmbH», Германия; предел детектирования по CO $1,0 \cdot 10^{-5}$ об.%). Влажность газовой смеси определяли измерителем влажности Testo 605-H1 («Testo GmbH», Германия).

Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ)-спектры снимали на спектрометре Kratos Axis His, используя источник рентгеновских лучей AlK_α (1486,6 эВ) мощностью 169 Вт с анализатором проходящей энергии 40 эВ в Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. Спектры были получены при нормальной эмиссии с применением нейтрализатора заряда. Все энергии связи корректировали относительно линии C1s с энергией 284,5 эВ. Спектры разлагали на компоненты по программе Casa XPS. Образцы для XPS исследований помещали в ампулы. Ампулы вскрывали непосредственно перед проведением измерений.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре HZG 4A («Карл Цейс Йена», ГДР) с CuK_α -излучением (Ni-фильтр, длина волны излучения 1,5417 Å). ЭМ-снимки катализаторов получены на сканирующем электронном микроскопе LEO 1420. Концентрацию палладия в приготовленных растворах контролировали на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Vista Pro («Varian», США), а содержание меди и железа – на атомно-адсорбционном спектрометре Spectr AA-200 («Varian»).

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 показана зависимость конверсии CO от продолжительности опыта для катализатора с разным начальным содержанием воды при пропускании газовой смеси с содержанием CO 0,03 (а) и 0,5 (б) об.%. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в условиях испытания образцов катализатора (проточный реактор с внутренним диаметром 2 см) с исходным содержанием воды 1,5 и 6,5 мас.% начальная конверсия CO как при малом, так и высоком содержании монооксида углерода в очищаемом воздухе составляет 100 % и в ходе каталитического опыта не меняется (кривые 1 и 2), при этом содержание воды в образцах после опыта не превышает 8,2 мас.% (табл. 1, образцы 1 и 2).

Для образца катализатора, содержащего 7,9 мас.% H_2O , полное превращение 0,5 об.% CO (рис. 1, б, кривая 3) также наблюдается в течение всего опыта. При содержании в воздухе 0,03 об.% начальная конверсия для данного образца составляет 95 % и уже через 30 мин достигается полное превращение CO.

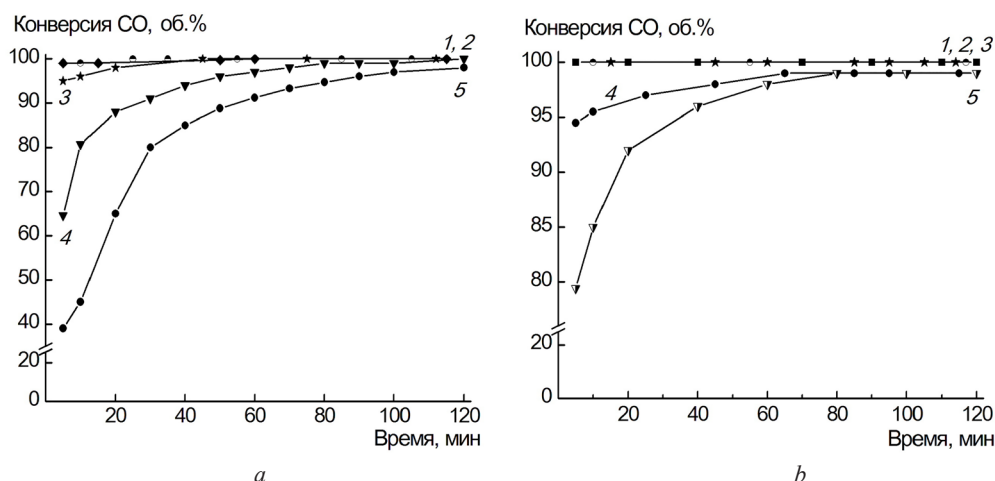


Рис. 1. Зависимость конверсии СО от времени реакции и содержания воды для PdCuFe-содержащего углеродистого катализатора. Содержание СО в реакционной смеси: *a* – 0,03 об.%, *b* – 0,5 об.%; V_0 – 13000 ч⁻¹. Содержание воды в катализаторе, мас.‰: 1 – 1,5; 2 – 6,5; 3 – 7,9; 4 – 12,5; 5 – 21

Fig. 1. Effect of the reaction time and water content in PdCuFe-containing carbon fibrous catalyst on CO conversion. CO content in reaction mixture: *a* – 0,03 vol.%, *b* – 0,5 vol.%; V_0 – 13000 h⁻¹. Water content in catalyst, wt. %: 1 – 1,5; 2 – 6,5; 3 – 7,9; 4 – 12,5; 5 – 21

Т а б л и ц а 1. Содержание воды в исходном катализаторе и после опыта

Table 1. Water content in as-prepared catalyst and after reaction

Номер образца	Содержание воды в исходном катализаторе, мас.‰	Содержание воды (мас.‰) в катализаторе после опыта при содержании СО в воздухе и влажности реакционной среды 70 %	
		0,03 об.‰	0,5 об.‰
1	1,5	7,5	5,5
2	6,5	8,2	6,3
3	7,9	8,5	6,7
4	12,5	9,5	7,9
5	21,0	12,1	9,5

С увеличением содержания воды в исходном катализаторе до 12,5 мас.‰ начальная конверсия монооксида углерода снижается и составляет 63 и 94 % соответственно для 0,03 и 0,5 об.‰ СО в воздухе (кривые 4). Продолжительность индукционного периода в обоих случаях равна ~ 80 мин, а содержание воды после опыта 9,5 и 7,9 мас.‰ соответственно для малого и высокого содержания СО в очищаемом воздухе.

С увеличением содержания воды в исходном катализаторе до 21 мас.‰ начальная конверсия СО заметно падает и составляет 39 и 79 % для 0,03 и 0,5 об.‰ СО соответственно. В ходе каталитического опыта степень превращения СО повышается и через 2 ч опыта составляет не менее 98 %, содержание воды при этом уменьшается и составляет 12,1 и 9,5 мас.‰ для 0,03 и 0,5 об.‰ СО соответственно (табл. 1, образец 5).

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что в условиях эксперимента (20 °С, относительная влажность газовой смеси СО – 70 %) для катализатора, приготовленного пропиткой бусофита ЭХО раствором солей PdCl₂–FeCl₃–CuBr₂–Cu(NO₃)₂ и содержащего (мас.‰) 1,87 Pd, 11,7 Cu и 0,7 Fe от массы углеродистого носителя, оптимальным содержанием воды, при котором обеспечивается очистка воздуха ниже предельно допустимой концентрации (ПДК) СО в рабочей зоне (20 мг/м³, 17,5 ppm, согласно ГОСТ 12.1.005-88) как при малой, так и высокой концентрации монооксида углерода в воздухе, является интервал 1,5–7,9 мас.‰. При более высоком содержании частично или полностью перекрывается доступ монооксида углерода вследствие его малой растворимости в воде к активным центрам нанесенной каталитической системы [16], что особенно выражено при низкой концентрации СО в очищаемом воздухе.

Исследования активности разработанных катализаторов после их хранения в различных условиях, результаты которых отражены в табл. 2, свидетельствуют о заметном снижении активности образцов после хранения на воздухе в условиях высокой влажности.

Катализатор, хранившийся на воздухе в течение месяца, обеспечивает начальную (через 5 мин опыта) конверсию CO 25 и 88 % соответственно при содержании в реакционной смеси 0,03 и 0,5 об.% CO (табл. 2, образец 2). Обработка хранившегося на воздухе катализатора реакционной смесью с высоким содержанием (0,5 об.%) CO в течение часа приводит к практически полному восстановлению его каталитической активности. При малом содержании CO в воздухе через 1 ч степень превращения CO составляет 78 %.

Результаты, представленные в табл. 2 (образец 3), свидетельствуют о том, что активность катализатора после хранения на воздухе может быть повышена посредством дополнительной термической обработки. Сушка данного образца при 110 °С за 3 ч привела к полному восстановлению исходной активности катализатора: в обоих режимах как при малом, так и высоком содержании CO обеспечивается 100 %-ная конверсия CO в течение опыта. Также эксперименты показали, что содержание воды в свежеприготовленном образце составляло 5,5 мас.%, а после его хранения на воздухе в течение месяца – 21 мас.%. Высокое содержание воды в катализаторе, как уже отмечалось выше, одна из причин снижения его активности после хранения на воздухе.

Т а б л и ц а 2. Влияние условий хранения катализатора на его каталитическую активность

T a b l e 2. Effect of catalyst storage conditions on its activity

Номер образца	Условия и продолжительность хранения катализатора	Содержание H ₂ O в катализаторе, мас.%	Конверсия CO (об.%) при содержании его в воздухе и влажности реакционной среды 70 %			
			0,03 об.%		0,5 об.%	
			продолжительность опыта, мин			
			5	120	5	120
1	Свежеприготовленный образец	5,5	100	100	100	100
2	Свежеприготовленный образец хранился на воздухе при комнатной температуре 1 месяц (<i>T</i> – 18–23 °С, влажность воздуха – 45–55 %)	21,0	25	88	88	99
3	Образец после хранения на воздухе просушен при 110 °С в течение 3 ч	1,5	100	100	100	100
4	Образец после опыта хранился в герметично закрытом реакторе 1 месяц	5,2	98	98	100	100
5	Образец после опыта хранился в герметично закрытом реакторе 24 месяца	5,2	97	97	97	99
6	Образец после опыта просушен при 50 °С в течение 1 ч и хранился в запаянной ампуле 12 месяцев	2,5	99	100	100	100
7	Свежеприготовленный образец хранился в запаянной ампуле 24 месяца	5,5	100	100	100	100

Для выяснения изменений, происходящих с катализатором в процессе хранения, образцы были исследованы методом РФЭС. Pd3*d* и Cu2*p* РФЭ-спектры с их разложением на компоненты приведены на рис. 2, а наблюдаемые значения энергии связи и их отнесение – в табл. 3.

Pd3*d* РФЭ-спектр свежеприготовленного активированного при 170 °С образца характеризуется наличием трех компонентов с энергиями связи Pd3*d*_{5/2} 337,0771 (компонента I), 337,29563 (компонента II) и 339,0956 эВ (компонента III) и соответствующими им энергиями связи Pd3*d*_{3/2} 342,2771, 342,4956 и 344,2956 эВ.

Согласно литературным данным, энергия связи Pd3*d*_{5/2} около 337,3 эВ характеризует Pd в окисленном состоянии – Pd (II) – на активированном угле [21]. Это может быть либо PdCl₂, либо его гидроксогалогенидный комплекс, координационно связанные с основными участками углеродного носителя с образованием π-комплексов с фрагментами C=C углеродных сеток [22]. Состояние Pd с повышенной энергией связи, равной 339,0956 эВ, можно идентифицировать как соответствующее взаимодействию иона [PdCl₄]²⁻ с электронно-дефицитными участками активированного углеродного носителя [23].

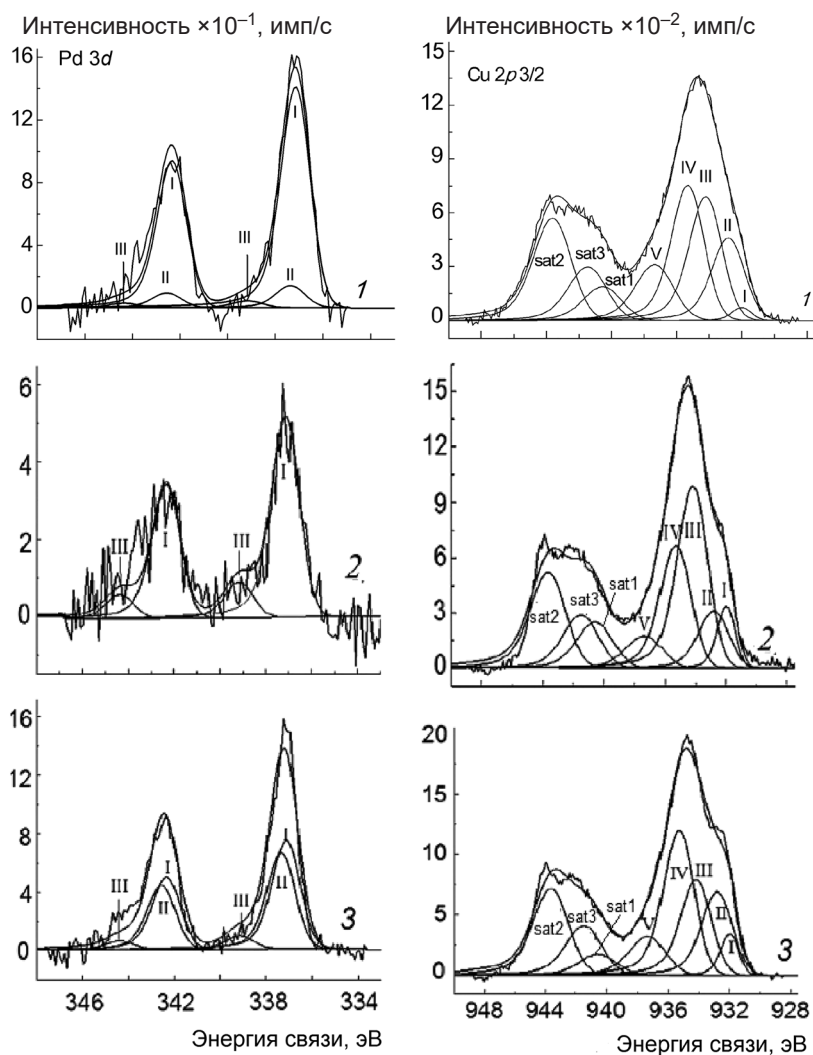


Рис. 2. РФЭ-спектры Pd3d и Cu2p с разложением на компоненты образцов 1, 2 и 3 (табл. 2) в каталитической системе, приготовленной пропиткой бусофита ЭХО раствором PdCl₂–FeCl₃–CuBr₂–Cu(NO₃)₂

Fig. 2. XPS spectra with decomposition into components of busophyte ECHO samples 1, 2 and 3 (table 2), impregnated with PdCl₂–FeCl₃–CuBr₂–Cu(NO₃)₂ solution

Согласно [24], некоторое смещение энергии связи в область меньших значений (от 337,2956 до 337,0771 эВ) может свидетельствовать о Cu–Pd взаимодействии, т. е. об образовании в ходе каталитического опыта или при активации при повышенных температурах биметаллических совместных центров на поверхности углеродного носителя. С другой стороны, состояние палладия с энергией связи Pd3d_{3/2} 337,0771 эВ, фиксируемое в активированном при 170 °С и обработанных реакционной смесью образцах катализатора, близко к состоянию Pd(I) в комплексе Pd₂Cl₂–графит [25].

Cu РФЭ-спектры исследованных образцов катализатора характеризуются наличием пяти компонентов с энергиями связи Cu2p_{3/2}, равными 931,9261, 932,7235, 934,1061, 935,2115 и 937,2385 эВ. Энергии связи 934,1061 и 935,2115 эВ характеризуют медь в состоянии Cu(II), что подтверждается наличием сателлитов с E_{св} 940,4323 и 943,514 эВ для первой компоненты и 941,3517 эВ для второй компоненты. Энергия связи около 934,1 эВ характеризует частицы Cu(II) в объемном оксиде или свободном соединении (в виде CuBr₂) [26]. Согласно [27], двухвалентная Cu2p_{3/2}, нанесенная на активированный уголь, с энергией связи 935,2 эВ представляет собой фазу высокодисперсного Cu₂Cl(OH)₃. Cu2p_{3/2} компонента с наивысшим значением E_{св} (937,2385 эВ), вероятнее всего, связана с присутствием в образцах меди, закрепленной по ионообменному механизму на карбоксильных или гидроксильных группах углеродного носителя, подобно ионообменному взаимодействию меди на λ-Al₂O₃ [28] или цеолите [29].

Энергія сувязі каля 932,7 эВ указвае на прысутствае ў зразках мідзі ў стане Cu(I) / Cu(0) [30, 31]. Значэнне $E_{\text{св}}$ для кампаненты I ў $\text{Cu}2p_{3/2}$ РФЭ-спектрах роўна 931,9261 эВ і заметна ніжэй гэтага паказатэля для стані Cu(I) / Cu(0) , гэта з'яўляецца падтверджэннем, што Cu(I) знаходзіцца ў ўзаемадзействіі з Pd(I) [24].

Таблица 3. Расшифровки РФЭ-спектров PdCuFe-содержащих катализаторов на основе бусофита ЭХО после хранения на воздухе и сушки

Table 3. Decoding of X-ray spectra of PdCuFe-containing catalysts on the basis of busophyte ECHO after storage in air and drying

Номер образ-ца	Условия обработки	Спектр и его отнесение								
		(a) $\text{Pd}3d_{5/2}$ and (b) $\text{Pd}3d_{3/2}$								
		I (BE = 337,0771 (a), 342,2771 эВ (b)); Pd(I) в Pd_2Hal_2 и PdO		II (BE = 337,2956 (a), 342,4956 эВ (b)); PdCl_2 от Pd(OH)Hal		III (BE = 339,0956 (a), 344,2956 эВ (b)); PdCl_4^{2-}				
%	ат.%	%	ат.%	%	ат.%					
1	Активация при 170 °C после сушки, 4 ч	88,70	0,168	8,70	0,017	2,63	0,005			
2	Хранение на воздухе при комнатной температуре после активации, 1 месяц	84,98	0,059	0	0	15,02	0,011			
3	Сушка на воздухе при 110 °C после хранения, 3 ч	48,70	0,078	37,46	0,061	13,86	0,022			
		$\text{Cu}2p_{3/2}$								
		I Cu(I) в активном центре с Pd(I)		II Cu(I) и Cu(0)		III CuO , CuBr_2 ,		IV $\text{Cu}_2\text{Cl(OH)}_3$		V Изолиро- ванная Cu(II)
		%	ат.%	%	ат.%	%	ат.%	%	ат.%	%
1	Активация при 170 °C после сушки, 4 ч	2,10	0,056	5,00	0,130	35,60	0,950	38,80	1,030	18,50
2	Хранение на воздухе при комнатной температуре после активации, 1 месяц	9,37	0,27	3,08	0,09	46,5	1,36	31,50	0,92	9,60
3	Сушка на воздухе при 110 °C после хранения, 3 ч	7,43	0,28	5,36	0,20	29,2	1,10	44,34	1,67	13,65

Ранее было обнаружено [9–11], что стационарная активность каталитической системы PdCl_2 – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – CuCl_2 , нанесенной на уголь или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в реакции окисления CO коррелирует с содержанием фазы $\text{Cu}_2\text{Cl(OH)}_3$, наличие которой фиксируется методом рентгенофазового анализа. В работе [18] с использованием методов РФЭС и РФА установлено, что активность каталитической системы, приготовленной пропиткой электрохимически обработанного бусофита растворами солей PdCl_2 , FeCl_3 , CuBr_2 и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и активированная путем прокаливании на воздухе при 170 °C, определяется наличием фазы гидроксихлорида меди(II) $\text{Cu}_2\text{Cl(OH)}_3$ ромбической кристаллической модификации атакамит.

Результаты РФЭС исследований, представленные в табл. 4, свидетельствуют, что в активированном при 170 °C образце значительная часть нанесенной меди (~ 38,8 %) находится в виде фазы высокодисперсной $\text{Cu}_2\text{Cl(OH)}_3$. Для выяснения кристаллической модификации $\text{Cu}_2\text{Cl(OH)}_3$ требуется исследование методом РФА.

На рис. 3 показаны дифрактограммы углеродного носителя Бусофита ЭХО и образцов катализатора, приготовленного на его основе. Широкое гало, наблюдаемое на рентгенограмме Бусофита ЭХО (кривая I) при $2\theta \approx 19^\circ$, свидетельствует о его аморфном состоянии. Такие же гало присутствуют на рентгенограммах остальных образцов. На дифрактограмме свежеприготовленного образца катализатора присутствуют четкие рефлексы, отвечающие углам рассеяния

Таблица 4. Поверхностное содержание палладия и меди в PdCuFe-содержащих катализаторах на основе Бусофита ЭХО после хранения на воздухе и сушки

Table 4. Surface content of palladium and copper in PdCuFe-containing catalysts on the basis of Busophyte ECHO after storage in air and drying

Номер образца	Условия обработки	Содержание, ат.%							
		Pd3d	Cu2p	Fe2p	O1s	C1s	N1s	Cl2p	Br3p
1	Активация при 170 °С, 4 ч	0,19	4,23	2,51	15,36	75,01	0	1,44	1,26
2	Хранение на воздухе при комнатной температуре после активации, 1 месяц	0,07	4,62	2,29	16,87	73,55	0	2,18	0,45
3	Сушка на воздухе при 110 °С после хранения, 3 ч	0,16	5,87	2,06	18,72	67,86	0	4,15	1,18

$2\theta = 16,2, 17,7, 31,5, 32,2, 35,6, 39,7, 42,4, 44,2, 50,1, 53,4, 57,3, \text{ и } 59,2^\circ$. Они свидетельствуют о присутствии в образце гидроксихлорида меди(II) $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ромбической кристаллической модификации атакамит [20]. На рис. 3 рефлекссы атакамита обозначены буквой А.

Данные РФА для хранившегося на воздухе катализатора свидетельствуют о рекристаллизации фазы меди. Хранение на воздухе сопровождается заметным увеличением интенсивности рефлекссов гидроксихлорида меди(II) $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ромбической кристаллической модификации атакамит, что, вероятно, связано с сегрегацией фазы (рис. 3, кривая 3). Результаты РФА согласуются с итогами СЭМ исследований, которые подтверждают отмеченное явление сегрегации активной фазы при хранении катализатора на воздухе. В катализаторах, подвергнутых хранению на воздухе в течение месяца, в отличие от свежеприготовленных образцов, четко заметны крупные агломераты. После хранения на воздухе количество высокодисперсной фазы $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ снижается с 38,8 (табл. 3, образец 1) до 31,5 отн.% (табл. 3, образец 2).

Исследования образцов разработанных палладиймедьжелезосодержащих катализаторов методом РФЭС и анализ полученных спектров (рис. 2) также показали, что в Pd3d РФЭС-спектре образца, хранившегося на воздухе в течение месяца, компонента II, характеризующая Pd в окисленном состоянии – Pd (II) – на активированном угле, отсутствует, а общее содержание палладия в приповерхностном слое катализатора уменьшается более чем в 2,5 раза (табл. 4, образец 2). Содержание окислителей (меди и железа) в приповерхностном слое хранившегося на воздухе образца изменяется незначительно, а соответственно атомные отношения Fe/Pd и Cu/Pd возрастают в 2,5 и 3 раза по сравнению со свежеприготовленным катализатором.

Интенсивность

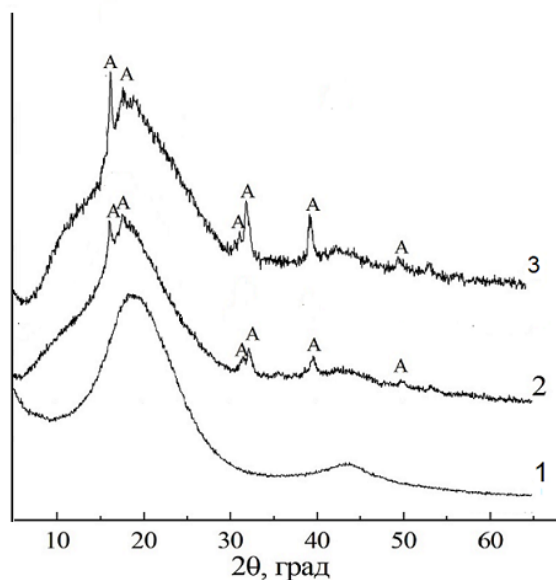


Рис. 3. Дифрактограммы носителя Бусофит ЭХО (1) и образцов катализатора на его основе (2, 3). 1 – Бусофит ЭХО, 2 – свежеприготовленный образец, 3 – образец после опыта хранился на воздухе в течение месяца

Fig. 3. Diffractograms of carbon support Busophyte ECHO (1) and catalysts on its basis (2, 3). 1 – Busophyte ECHO, 2 – as-prepared catalyst, 3 – catalyst after experiment stored in air for one month

Именно все эти изменения в образце (уменьшение содержания палладия в приповерхностном слое и сегрегация фазы атакамита) наряду с повышенным содержанием воды (21 мас.%) обуславливают низкую активность в окислении СО катализатора после хранения на воздухе. Сушка катализатора при 110 °С приводит к повышению содержания палладия до сравнимого со свежеприготовленным образцом уровня (табл. 4, образец 3) и увеличению концентрации фазы атакамита меди в приповерхностном слое катализатора до 44,34 мас.% – даже выше чем в исходном образце, что является одной из причин (наряду с удалением избыточной воды из катализатора) реактивации катализатора (табл. 2, образец 3).

При герметичной упаковке свежеприготовленного образца активность катализатора сохраняется на протяжении длительного периода хранения (2 года) (табл. 2, образец 7). Образец, просушенный при 50 °С после каталитического опыта и герметично упакованный, также обеспечивает полное удаление СО после хранения (12 месяцев) в обоих режимах в течение опыта (табл. 2, образец 6).

Заключение. Результаты исследований показали, что влажность в пределах 1,5–7,9 мас.% является оптимальной для эффективного функционирования PdCuFe-содержащего катализатора на основе углеволокнистого материала Бусофит ЭХО в реакции низкотемпературного окисления СО. Деактивация этих катализаторов при хранении на воздухе обусловлена уменьшением содержания палладия в приповерхностном слое носителя, сегрегацией и уменьшением содержания атакамита $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ на поверхности катализатора, а также повышением общей влажности образцов. На основании полученных результатов можно сделать вывод о необходимости герметичной упаковки как свежеприготовленных катализаторов, так и образцов подвергнутых сушке (при 50 °С) после каталитического опыта с целью сохранения исходной активности. После хранения на воздухе требуется реактивация при 110 °С на воздухе не менее 3 ч.

Список использованных источников

1. Lamb, A. B. The removal of carbon monoxide from air / A. B. Lamb, W. C. Bray, J. C. W. Frazer. // *Ind. Eng. Chem.* – 1920. – Vol. 12, N 3. – P. 213–221. <https://doi.org/10.1021/ie50123a007>
2. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and carbon monoxide / M. Haruta [et al.] // *J. Catal.* – 1989. – Vol. 115, N 2. – P. 301–309.
3. Catalytic removal of carbon monoxide over carbon supported palladium catalyst / A. K. Srivastava [et al.] // *J. Haz. Mater.* – 2012. – Vol. 241–242. – P. 463–471. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.001>
4. Mechanism of low-temperature CO oxidation on Pt/Fe-containing catalysts pretreated with water / A. Tomita [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – Vol. 117, N 1. – P. 1268–1277. <https://doi.org/10.1021/jp304940f>
5. Низкотемпературное окисление СО водными растворами солей Pd / Г. Д. Закумбаева [и др.] // Докл. АН СССР. – 1964. – Т. 159, № 7. – С. 712–714.
6. Восстановление солей меди(II) окисью углерода в водных растворах комплексов палладия(II) / В. А. Голодов [и др.] // *Кинетика и катализ.* – 1984. – Т. 25, № 2. – С. 330–341.
7. Choi, K. I. CO oxidation over Pd and Cu catalysts I. Unreduced PdCl_2 and CuCl_2 dispersed on alumina or carbon / K. I. Choi, M. A. Vannice // *J. Catal.* – 1991. – Vol. 127, N 2. – P. 465–488. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90179-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90179-8)
8. Dyakonov, A. J. Abatement of CO from relatively simple and complex mixtures. II. Oxidation on Pd-Cu/C catalysts / A. J. Dyakonov // *Appl. Catal. B: Environmental.* – 2003. – Vol. 45, N 2. – P. 257–267. [https://doi.org/10.1016/s0926-3373\(03\)00167-x](https://doi.org/10.1016/s0926-3373(03)00167-x)
9. Park, E. D. Effects of copper phase on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts // E. D. Park, J. S. Lee // *J. Catal.* – 1998. – Vol. 180, N 2. – P. 123–131. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2263>
10. Park, E. D. Active states of Pd and Cu in carbon-supported Wacker-type catalysts for low temperature CO oxidation // E. D. Park, S. H. Choi, J. S. Lee // *J. Phys. Chem.* – 2000. – Vol. 104, N 23. – P. 5586–5594. <https://doi.org/10.1021/jp000583z>
11. Park, E. D. Effects of surface treatment of the support on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts // E. D. Park, J. S. Lee // *J. Catal.* – 2000. – Vol. 193, N 2. – P. 5–15. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2879>
12. Effect of surface properties of activated carbon on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts / L. Wang [et al.] // *Catal. Today.* – 2010. – Vol. 153, N 3–4. – P. 184–188. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.067>
13. Desai, M. N. Low-temperature oxidation of CO by a heterogenized Wacker catalyst / M. N. Desai, J. B. Butt, J. S. Dranoff // *J. Catal.* – 1983. – Vol. 79, N 1. – P. 95–103. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90292-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90292-0)
14. Кинетика и механизм окисления монооксида углерода на нанесённом металлокомплексном катализаторе $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / И. А. Котарева [и др.] // *Кинетика и катализ.* – 2008. – Т. 49, № 1. – С. 22–30.
15. Ракитская, Т. Л. Адсорбционные свойства базальтового туфа и каталитическая активность закрепленных на нем ацидокомплексов Pd (II) и Cu (II) в реакции окисления монооксида углерода / Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, В. Я. Волкова // *Укр. хим. журн.* – 2008. – Т. 74, № 3–4. – С. 80–85.
16. The stability and deactivation of Pd-Cu- $\text{Cl}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for low temperature CO oxidation: an effect of moisture / Y. Shen [et al.] // *Catal. Sci. Tech.* – 2011. – Vol. 1, N 1. – P. 1202–1207. <https://doi.org/10.1039/c1cy00146a>
17. Эффективные платиносодержащие катализаторы для низкотемпературного окисления СО / С. Г. Хаминец [и др.] // *Журн. физ. химии.* – 2010. – Т. 84, № 4. – С. 641–646.
18. Влияние условий приготовления на формирование активной фазы углеволокнистых каталитических систем низкотемпературного окисления СО / В. З. Радкевич [и др.] // *Кинетика и катализ.* – 2014. – Т. 55, № 2. – С. 263–278. <https://doi.org/10.7868/s0453881114020087>
19. Исследование углеволокнистых каталитических систем низкотемпературного окисления СО в условиях имитации дыхания / С. Г. Хаминец [и др.] // *Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2014. – № 4. – С. 38–44.

20. The structure of atacamite and its relationship to spinel / J. B. Parise, B. G. Hyde // *Acta Crystallogr. C.* – 1986. – Vol. 42, N 10. – P. 1277–1280. <https://doi.org/10.1107/s0108270186092570>
21. Catalytic reduction of nitrate on Pt-Cu and Pd-Cu on active carbon using continuous reactor: the effect of copper nanoparticles / N. Barrabes [et. al.] // *Appl. Catal. B: Environmental.* – 2006. – Vol. 62, N 1–2. – P. 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.06.015>
22. Симонов, П. А. Приготовление катализаторов Pd/C: исследование процессов формирования активных центров на молекулярном уровне / П. А. Симонов, С. Ю. Троицкий, В. А. Лихолобов // *Кинетика и катализ.* – 2000. – Т. 41, № 2. – С. 281–297.
23. Палладиевые катализаторы на углеродных носителях. 1. Общие закономерности адсорбции H_2PdCl_4 / П. А. Симонов [и др.] // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1988. – Т. 12. – С. 2719–2724.
24. Gustafson, B. L. XPS and XRD studies of supported Pd-Cu bimetallics / B. L. Gustafson, P. S. Wehner // *Appl. Surf. Sci.* – 1991. – Vol. 52, N 4. – P. 261–270. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(91\)90068-u](https://doi.org/10.1016/0169-4332(91)90068-u)
25. Темкин, О. Н. Комплексы Pd(I) в координационной химии и катализе / О. Н. Темкин, Л. Г. Брук // *Успехи химии.* – 1983. – Т. 52. – С. 206–243.
26. Нефедов, В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник / В. И. Нефедов. – М.: Химия, 1984. – 256 с.
27. Direct synthesis of dimethyl carbonate over activated carbon supported Cu-based catalysts / J. Bian [et al.] // *J. Chem. Eng.* – 2010. – Vol. 165, N 2. – P. 686–692. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.002>
28. Grobowski, E. Copper (II) supported on alumina: interaction of copper ions with hydroxyl groups of alumina / E. Grobowski, M. Primet // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1991. – N 1. – P. 11–12. <https://doi.org/10.1039/c3991000011>
29. Hwang, I. C. *In situ* X-ray photoelectron spectroscopy study of Cu/ZSM-5 in the selective catalytic reduction of NO by propene / I. C. Hwang, S. I. Woo // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – Vol. 101, N 20. – P. 4055–4059. <https://doi.org/10.1021/jp963380c>
30. Surface characterization of copper (II) oxide-zinc oxide methanol-synthesis by x-ray photoelectron spectroscopy. 1. Precursor and calcined catalysts / Y. Okamoto [et. al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 1983. – Vol. 87, N 19. – P. 3740–3747. <https://doi.org/10.1021/j100242a034>
31. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn / M. C. Biesinger [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – Vol. 257, N 3. – P. 887–898. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2010.07.086>

Reference

1. Lamb A. B., Bray W. C., Frazer J. C. W., The removal of carbon monoxide from air. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 1920, vol.12, no. 3, pp. 213–221. <https://doi.org/10.1021/ie50123a007>
2. Haruta M., Yamada M., Kobayashi T., Iijima S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and carbon monoxide. *Journal of Catalysis*, 1989, vol. 115, no. 2, pp. 301–309. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90034-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90034-1)
3. Srivastava A. K., Saxena A., Shah D., Mahato T. H., Singh B., Shrivastava A. R., Gutch P. K., Shinde C. P. Catalytic removal of carbon monoxide over carbon supported palladium catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, vol. 241–242, pp. 463–471. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.001>
4. Tomita A., Shimizu K., Kato K., Akita T., Tai Y. Mechanism of low-temperature CO oxidation on Pt/Fe-containing catalysts pretreated with water. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, vol. 117, no. 1, pp. 1268–1277. <https://doi.org/10.1021/jp304940f>
5. Zakumbaeva G. D., Noskova R. Ph., Konaev E. N., Sokolskiy D. V. Low-temperature CO oxidation with Pd salts solutions. *Doklady Akademii Nauk SSSR = Reports of the Academy of Sciences of USSR*, 1964, vol. 159, no. 7, pp. 712–714 (in Russian).
6. Golodov V. A., Kuksenko E. L., Taneeva G. V., Alekseev A. M., Geminova M. V. Copper (II) salts reduction with carbon monoxide in palladium (II) complexes aqueous solutions. *Kinetika i kataliz = Kinetics and Catalysis*, 1984, vol. 25, no. 2, pp. 330–341 (in Russian).
7. Choi K. I., Vannice M. A. CO oxidation over Pd and Cu catalysts I. Unreduced $PdCl_2$ and $CuCl_2$ dispersed on alumina or carbon. *Journal of Catalysis*, 1991, vol. 127, no. 2, pp. 465–488. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90179-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90179-8)
8. Dyakonov A. J. Abatement of CO from relatively simple and complex mixtures. II. Oxidation on Pd-Cu/C catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, vol. 45, no. 4, pp. 257–267. [https://doi.org/10.1016/s0926-3373\(03\)00167-x](https://doi.org/10.1016/s0926-3373(03)00167-x)
9. Park E. D., Lee J. S. Effects of copper phase on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts. *Journal of Catalysis*, 1998, vol. 180, no. 2, pp. 123–131. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2263>
10. Park E. D., Choi S. H., Lee J. S. Active states of Pd and Cu in carbon-supported Wacker-type catalysts for low temperature CO oxidation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, vol. 104, no. 23, pp. 5586–5594. <https://doi.org/10.1021/jp000583z>
11. Park E. D., Lee J. S. Effects of surface treatment of the support on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts. *Journal of Catalysis*, 2000, vol. 193, no. 2, pp. 5–15. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2879>
12. Wang L., Zhou Y., Liu Q., Guo Y., Lu G. Effect of surface properties of activated carbon on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts. *Catalysis Today*, 2010, vol. 153, no. 3–4, pp. 184–188. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.067>
13. Desai M. N., Butt J. B., Dranoff J. S. Low-temperature oxidation of CO by a heterogenized Wacker catalyst. *Journal of Catalysis*, 1983, vol. 79, no. 1, pp. 95–103. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90292-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90292-0)
14. Kotareva I. A., Oshanina I. V., Odintsov K. U., Bruk L. G., Temkin O. N. Kinetics and mechanism of carbon monoxide oxidation on supported metal-complex catalyst $PdCl_2-CuCl_2/\gamma-Al_2O_3$. *Kinetics and Catalysis*, 2008, vol. 49, no. 1, pp. 18–26. <https://doi.org/10.1134/s0023158408010035>

15. Rakitskaya T. L., Kiose T. A., Volkova V. Ya. Adsorption properties of basalt tuff and catalytic properties of immobilized on its surface Pd (II) and Cu (II) acetate complexes in carbon monoxide oxidation reaction. *Ukrains'kii khimichnii zhurnal = Ukrainian Chemistry Journal*, 2008, vol. 74, no. 3–4, pp. 80–85 (in Russian).
16. Shen Y., Guo Y., Wang L., Wang Y., Guo Y., Gong X., Lu G. The stability and deactivation of Pd-Cu-Cl_x/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation: an effect of moisture. *Catalysis Science & Technology*, 2011, vol. 1, no. 1, pp. 1202–1207. <https://doi.org/10.1039/c1cy00146a>
17. Khaminets S. G., Potapova L. L., Radkevich V. Z., Kochubey D. I., Egiazarov Yu. G. Effective platinum catalysts for low-temperature oxidation of CO. *Zhurnal phisicheskoy khimii = Russian Journal of physical chemistry A*, 2010, vol. 84, no. 4, pp. 561–565. <https://doi.org/10.1134/s0036024410040072>
18. Radkevich V. Z., Wilson K., Khaminets S. G., Sen'ko T. L. Effect of preparation conditions on the formation of the active phase of carbon fiber catalytic systems for the low-temperature oxidation of carbon monoxide. *Kinetics and Catalysis*, 2014, vol. 55, no. 2, pp. 252–267. <https://doi.org/10.1134/s0023158414020086>
19. Khaminets S. G., Radkevich V. Z., Wilson K., Sen'ko T. L., Study of fibrous carbon catalytic systems for low temperature CO oxidation under human breath imitation conditions], *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2014, no. 4, pp. 38–44 (in Russian).
20. Parise J. B., Hyde B. G. The structure of atacamite and its relationship to spinel. *Acta Crystallographica C*, 1986, vol. 42, no. 10, pp. 1277–1280. <https://doi.org/10.1107/s0108270186092570>
21. Barrabes N., Just J., Dafinov A., Medina F., Fierro J. L. G., Sueiras J. E., Salagre P., Cesteros Y. Catalytic reduction of nitrate on Pt-Cu and Pd-Cu on active carbon using continuous reactor: the effect of copper nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, vol. 62, no. 1–2, pp. 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.06.015>
22. Simonov P. A., Troitskii S. Yu., Likhonobov V. A. Preparation of the Pd/C catalysts: A molecular-level study of active site formation. *Kinetics and Catalysis*, 2000, vol. 41, no. 2, pp. 255–269. <https://doi.org/10.1007/bf02771428>
23. Simonov P. A., Semikolenov V. A., Likhonobov V. A., Voronin A. I., Ermakov Yu. I. Palladium catalysts on the basis of carbon supports. 1st report. General regularities of H₂PdCl₄ adsorption. *Izvestia Akademii nauk SSSR. Seryya khimicheskikh nauk = Proceedings of the Academy of Sciences of USSR. Chemistry Series*, 1988, vol. 12, pp. 2719–2724 (in Russian).
24. Gustafson B. L., Wehner P. S. XPS and XRD studies of supported Pd-Cu bimetallics. *Applied Surface Science*, 1991, vol. 52, no. 4, pp. 261–270. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(91\)90068-u](https://doi.org/10.1016/0169-4332(91)90068-u)
25. Temkin O. N., Bruk L. G. Pd(I) complexes in coordination chemistry and catalysis. *Uspehi himii = Russian chemical reviews*, 1983, vol. 52, no. 2, pp. 117–137 <https://doi.org/10.1070/rc1983v052n02abeh002802>
26. Nefedov V. I. *XPS of chemical compounds*. Moscow: Khimiya Publ., 1981. 256 p. (in Russian).
27. Bian J., Wei X. W., Jin Y. R., Wang L., Luan D. C., Guan Z. P. Direct synthesis of dimethyl carbonate over activated carbon supported Cu-based catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 2010, vol. 165, no. 2, pp. 686–692. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.002>
28. Grobowski E., Primet M. Copper (II) supported on alumina: interaction of copper ions with hydroxyl groups of alumina. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1991, vol. 1, pp. 11–12. <https://doi.org/10.1039/c39910000011>
29. Hwang I. C., Woo S. I. *In situ* X-ray photoelectron spectroscopy study of Cu/ZSM-5 in the selective catalytic reduction of NO by propene. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, vol. 101, no. 20, pp. 4055–4059. <https://doi.org/10.1021/jp963380c>
30. Okamoto Y., Fukino K., Imanaka T., Teranishi S. Surface characterization of copper (II) oxide-zinc oxide methanol-synthesis by x-ray photoelectron spectroscopy. 1. Precursor and characted catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*, 1983, vol. 87, no. 19, pp. 3740–3747. <https://doi.org/10.1021/j100242a034>
31. Biesinger M. C., Payne B. P., Lau L. W. M., Gerson A., Smart R. S. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*, 2010, vol. 257, no. 3, pp. 887–898. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>

Информация об авторах

Хаминец Сергей Георгиевич – канд. хим. наук, науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Беларусь). E-mail: holyfreezer@gmail.com

Матвейчук Сергей Васильевич – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Беларусь). E-mail: msv@ifoch.bas-net.by

Тычинская Людмила Юльевна – канд. хим. наук, зав. лаб. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Беларусь). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Information about the authors

Khaminets Siarhei G. – Ph. D. (Chemistry), Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: holyfreezer@gmail.com

Matveichuk Siarhei V. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov str., 220072, Minsk, Belarus). E-mail: msv@ifoch.bas-net.by

Tychinskaya Lyudmila Y. – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus. (13, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

КАЛОИДНАЯ ХИМИЯ
COLLOID CHEMISTRY

УДК 631.83
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-18-25>

Поступила в редакцию 26.09.2022
Received 26.09.2022

**Д. В. Чередниченко, П. Д. Воробьев, В. В. Шевчук, А. Д. Воробьев,
Т. Н. Поткина, Е. В. Лаевская**

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ
НА ПРОЦЕСС ФАЗООБРАЗОВАНИЯ
В НАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА КАЛИЯ**

Аннотация. Исследован процесс кристаллизации сульфата калия из водных растворов в присутствии органических модификаторов, содержащих фосфоновые, фосфатные, сульфоновые, сульфатные и карбоксильные функциональные группы. Показано, что введение органических веществ оказывает ингибирующее действие на образование кристаллов сульфата калия. Наибольшее ингибирующее действие оказывают модификаторы, содержащие сульфоновые, сульфатные и фосфоновые функциональные группы. Эффективность модификаторов, содержащих карбоксильные группы, существенно ниже. Образование стабильных пересыщенных растворов сульфата калия достигается при введении органических модификаторов в количестве 0,25–0,50 %.

Ключевые слова: кристаллизация, сульфат калия, модификаторы, зародыши, критический радиус, пересыщение, скорость образования зародышей

Для цитирования. Влияние полимерных и неорганических модификаторов на процесс фазообразования в насыщенных растворах сульфата калия / Д. В. Чередниченко [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2023. – Т. 59, № 1. – С. 18–25. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-18-25>

D. V. Cherednichenko, P. D. Vorobiev, V. V. Shevchuk, A. D. Vorobiev, T. N. Potkina, E. V. Layevskaya

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

**INFLUENCE OF POLYMER AND INORGANIC MODIFIERS ON THE PROCESS
OF PHASE FORMATION IN POTASSIUM SULFATE SATURATED SOLUTIONS**

Abstract. The process of potassium sulfate crystallization from aqueous solutions in the presence of organic modifiers containing phosphonic, phosphate, sulfonic, sulfate and carboxyl functional groups has been studied. It is shown that the introduction of organic substances has an inhibitory effect on the formation of potassium sulfate crystals. Modifiers containing sulfonic, sulfate and phosphonic functional groups have the greatest inhibitory effect. The effectiveness of modifiers containing carboxyl groups is significantly lower. The formation of stable supersaturated solutions of potassium sulfate is achieved by introducing organic modifiers in an amount of 0.25 – 0.50%.

Keywords: Crystallization, potassium sulfate, modifiers, nuclei, critical radius, supersaturation, nucleation rate

For citation. Cherednichenko D. V., Vorobiev P. D., Shevchuk V. V., Vorobiev A. D., Potkina T. N., Layevskaya E. V. Influence of polymer and inorganic modifiers on the process of phase formation in potassium sulfate saturated solutions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 1, pp. 18–25 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-18-25>

Введение. Кристаллизация – процесс образования новой твердой фазы, выделяющейся из раствора – представляет собой фазовый переход вещества из состояния пересыщенной маточной среды в кристаллическое химическое соединение с меньшей свободной энергией. Кристаллизация из растворов является основным процессом во многих отраслях химической промышленности, в частности, при галургической переработке калийно-сульфатных солей природного и техногенного происхождения (Pat. US 4342737A; Pat. US 3634041A) [1]. В данном случае исключительное

влияние на процесс производства оказывает механизм и кинетика процессов образования и роста кристаллов сульфата калия. Кроме промышленного значения, изучение кристаллизации имеет научный интерес, так как многие теоретические вопросы фазовых переходов до сих пор остаются дискуссионными.

Стадия нуклеации (возникновение зародышей кристаллов в пересыщенном растворе) характеризуется индукционным периодом, который уменьшается по мере роста степени пересыщения раствора. При некоторой критической величине метастабильный раствор превращается в лабильный, в котором идет самопроизвольная кристаллизация [2, 3]. Рост кристаллов происходит в результате диффузии образующих кристаллическую решетку частиц (ионов, молекул) и их ассоциатов к поверхности растущего кристалла через примыкающий к ней диффузионный пограничный слой жидкости. Через этот же слой в обратном направлении движутся молекулы воды, высвободившиеся при разрушении гидратных оболочек частиц у границы с твердой поверхностью. В результате происходит ориентированное вращивание достигших поверхности частиц в кристаллическую решетку [3, 4].

Одним из способов регулирования процессов фазообразования (ускорение или ингибирование кристаллизации) является использование модификаторов различной природы. Для систем на основе солей кальция и магния достаточно подробно изучено влияние органических модификаторов, содержащих фосфоновые, сульфоновые, карбоксильные группы, на процесс образования и рост кристаллов. Исследование эффективности ингибирующего действия модификаторов в таких системах имеет важное практическое значение в связи с необходимостью подавления солеотложений в водооборотных и котельных системах [5, 6]. Для систем на основе сульфата калия литературные данные ограничены описанием результатов влияния ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} на кристаллизацию сульфата калия из водных растворов в зависимости от pH [7, 8].

В настоящей работе изучено влияние органических модификаторов различного химического состава, содержащих фосфоновые, фосфатные, сульфоновые, сульфатные, карбоксильные функциональные группы, на кристаллизацию сульфата калия из водных растворов. Результаты исследований имеют практическое значение для оценки и прогнозирования эффективности модификаторов в процессах регулирования фазообразования в процессах галургического получения сульфата калия и применения жидких сульфатных удобрений в системах фертигации.

Экспериментальная часть. В работе использовали сульфат калия K_2SO_4 марки «х. ч.» (ГОСТ 4145–74), в качестве модификаторов – алкилсульфонаты натрия (АСН) С10 (Merck 8.41036) и АС С10 (Merck O4003), диэтилентриамин-пента (метиленфосфоновая кислота) кислоту (ДТРМРА) (Merck D2565), натриевую соль полиакриловой кислоты, модифицированную сульфоновыми функциональными группами (ППА-Na MAS, Mr 2500-5000), триполифосфат натрия (ТПФ Na) (Merck 238503). Модификаторы вводили в раствор сульфата калия в количестве 0,1–0,75 мас.% от массы K_2SO_4 .

Процесс кристаллизации сульфата калия исследовали с использованием кристаллизатора Syrris Atlas Potassium, оборудованного системой охлаждения. Режим охлаждения задавали с помощью ПО реактора и контролировали с использованием температурного датчика. Скорость охлаждения составляла 20 град/ч, скорость перемешивания – 50 об/мин. После достижения заданной температуры (20 °С) раствор выдерживали при постоянном перемешивании в течение 72 ч. Ход кристаллизации контролировали по изменению светопоглощения реакционной смеси, которое определяли нефелометрическим методом с помощью датчика мутности. Данные записывались в автоматическом режиме с использованием программного обеспечения Atlas 1.4.

Для снятия насыщения и растворения микрзародышей солевой раствор, насыщенный при 40 °С, согласно данным о растворимости сульфата калия (Pat. US 4342737A), нагревали до 60 °С и выдерживали в течение 2 ч, затем охлаждали до 20 °С.

За индукционный период кристаллообразования принимали промежуток времени τ , прошедший с момента смешения двух растворов, содержащих осадкообразующие ионы, до начала формирования твердой фазы, который определяли по изменению светопоглощения в системе. Для повышения точности результатов скорость охлаждения системы подбирали таким образом, чтобы индукционный период составлял не менее 5 мин.

Результаты и их обсуждение. Сульфат калия образует кристаллы преимущественно орторомбической сингонии с параметрами кристаллической решетки $a = 5,572 \text{ \AA}$, $b = 10,072 \text{ \AA}$, $c = 7,483 \text{ \AA}$ [9]. Грани кристалла, как показано в работе (Pat. US 4342737A), характеризуются различной энергией сорбции примесей, что обуславливает неравномерный рост кристалла по различным граням в зависимости от условий кристаллизации.

Как известно, процесс кристаллизации сопровождается уменьшением удельной поверхностной энергии системы. Объединение частиц в субмикрорекристалл (дозародышевый ассоциат) понижает энергию системы, в то же время появление новой поверхности раздела фаз ее увеличивает. Таким образом, по мере роста субмикрорекристалла кривая, описывающая затрачиваемую на его образование работу, имеет экстремальный характер: сначала растет, а затем убывает. Субмикрорекристалл, для которого работа образования максимальна, называется критическим зародышем. Ассоциаты с размерами больше критического значения устойчивы и превращаются в зародыши, которые затем вырастают в кристалл. Скорость образования зародышей резко возрастает после достижения некоторого критического пересыщения. Согласно флуктуационной теории фазообразования, зародыш дает начало росту новой фазы в том случае, если его размеры становятся больше некоторого критического значения при данной степени пересыщения среды [10, 11]. Несмотря на то что средняя концентрация в гомогенном растворе остается постоянной, локальные флуктуации концентрации могут привести к формированию зародышей кристаллов, которые в дальнейшем могут снова распасться на отдельные компоненты.

Изменение свободной энергии системы в процессе образования и роста новой фазы связано с двумя факторами: с одной стороны, в процессе присоединения частицы к зародышу происходит снижение энергии системы, что может быть численно выражено как разница химических потенциалов частицы в растворе и в составе кристаллической фазы. С другой стороны, увеличение размера зародыша приводит к повышению поверхностной энергии системы. Численно изменение поверхностной энергии (ΔG) можно выразить уравнением:

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3} \times \frac{kT \ln S}{V_m} + 4\pi r^2 \delta, \quad (1)$$

где V_m – молекулярный объем ($V_m = M/\rho_T \cdot N_a$), $\text{дм}^3/\text{моль}$; T – температура, К; S – пересыщение; δ – поверхностная энергия, $\text{Дж}/\text{м}^2$; r – радиус кристаллического зародыша, м (допущение, что зародыш имеет форму сферы в связи с малым размером зародышей (Pat. US 4342737A)); k – постоянная Больцмана, $1,38 \times 10^{-23} \text{ Дж}/\text{К}$.

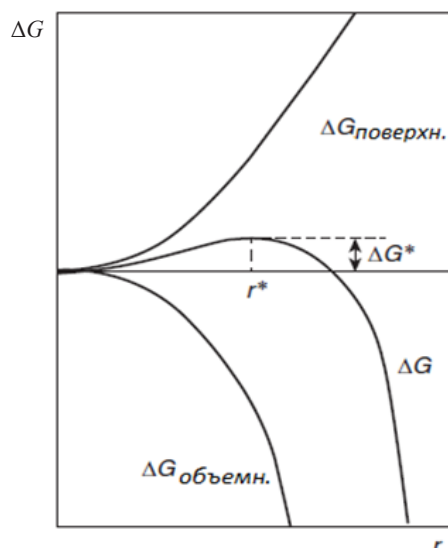


Рис. 1. Изменение общей энергии системы в зависимости от размера кристаллического зародыша

Fig. 1. The total energy change in the system depending on the size of the crystalline nucleus

Изменение общей энергии системы зависит от размера частиц и носит немонотонный характер (рис. 1).

Из рис. 1 следует, что свободная энергия системы имеет максимум при некотором (критическом) размере зародыша ($r_{кр}$), который может быть рассчитан:

$$r_{кр} = \frac{2\delta V_m}{kT \ln S}. \quad (2)$$

Количество входящих в состав критического зародыша агрегатов ($n_{кр}$) можно определить:

$$n_{кр} = \frac{4\pi r_{кр}^3}{3V_m}. \quad (3)$$

Агрегаты с размером меньше критического разрушаются, в то время как агрегаты с большим размером термодинамически стабильны и продолжают расти, поскольку присоединение новых частиц к таким агрегатам приводит к уменьшению свободной энергии системы.

Из рис. 1 и уравнения (4) следует, что величина потенциального барьера, препятствующего образованию новой

кристаллической фазы в растворе, критический размер зародыша и количество входящих в него частиц зависят от свойств кристаллизующегося вещества и свободной поверхностной энергии зародыша. Последняя может изменяться за счет адсорбции на поверхности агрегатов различного рода примесей и пресыщения системы. Очевидно, что чем больше величина $\Delta G_{кр}$, тем более стабильна система:

$$\Delta G = \frac{16\pi\delta^3 V_m^2}{3(kT \ln S)^2}. \quad (4)$$

В разбавленных или близких к насыщению растворах процессы образования и распада кластеров находятся в динамическом равновесии и система остается гомогенной. В пересыщенном растворе некоторые из зародышей могут достигнуть критического размера и в дальнейшем присоединение к такому зародышу новых ионов становится термодинамически более выгодным, что обуславливает формирование в системе новой фазы – кристаллов растворенного вещества.

Значение поверхностной энергии зародышей (σ) для веществ в индивидуальном состоянии может быть определено аналитически, но для систем, содержащих дополнительные примеси, которые способны повлиять на процесс кристаллизации, расчет целесообразнее выполнять с использованием аналитического выражения (5), полученного согласно теории Гиббса–Фольмера [12, 13]:

$$\sigma = \sqrt[3]{\frac{\ln \tau (RT)^3 \ln(S)^2}{\beta V_m^2}}, \quad (5)$$

где τ – индукционный период кристаллообразования, с; σ – поверхностная энергия, Дж/м²; β – геометрический фактор ($\beta = 16\pi/3$ для зародышей сферической формы); R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/моль·К.

Для определения скорости образования зародышей кристаллической фазы использовали следующую формулу:

$$J = \sqrt{\frac{D}{d^5} \times \frac{2 \ln S}{3\pi r_{кр}}} \times e^{\frac{-\Delta G_{кр}}{kT}}, \quad (6)$$

где D – коэффициент диффузии K_2SO_4 , м²/с ($D = 9,8 \cdot 10^{-10}$ м²/с [14]); d – средний диаметр ионов, образующих соединение $2K^+$ и SO_4^{2-} , м ($d = 3,3 \cdot 10^{-10}$ м [15]).

На рис. 2 представлены результаты исследования светопропускания растворов сульфата калия в индивидуальном состоянии и в присутствии добавок. Откуда видно, что введение добавок замедляет процесс образования новой фазы. Тенденция к ингибированию кристаллизации в большей степени выражена для соединений, содержащих сульфатные, сульфоновые (АСН и АС) и фосфоновые функциональные группы (ДТРМРА).

Использование органических соединений, содержащих карбоксильные и сульфоновые группы, приводит к увеличению индукционного периода приблизительно в 4 раза. В случае триполифосфата натрия увеличение индукционного периода несколько выше (рис. 2), чем в присутствии полиакрилата натрия, но ниже чем при использовании ДТРМРА и соединений, содержащих сульфоновые и сульфатные группы.

Растворы сульфата калия, содержащие добавки алкилсульфоната, алкилсульфата натрия и ДТРМРА, после начала кристаллизации в течение некоторого времени находятся в пересыщенном состоянии. Данная особенность, вероятно, связана с тем, что после на-

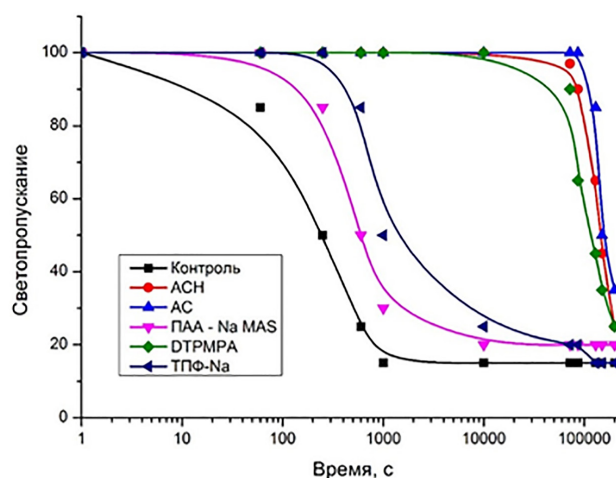


Рис. 2. Светопропускание растворов сульфата калия
Fig. 2. Light transmission of potassium sulfate solutions

чала кристаллизации уменьшается степень пересыщения раствора, что замедляет процесс кристаллизации и позволяет стабилизировать систему. Снижение концентрации сульфата калия в растворе происходит за счет постепенного роста сформировавшихся кристаллов.

В табл. 1 приведены термодинамические и кинетические характеристики системы на основе сульфата калия и скорости образования зародышей кристаллической фазы в присутствии модификаторов. Как видно, адсорбция молекул различной природы на поверхности формирующихся кристаллов вызывает увеличение их поверхностной энергии и повышает энергетический барьер, соответствующий переходу пересыщенного гомогенного раствора в стабильное гетерогенное состояние.

Увеличение энергетического барьера в свою очередь приводит к изменению критического размера кристалла. В присутствии добавок размер зародышей кристаллов увеличивается в среднем в 1,3 раза, что требует одновременного агрегирования 85–90 отдельных частиц, в то время как в системе без добавок для возникновения стабильного зародыша необходима агрегация порядка 30 частиц (таблица).

Термодинамические и кинетические характеристики системы на основе сульфата калия
Thermodynamic and kinetic characteristics of potassium sulfate systems

Наименование добавки	Термодинамические характеристики				Скорость образования зародыша, $J \times 10^{18}$, $1/\text{м}^3 \cdot \text{с}$
	поверхностная энергия, σ , $\times 10^3$ Дж/м ²	критический радиус зародыша, $r_{\text{кр}}$, нм	число частиц в зародыше, n , ед.	свободная поверхностная энергия зародыша, $\Delta G_{\text{кр}}$, $\times 10^{-20}$ Дж	
Без добавок (контроль)	4,55	0,93	31	1,7	2000,0
АСН	6,39	1,31	87	4,6	1,1
АС	6,46	1,33	90	4,8	0,8
ДТПМРА	6,36	1,30	85	4,5	1,4
ППА-Na MAS	5,02	1,03	42	2,2	450,0
ТПФ-Na	5,28	1,08	49	2,6	180,0

Скорость образования зародышей кристаллов зависит от количества агрегируемых частиц: чем больше частиц участвует в образовании кристалла, тем выше вероятность стабилизации системы, находящейся в состоянии пересыщения [2]. Присутствие в системе исследуемых добавок позволяет значительно снизить скорость образования зародышей и приводит к повышению «порога» пересыщения.

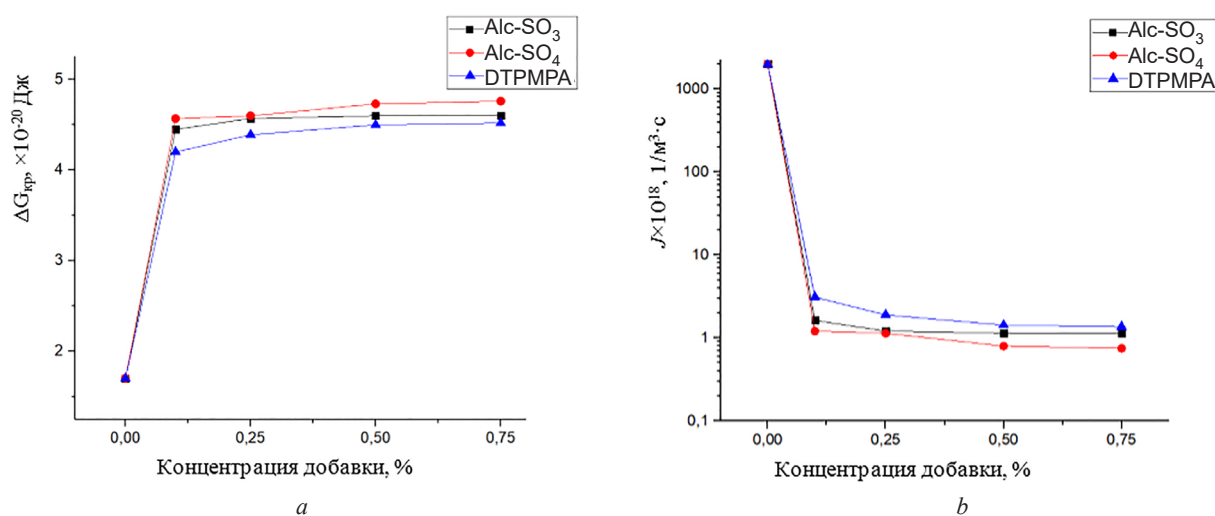


Рис. 3. Расчетные значения критического значения потенциального барьера (а) и скорости образования зародышей (b) в зависимости от концентрации добавки в растворе

Fig. 3. Calculated values of the potential barrier (a) and the rate of nucleation (b) critical values depending on the concentration of the additive in the solution

Как видно из рис. 3, на котором показаны расчетные значения критического значения потенциального барьера и скорости образования зародышей при различных концентрациях модификаторов, в диапазоне концентраций 0,25–0,50 % система стабилизируется, о чем свидетельствует незначительное изменение термодинамических параметров. В системе с АСН и АС насыщение наступает при меньшей концентрации, чем в случае ДТРМРА, что может быть связано с более высокой молекулярной массой ДТРМРА. На рис. 4 представлены микрофотографии кристаллических осадков сульфата калия, полученных в различных условиях.

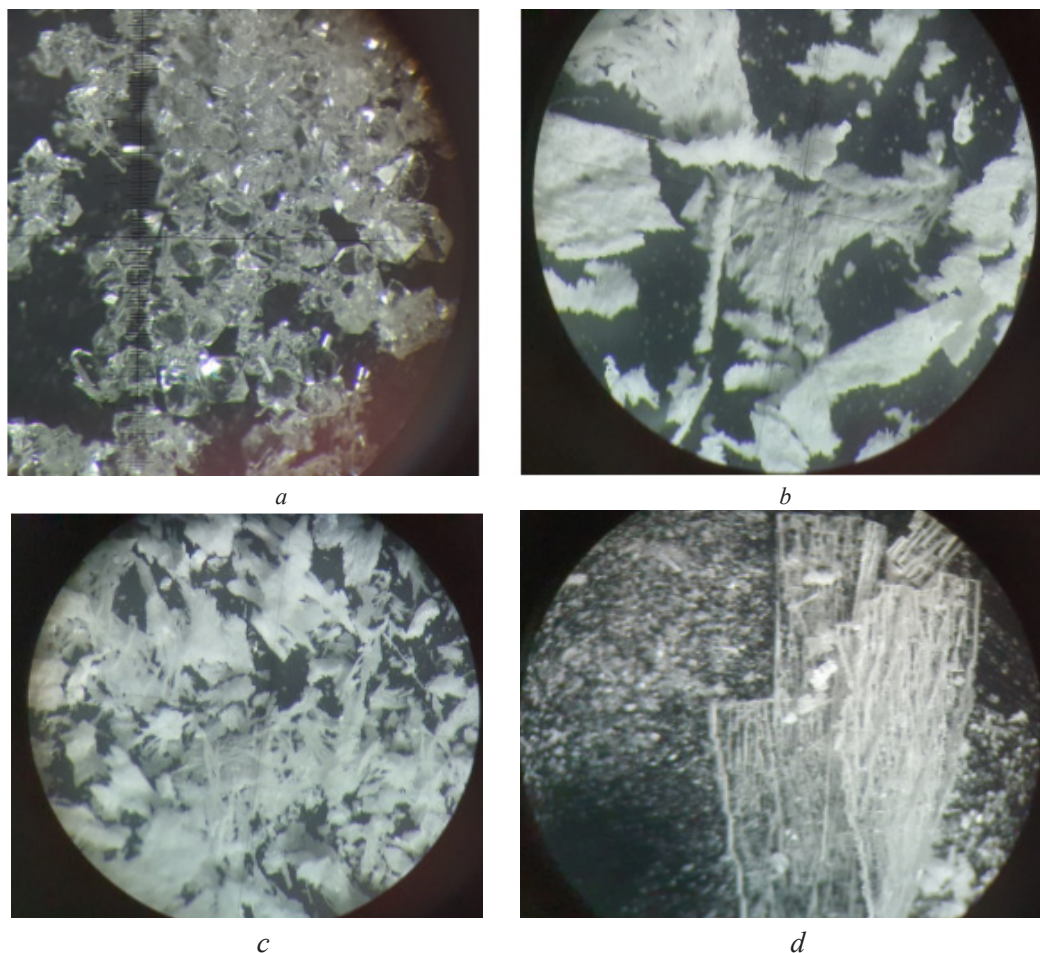


Рис. 4. Микрофотографии кристаллического осадка сульфата калия, полученного без добавок (а), в присутствии модификаторов (0,75 % от массы сульфата калия): АСН (b), ДТРМРА (c), АС (d)

Fig. 4. Micrographs of potassium sulfate crystalline precipitate obtained without additives (a) and in the presence of modifiers (0.75 % by weight of potassium sulfate): АСН (b), ДТРМРА (c), АС (d)

Как видно, в системе без добавок размер кристаллов сульфата калия составляет 0,5–2,0 мм, форма кристаллов характерна для осадков, кристаллизующихся в орторомбической сингонии. Форма кристаллов, полученных в присутствии модификаторов, мало зависит от типа добавленного соединения и существенно отличается от формы кристаллов в системе без добавок. Осадки представлены кристаллами пластинчатой формы достаточно крупных размеров. Подобная форма кристаллов, вероятно, связана с селективной адсорбцией молекул органических соединений на гранях и поверхностях кристаллов сульфата калия, имеющих максимальную энергию адсорбции, и преимущественным блокированием роста кристаллов в направлении соответствующих кристаллографических осей.

Результаты исследований имеют практическое значение для оценки и прогнозирования эффективности модификаторов в процессах регулирования фазообразования в процессах галуригического получения сульфата калия и использования жидких сульфатных удобрений в системах фертигации.

Заклучение. В результате исследований установлено, что введение органических модификаторов различного химического состава ингибирует кристаллизацию сульфата калия из водных растворов. Установлена зависимость эффективности ингибирующего действия от молекулярно-структурного строения модификаторов. Наличие сульфоновых, сульфатных и фосфоновых функциональных групп в молекуле модификатора обеспечивает максимальное ингибирующее действие, тогда как модификаторы, содержащие карбоксильные группы, менее эффективны. Для модификатора с более высокой молекулярной массой насыщение наступает при большей концентрации добавки.

Механизм ингибирующего действия исследуемых модификаторов связан, вероятно, с адсорбцией функциональных групп соединений на гранях кристаллов. Для регулирования процесса кристаллизации необходимо применение сравнительно больших дозировок соединений, что обусловлено сравнительно низким энергетическим барьером стабилизации микрородышей и, как следствие, высокой скоростью образования зародышей сульфата калия в системе, не содержащей ингибиторов кристаллизации.

Оценка термодинамических параметров системы на основе сульфата калия показала, что в присутствии модификаторов увеличивается размер термодинамически стабильных зародышей, что снижает вероятность их образования и позволяет получить стабильные пересыщенные растворы сульфата калия.

Список использованных источников

1. Mubarak, Y. A. Integrated Process for Potassium Sulfate and a Mixture of Ammonium Chloride / Y. A. Mubarak // *International Journal of Engineering & Technology*. – 2018. – Vol. 7, N 1. – P. 185–197. <http://doi.org/10.14419/ijet.v7i1.9188>
2. Industrial Crystallization. Fundamentals and Application / A. Lewis [et al.]. – Cambridge, University Press, 2015. – 352 p. <https://doi.org/10.1017/cbo9781107280427>
3. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии / Ю. Г. Фролов. – М.: Альянс, 2004. – 464 с.
4. Nielsen, A. E. Electrolyte Crystal Growth Mechanisms / A. E. Nielsen // *J. Cryst. Growth*. – 1984. – Vol. 67, N 2. – P. 289–310. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(84\)90189-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(84)90189-1)
5. Reddy, M. M. Calcite Crystal Growth Rate Inhibition by Polycarboxylic Acids / M. M. Reddy, A. R. Hoch // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2001. – Vol. 235, N 2. – P. 365–370. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7378>
6. Чаусов, Ф. Ф. Влияние адсорбируемых примесей на рост кристаллов малорастворимых солей из сильнопересыщенных растворов / Ф. Ф. Чаусов // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. – 2012. – Т. 55, № 1. – С. 32–37.
7. Impurity effect of iron(III) on the growth of potassium sulfate crystal in aqueous solution / N. Kubota [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 1999. – Vol. 196, N 1. – P. 156–163. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00758-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00758-1)
8. Unsteady-state impurity effect of chromium (III) on the growth rate of potassium sulfate crystal in aqueous solution / L. Guzman [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 1997. – Vol. 181, N 3. – P. 272–280. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(97\)00161-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(97)00161-9)
9. Adsorption energetics of potassium sulfate dye inclusion crystals / D. Cartera [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2003. – Vol. 647, N 1–3. – P. 65–73. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(02\)00511-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00511-2)
10. Interfacial electrostatics guiding the crystallization of CaCO₃ underneath monolayers of calixarenes and resorcarenes / D. Volkmer [et al.] // *J. Mater. Chem*. – 2004. – Vol. 14 – P. 2249–2259. <https://doi.org/10.1039/b403132f>
11. Bouropoulos, N. C. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions / N. C. Bouropoulos, P. G., Koutsoukos // *J. Cryst. Growth*. – 2000. – Vol. 213. – P. 381–388. [https://doi.org/10.1016/C0022-0248\(00\)00351-1](https://doi.org/10.1016/C0022-0248(00)00351-1)
12. Garside, J. *Advances in Industrial Crystallization* / J. Garside, R. J. Davey, A. G. Jones. – Butterworth-Heinemann Ltd, 1991. – 244 p.
13. Kalia, A. K. Growth of potassium hydrogen sulphate crystals in the presence of ionic species / A. K. Kalia // *J. Cryst. Growth*. – 1976. – Vol. 35, N 3. – P. 334–336. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(76\)90198-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(76)90198-6)
14. Mullin, J. W. Diffusion Coefficients of Potassium Sulfate in Water / J. W. Mullin, A.W. Nienow // *Journal of Chemical and Engineering*. – 1964. – Vol. 9, N 4. – P. 526–527. <https://doi.org/10.1021/je60023a016>
15. Marcus, Y. Ionic Radii in Aqueous Solutions / Y. Marcus // *Chem. Rev.* – 1988. – Vol. 88, N 8. – P. 1475–1498. <https://doi.org/10.1021/cr00090a003>

References

1. Mubarak Y. A. Integrated Process for Potassium Sulfate and a Mixture of Ammonium Chloride. *International Journal of Engineering & Technology*, 2018, vol. 7, no. 8, pp. 185–197. <http://doi.org/10.14419/ijet.v7i1.9188>
2. Lewis A. E., Seckler M., Kramer H., Rosmalen G. *Industrial Crystallization. Fundamentals and Application*. Cambridge, University Press, 2015. 352 p. <https://doi.org/10.1017/cbo9781107280427>
3. Frolov Yu. G. *Colloid chemistry course*. Moscow: Al'yans Publ., 2004. 464 p. (in Russian).

4. Nielsen A. E. Electrolyte Crystal Growth Mechanisms. *Journal of Crystal Growth*, 1984, vol. 67, no. 2, pp. 289–310. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(84\)90189-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(84)90189-1)
5. Reddy M. M., Hoch A. R. Calcite Crystal Growth Rate Inhibition by Polycarboxylic Acids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, vol. 235, no. 2, pp. 365–370. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7378>
6. Chausov F. F. *Effect of adsorbed impurities on the growth of crystals of low-soluble salts from highly supersaturated solutions*. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya = ChemChemTech*, 2012, vol. 55, no. 1, pp. 32–37 (in Russian).
7. Kubota N., Katagiri K., Yokota M., Sato A., Yashiro H., Itai K. Impurity effect of iron(III) on the growth of potassium sulfate crystal in aqueous solution. *Journal of Crystal Growth*, 1999, vol. 196, no. 1, pp. 156–163. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00758-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00758-1)
8. Guzman L., Maeda K., Hirota Sh., Yokota M., Kubota N. Unsteady-state impurity effect of chromium (III) on the growth rate of potassium sulfate crystal in aqueous solution. *Journal of Crystal Growth*, 1997, vol. 181, no. 3, pp. 272–280. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(97\)00161-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(97)00161-9)
9. Carter D. J., Rohl A. L., Gale J. D., Fogg A. M., Gurney R. W., Kahr B. Adsorption energetics of potassium sulfate dye inclusion crystals. *Journal of Molecular Structure*, 2003, vol. 647, no. 1-3, pp. 65–73. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(02\)00511-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00511-2)
10. Volkmer D., Fricke M., Agena C., Mattay J. Interfacial electrostatics guiding the crystallization of CaCO₃ underneath monolayers of calixarenes and resorcurenes. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, vol. 14, pp. 2249–2259. <https://doi.org/10.1039/b403132f>
11. Vouropoulos N. C., Koutsoukos P.G. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth*, 2000, vol. 213, pp. 381–388. [https://doi.org/10.1016/C0022-0248\(00\)00351-1](https://doi.org/10.1016/C0022-0248(00)00351-1)
12. Garside J., Davey R. J., Jones A.G. *Advances in Industrial Crystallization*. Butterworth-Heinemann Ltd, 1991. 244 p.
13. Kalia A. K. Growth of potassium hydrogen sulphate crystals in the presence of ionic species. *Journal of Crystal Growth*, 1976, vol. 35, no. 3, pp. 334–336. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(76\)90198-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(76)90198-6)
14. Mullin J. W., Nienow A.W. Diffusion Coefficients of Potassium Sulfate in Water. *Journal of Chemical and Engineering*, 1964, vol. 9, no. 4, pp. 526–527. <https://doi.org/10.1021/je60023a016>
15. Marcus Y. Ionic Radii in Aqueous Solutions. *Chemical Reviews*, 1988, vol. 88, no. 8, pp. 1475–1498. <https://doi.org/10.1021/cr00090a003>

Інфармацыя аб аўтарах

Чередніченко Денис Віктаравіч – канд. хім. навук, вяд. наўч. супраўднік. Інстытут абычай і неарганічнай хіміі НАН Беларусі (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: cherednichenko_dv@tut.by

Вороб'ев Павел Дмiтравіч – канд. хім. навук, вяд. наўч. супраўднік. Інстытут абычай і неарганічнай хіміі НАН Беларусі (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: pdvc@tut.by

Шевчук Вячаслав Влaдiмiравіч – член-карэспандэнт, д-р хім. навук, зав. аддэлам. Інстытут абычай і неарганічнай хіміі НАН Беларусі (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: shevchuk-slava@rambler.ru

Вороб'ев Артем Дмiтравіч – канд. тэхн. навук, зав. лаб. Інстытут абычай і неарганічнай хіміі НАН Беларусі (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: avorobiov@igic.bas-net.by by mail to: shevchuk-slava@rambler.ru

Поткіна Тат'яна Ніколаевна – канд. хім. навук, вяд. наўч. супраўднік. Інстытут абычай і неарганічнай хіміі НАН Беларусі (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: potkina@igic.bas-net.by

Лавская Елена Васильевна – канд. тэхн. навук, вяд. наўч. супраўднік. Інстытут абычай і неарганічнай хіміі НАН Беларусі (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: layeuskaya@gmail.com

Information about the authors

Cherednichenko Denis V. – Ph. D. (Chemistry), 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: cherednichenko_dv@tut.by

Vorobiev Pavel D. – Ph. D. (Chemistry), 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: pdvc@tut.by

Shevchuk Viacheslav V. – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Head of 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: shevchuk-slava@rambler.ru

Vorobiev Artem D. – Ph. D. (Engineering), Head of the Industry 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: avorobiov@igic.bas-net.by by mail to: shevchuk-slava@rambler.ru

Potkina Tatyana N. – Ph. D. (Chemistry), 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: potkina@igic.bas-net.by

Layeuskaya Elena V. – Ph. D. (Engineering), 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: layeuskaya@gmail.com

АНАЛИТИЧНАЯ ХИМИЯ
ANALYTICAL CHEMISTRYУДК 544.08;54:062
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-26-34>Поступила в редакцию 08.11.2022
Received 08.11.2022**З. И. Куваева, С. П. Качерская, О. С. Мاستицкая, Е. А. Хвалова***Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь***РАЗРАБОТКА И ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
КОНСЕРВАНТОВ В СИРОПЕ НАТРИЯ ОКСИБУТИРАТА**

Аннотация. Предложен простой, быстрый, чувствительный метод определения консервантов (метилпарагидроксибензоата, пропилпарагидроксибензоата) в готовой лекарственной форме натрия оксибутирата в виде сиропа, основанный на одновременном определении консервантов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Выполнена валидация ВЭЖХ методики. Коэффициент корреляции линейности методики составил 0,999 в диапазоне применения 80–120 % от нормируемого значения. Калибровочный график линеен в области 0,495–0,990 мг/мл метилпарагидроксибензоата и 0,165–0,330 мг/мл – пропилпарагидроксибензоата. Установлено, что аналитические характеристики методики испытаний (избирательность, линейность, правильность, повторяемость, воспроизводимость) удовлетворяют выбранным критериям приемлемости.

Ключевые слова: ВЭЖХ, консерванты, метилпарагидроксибензоат, пропилпарагидроксибензоат, разработка, валидация

Для цитирования. Разработка и валидация количественного определения консервантов в сиропе натрия оксибутирата / З. И. Куваева [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2023. – Т. 59, № 1. – С. 26–34. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-26-34>

Z. I. Kuvaeva, S. P. Kacherskaya, O. S. Mastitskaya, E. A. Khvalova*Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***DEVELOPMENT AND VALIDATION OF THE METHOD FOR QUANTITATIVE DETERMINATION
OF PRESERVATIVES IN SODIUM OXYBUTYRATE SYRUP**

Abstract. A simple, fast, sensitive method for the determination of preservatives (methyl parahydroxybenzoate, propyl parahydroxybenzoate) in the finished dosage form of sodium oxybutyrate syrup based on the simultaneous determination of preservatives using high performance liquid chromatography (HPLC) is proposed. The HPLC method was validated. The correlation coefficient of the linearity of the technique was 0.999 in the application range of 80–120 % of the normalized value. The calibration graph is linear in the region of 0.495–0.990 mg/ml of methyl 4-hydroxybenzoate and 0.165–0.330 mg/ml of propyl 4-hydroxybenzoate. It has been established that the analytical characteristics of the test procedure (selectivity, linearity, correctness, repeatability, reproducibility) satisfy the selected acceptance criteria.

Keywords: HPLC, preservatives, methyl 4-hydroxybenzoate, propyl 4-hydroxybenzoate, development, validation

For citation. Kuvaeva Z. I., Kacherskaya S. P., Mastitskaya O. S., Khvalova E. A. Development and validation of the method for quantitative determination of preservatives in sodium oxybutyrate syrup. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 1, pp. 26–34 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-26-34>

Введение. Натрий оксибутират является сильным антигипоксантом, защищающим организм от кислородного голодания при больших физических нагрузках, при тяжелых сосудистых заболеваниях и поражениях дыхательного аппарата. Антигипоксическое действие натрия оксибутирата обусловлено его способностью активизировать бескислородное окисление энергетических субстратов и уменьшать потребность организма в кислороде [1]. Одной из лекарственных форм натрия оксибутирата является сироп, содержащий наряду с натрием оксибутиратом сорбитол и сахарин, а также консерванты метилпарагидроксибензоат, пропилпарагидроксибензоат [2], количественное содержание которых необходимо контролировать в лекарственном средстве [3].

Метилпарагидроксибензоат и пропилпарагидроксибензоат широко применяются в качестве консервантов, в том числе в лекарствах и косметических средствах [4]. Указанные консерванты проявляют микробиостатическую активность против широкого спектра бактерий, дрожжей и плесени [5].

Цель данной работы – разработка и валидация методики количественного определения консервантов (метилпарагидроксибензоата и пропилпарагидроксибензоата) в сиропе натрия оксибутирата методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Экспериментальная часть. ВЭЖХ анализ выполняли на жидкостном хроматографе «Agilent 1100», оборудованном дегазатором, четырехканальным градиентным насосом, термостатом колонок, автосамплером, термостатом образцов, диодно-матричным детектором. Обработку данных осуществляли с помощью программного обеспечения ChemStation Rev.B. 04.03.

Для приготовления раствора сравнения использовали метипарагидроксибензоат (Glentham life sciences, > 99,0 %); пропилпарагидроксибензоат (Glentham life sciences, > 99 %), воду для хроматографии Р [3]. Для приготовления подвижной фазы использовали раствор калия дигидрофосфата Р (KH_2PO_4) с молярной концентрацией 0,05 моль/л в смеси с метанолом для ВЭЖХ в объемном соотношении 35 : 65. Все реактивы соответствовали квалификации, рекомендуемой в работе [3].

Приготовление испытуемого раствора: 2,0 мл сиропа натрия оксибутирата (производства ИФОХ НАН Беларуси) переносили в мерную колбу вместимостью 25 мл, доводили до метки подвижной фазой и перемешивали. Затем 1,0 мл полученного раствора переносили в мерную колбу вместимостью 10 мл, доводили до метки подвижной фазой и перемешивали.

Приготовление раствора сравнения: 37,5 мг метилпарагидроксибензоата, 13,0 мг пропилпарагидроксибензоата переносили в мерную колбу вместимостью 250 мл и растворяли в подвижной фазе, доводили раствор до метки и перемешивали. 1,0 мл полученного раствора переносили в мерную колбу вместимостью 25 мл, доводили подвижной фазой до метки при перемешивании. Все растворы перед введением в хроматограф были профильтрованы через мембранный или шприцевой фильтр с размером пор не более 0,45 мкм.

Валидацию ВЭЖХ-методики проводили на хроматографической колонке Zorbax Eclipse XDB-C18 (150 мм, 4,6 мм, 5 мкм), а элюирование в изократическом режиме со скоростью 1,3 мл/мин при температуре 25 °С. Детектирование консервантов осуществляли при длине волны 272 нм.

Результаты и их обсуждение. Одним из этапов выполнения работы являлся выбор хроматографической колонки. Колонка должна удовлетворять одному из параметров пригодности системы, а именно удовлетворительное хроматографическое разделение [3]. Мы использовали хроматографические колонки, заполненные адсорбентами, одинаковыми по химической природе, но различные по расположению концевых групп и размерам частиц: Zorbax Eclipse XDB-C18 (150 мм, 4,6 мм, 5 мкм), Zorbax Eclipse Plus C18 (150 мм, 4,6 мм, 5 мкм), Zorbax SB C18 (150 мм, 3 мм, 5 мкм).

Как видно из приведенных хроматограмм испытуемого раствора (рис. 1–3), удовлетворительное хроматографическое разделение наблюдается на хроматограмме, полученной с использованием колонки Zorbax Eclipse XDB-C18 (150 мм, 4,6 мм, 5 мкм). В ходе работы изучены условия хроматографирования стандартных растворов метилпарагидроксибензоата и пропилпарагидроксибензоата [6, 7]. Идентификацию хроматографических пиков проводили по времени удерживания и характерным спектрам для каждого вещества.

При валидации методики количественного определения метилпарагидроксибензоата и пропилпарагидроксибензоата в сиропе были получены результаты по следующим валидационным характеристикам: специфичность, линейность, правильность, прецизионность, включая повторяемость и внутрилабораторную воспроизводимость [8, 9].

Пригодность системы. Испытания на определение пригодности системы проводили на растворе сравнения. Пригодность хроматографической системы характеризовалась следующими параметрами: число теоретических тарелок (N), фактор асимметрии (A_s), время удерживания, разрешение пиков (R_s).

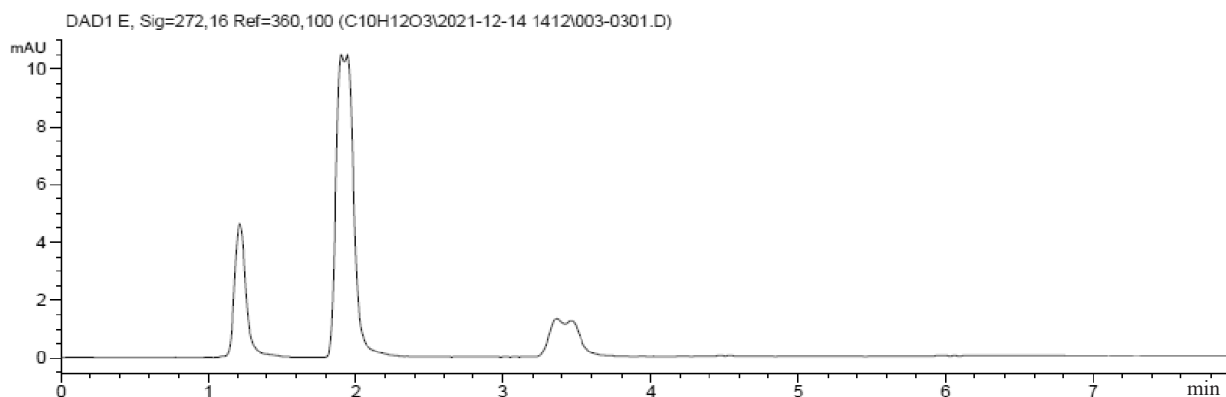


Рис. 1. Колонка Zorbax Eclipse Plus C18 (150 мм, 4,6 мм, 5 мкм)
 Fig. 1. Column Zorbax Eclipse Plus C18 (150 mm, 4.6 mm, 5 μm)

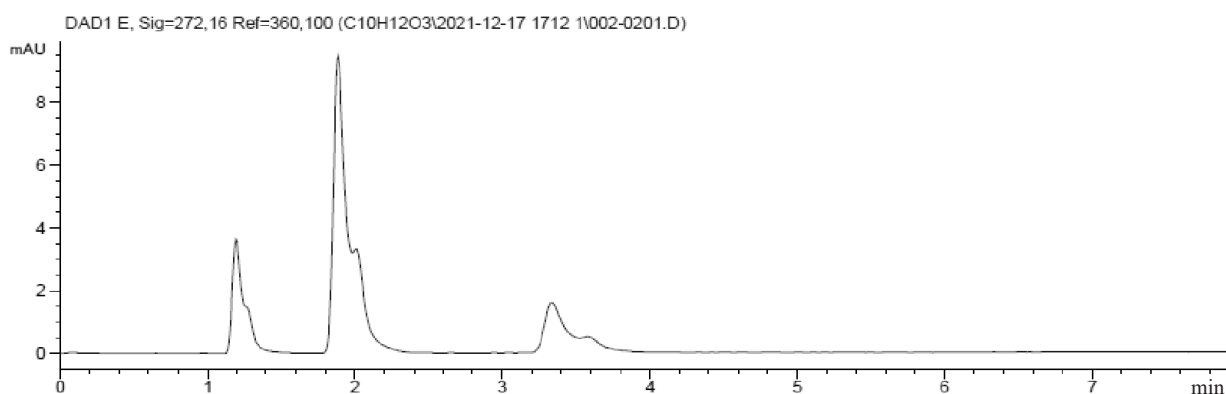


Рис. 2. Колонка Zorbax SB C18 (150 мм, 3 мм, 5 мкм)
 Fig. 2. Column Zorbax SB C18 (150 mm, 3 mm, 5 μm)

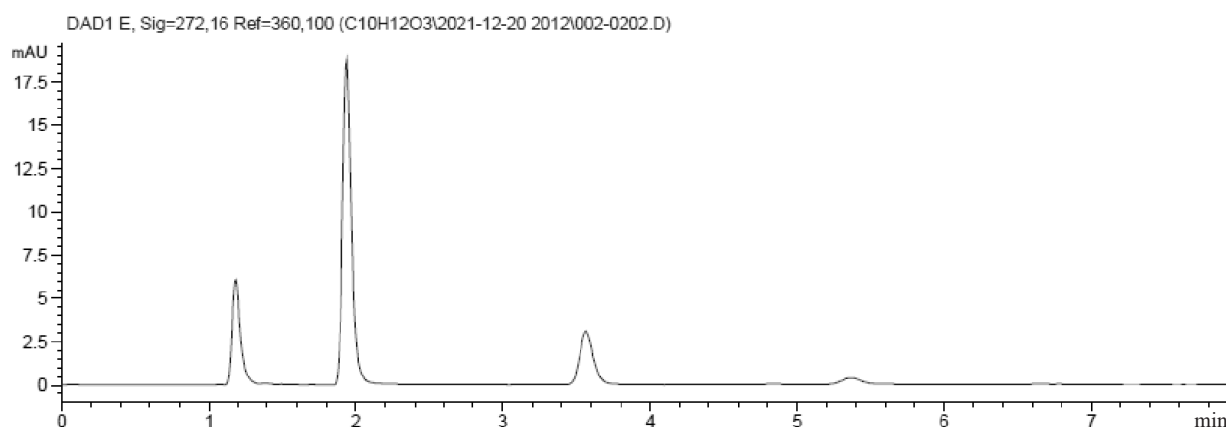


Рис. 3. Колонка Zorbax Eclipse XDB-C18 (150 мм, 4,6 мм, 5 мкм)
 Fig. 3. Column Zorbax Eclipse XDB-C18 (150 mm, 4.6 mm, 5 μm)

Приведенные в табл. 1 данные свидетельствуют, что полученные результаты находятся в пределах, установленных для валидации норм. Относительное стандартное отклонение площади пиков, рассчитанное из шести последовательных введений раствора сравнения, составляет 0,23 % для метилпарагидроксибензоата и 0,77 % для пропилпарагидроксибензоата. Эффективность хроматографической колонки составляет 4893 теоретических тарелок для пика метилпарагидроксибензоата и 6968 – для пика пропилпарагидроксибензоата. Фактор асимметрии для пика

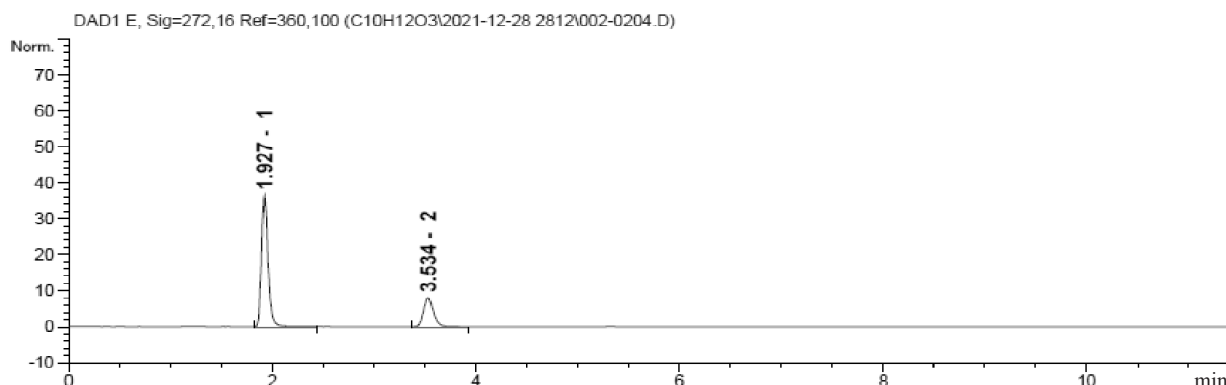


Рис. 4. Хромотаграма прыгоднасці сістэмы: 1 – метылпарагідроксибензоат; 2 – пропилпарагідроксибензоат

Fig. 4. System suitability chromatogram: 1 – methyl parahydroxybenzoate; 2 – propyl parahydroxybenzoate

Т а б л и ц а 1. Рэзулты прыгоднасці хромотаграфічнай сістэмы для метылпарагідроксибензоата і пропилпарагідроксибензоата

Table 1. Chromatographic system suitability results for methyl parahydroxybenzoate and propyl parahydroxybenzoate

номер опыта	Метилпарагідроксибензоат				Пропилпарагідроксибензоат				
	площадь пиков	A_s	N	время удерживания, мин	площадь пиков	A_s	N	время удерживания, мин	R_s
1	156,67	1,30	4862	1,927	53,80	1,23	6933	3,539	11,48
2	155,91	1,28	4914	1,926	52,77	1,24	6961	3,535	11,49
3	156,00	1,28	4892	1,926	52,72	1,22	6948	3,532	11,46
4	156,14	1,25	4907	1,927	53,03	1,20	7032	3,534	11,50
5	156,86	1,29	4906	1,928	53,41	1,24	6976	3,535	11,47
6	156,06	1,23	4877	1,928	53,06	1,19	6960	3,536	11,44
Среднее значение	156,27	1,27	4893	1,927	53,13	1,22	6968	3,535	11,47
Стандартное отклонение, %	0,36	–	–	–	0,41	–	–	–	–
Относительное стандартное отклонение, %	0,23	–	–	–	0,77	–	–	–	–

метилпарагідроксибензоата – 1,27, а для пика пропилпарагідроксибензоата – 1,22. Среднее время удерживания пика метилпарагідроксибензоата – 1,93 мин, пика пропилпарагідроксибензоата – 3,54 мин. Среднее разрешение пиков метилпарагідроксибензоата и пропилпарагідроксибензоата составляет 11,47.

Специфичность. Специфичность данной методики заключается в способности определять консерванты в присутствии всех компонентов, входящих в состав лекарственного средства [10,11]. В качестве раствора сравнения использовали раствор плацебо.

Приготовление раствора плацебо. 10,0 мг натрия оксibuтирата, 2,40 г сорбитола (Glentham life sciences, > 97,0 %), 8,90 мг сахарина натрия (Glentham life sciences, > 99,0 %) переносили в мерную колбу вместимостью 25 мл, доводили до метки подвижной фазой и перемешивали. 1,0 мл полученного раствора переносили в мерную колбу вместимостью 25 мл, доводили до метки подвижной фазой и перемешивали.

Из приведенной хромотаграммы (рис. 5) видно, что раствор плацебо не имеет характерных пиков в области поглощения метилпарагідроксибензоата и пропилпарагідроксибензоата. Пик с временем удерживания 1,182 соответствует сахарину. Сорбитол и натрия оксibuтират не детектируются.

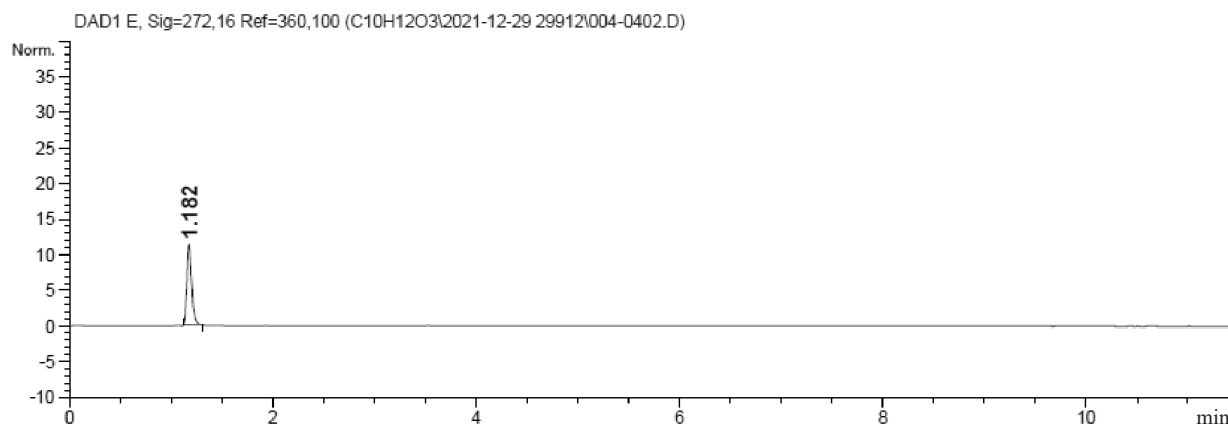


Рис. 5. Хроматограмма раствора плацебо

Fig. 5. Chromatogram of placebo solution

На рис. 6 приведена хроматограмма испытуемого раствора. Видно, что пик сахарина, присутствующий в лекарственном средстве, и пики определяемых консервантов хорошо разделены между собой: $R_s > 2$.

Линейность и диапазон применения. Линейность методики считается доказанной, если в рассматриваемом интервале концентраций наблюдается пропорциональность между количеством вещества в растворе и фактором отклика детектора. Диапазон линейности устанавливали на 5 растворах с разными концентрациями консервантов, распределенными равномерно в предполагаемом диапазоне применения методики испытания. Диапазон применения методики установлен в пределах от 80 для нижнего и до 120 % для верхнего предела количественного определения консервантов в лекарственном средстве. Критерием приемлемости линейности является коэффициент корреляции, величина которого должна быть не ниже 0,98 (R^2). Полученные результаты представлены на рис. 7, 8.

Как видно из графиков (рис. 7, 8) зависимость площади пика от количества определяемого вещества в пробе в диапазоне концентраций от 80 до 120 % от номинального значения носит линейный характер. Рассчитанные коэффициенты корреляции для метилпарагидроксибензоата и пропилпарагидроксибензоата удовлетворяют критерию приемлемости.

Правильность. Правильность методики устанавливалась по результатам анализа лекарственного препарата с содержанием консервантов 80, 100 и 120 % от номинального количества.

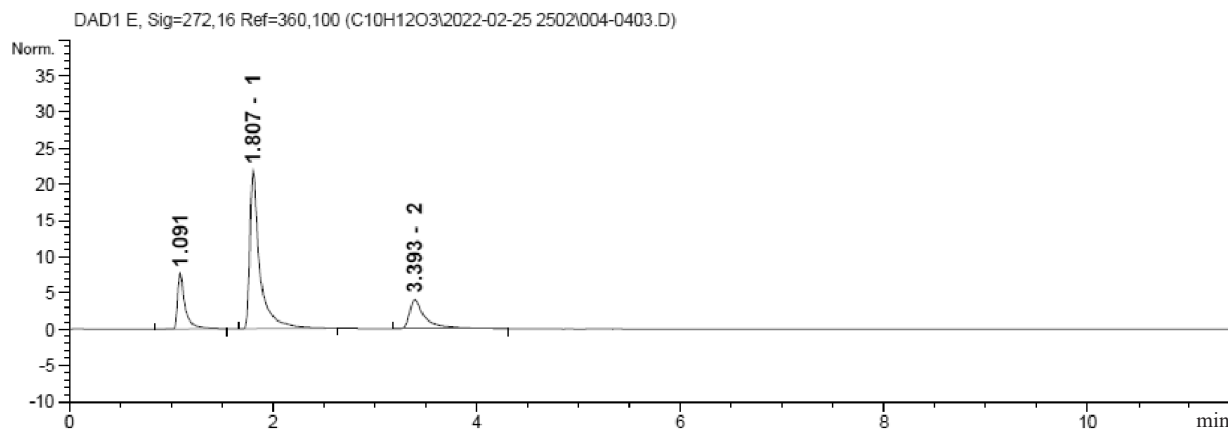


Рис. 6. Хроматограмма испытуемого раствора: 1 – метилпарагидроксибензоат; 2 – пропилпарагидроксибензоат

Fig. 6. Chromatogram of the test solution: 1 – methyl parahydroxybenzoate; 2 – propyl parahydroxybenzoate

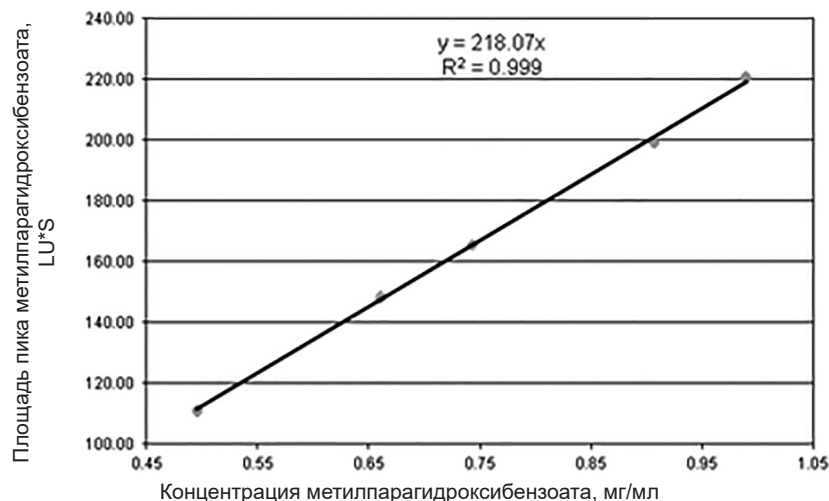


Рис. 7. График зависимости площади пика метилпарагидроксибензоата от концентрации в испытуемом растворе

Fig. 7. Peak area of methyl parahydroxybenzoate versus concentration in test solution

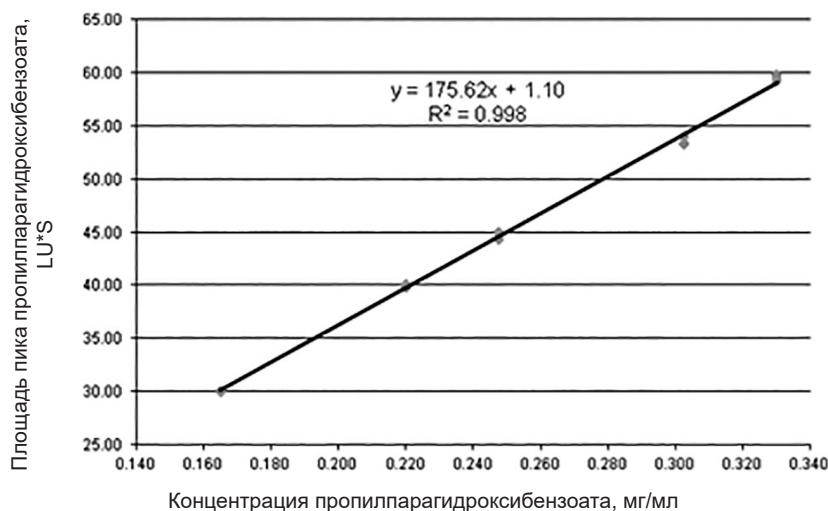


Рис. 8. График зависимости площади пика пропилпарагидроксибензоата от концентрации в испытуемом растворе

Fig. 8. Peak area of propyl parahydroxybenzoate versus concentration in the test solution

Расчет степени определения K_B проводили по формуле: $K_B = \bar{x} \cdot 100 / \mu$. Согласно полученным результатам (табл. 2), отношения смещения результатов измерения количественного содержания к абсолютному СКО (среднеквадратическому отклонению) среднего значения $\left(\frac{|\bar{x} - \mu| \sqrt{n}}{S} \right)$ не превышают табличного значения коэффициента Стьюдента $t(0,95; 2) = 4,30$ для метилпарагидроксибензоата (3,96) и пропилпарагидроксибензоата (1,87), что удовлетворяет критерию приемлемости. Для установления предварительного норматива контроля правильности выбираем наихудшее значение $K_B = 93,37\%$ (для метилпарагидроксибензоата), $K_B = 106,30\%$ (для пропилпарагидроксибензоата): $\Delta_{\text{ср}} = |100 - K_B|$. Степень определения находится в пределах установленной для валидационных испытаний нормы ($\pm 10\%$). Отсюда следует, что правильность методики подтверждена.

Повторяемость. Повторяемость методики считается удовлетворительной, если разность результатов двух параллельных определений меньше фактора, вычисленного по Пирсу ($|X_1 - X_2| < L(P, m) S_r$ при $P = 95\%$). Повторяемость оценивали определяя сходимость результатов испытуемого раствора путем повторения анализа на 6 пробах.

Т а б л и ц а 2. Параметры правильности по данным количественного определения содержания анализируемых консервантов

T a b l e 2. Correctness parameters according to the quantitative determination of the content of the analyzed preservatives

Показатель	Среднее значение выборки, \bar{x} , мг/л	Истинное значение, μ , мг/л	Стандартное отклонение, S	$\frac{ \bar{x} - \mu \sqrt{n}}{S}$	Степень определения K_B , %	Предварительный норматив контроля, Δ_c , %
Вблизи нижнего предела диапазона применения МИ						
Метилпарагидроксибензоат	614,1	600,0	12,5	2,0	102,4	2,4
Пропилпарагидроксибензоат	212,6	200,0	11,6	1,9	106,3	6,3
Вблизи середины диапазона применения МИ						
Метилпарагидроксибензоат	718,8	752,0	14,5	4,0	95,6	4,4
Пропилпарагидроксибензоат	258,1	252,0	8,0	1,3	102,4	2,4
Вблизи верхнего предела диапазона применения МИ						
Метилпарагидроксибензоат	746,9	800,0	12,0	3,7	93,4	6,6
Пропилпарагидроксибензоат	292,5	300,0	14,8	0,9	97,5	2,5

Т а б л и ц а 3. Повторяемость методики определения метилпарагидроксибензоата и пропилпарагидроксибензоата

T a b l e 3. Repeatability of the procedure for the determination of methyl parahydroxybenzoate and propyl parahydroxybenzoate

Метилпарагидроксибензоат							Пропилпарагидроксибензоат					
<i>Первая группа результатов наблюдения</i>												
Номер опыта	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
X_{i1} , мг/л	5,53	5,53	5,71	5,83	5,87	5,99	1,86	1,88	1,90	1,91	2,01	2,05
Размах $R1$	0,46						0,19					
Q_n1	0	0,18	0,12	0,04	0,12		0,02	0,02	0,01	0,10	0,04	
$\frac{(Q_n1)_{\max}}{R1}$	0,39 < 0,56 – выборка однородна						0,53 < 0,56 – выборка однородна					
$\bar{x}1$	5,74						1,94					
$S1$	0,19						0,08					
<i>Вторая группа результатов наблюдения</i>												
Номер образца	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
X_{i2} , мг/мл	5,67	5,72	5,74	5,83	5,85	5,91	1,82	1,83	1,86	1,90	1,93	2,06
Размах $R2$	0,24						0,24					
Q_n2	0,05	0,02	0,09	0,02	0,06		0,01	0,03	0,04	0,03	0,13	
$\frac{(Q_n2)_{\max}}{R2}$	0,38 < 0,56 – выборка однородна						0,54 < 0,56 – выборка однородна					
$\bar{x}2$	5,79						1,90					
$S2$	0,09						0,09					
$ \bar{x}1 - \bar{x}2 $	0,05						0,04					
S_r	2,15						0,56					
$ \bar{x}1 - \bar{x}2 = 0,05 < 2,8 \cdot 2,15 = 6,02$							$ \bar{x}1 - \bar{x}2 = 0,04 < 2,8 \cdot 0,56 = 1,57$					
<i>Повторяемость удовлетворительная</i>												

Согласно представленным результатам (табл. 3), разработанная методика обладает хорошей сходимостью.

Внутрилабораторная прецизионность. Внутрилабораторную прецизионность оценивали по критериям Фишера (F) и Стьюдента (t). Рассчитанные значения этих критериев не должны превышать табличные значения.

Таблица 4. Результаты определения метилпарагидроксибензоата и пропилпарагидроксибензоата в условиях внутрилабораторной прецизионности

Table 4. Results of the determination of methyl parahydroxybenzoate and propyl parahydroxybenzoate under conditions of intralaboratory precision

Метилпарагидроксибензоат		Пропилпарагидроксибензоат		
	аналитик 1	аналитик 2	аналитик 1	аналитик 2
Содержание в испытуемом растворе, χ , мг				
1-й день	5,94	5,90	1,99	1,88
2-й день	5,82	5,79	1,91	1,86
3-й день	5,95	5,96	1,93	2,00
4-й день	5,94	6,05	1,89	2,12
5-й день	5,93	5,67	1,88	1,83
\bar{x}_i , мг	5,92	5,87	1,92	1,94
$X_{\text{ср}}$, мг	5,895		1,93	
\bar{S}_i^2	0,05	0,15	0,04	0,12
$F = S_{\text{max}}^2/S_{\text{min}}^2$	$3,0 < F_{\text{tabl}}(P; f_1; f_2) = 6,39$ $P = 0,95; f_1 = 4; f_2 = 4$		$3,0 < F_{\text{tabl}}(P; f_1; f_2) = 6,39$ $P = 0,95; f_1 = 4; f_2 = 4$	
	Воспроизводимость обеих серий одинакова		Воспроизводимость обеих серий одинакова	
Среднее стандартное отклонение $\bar{S}(x) = \sqrt{\frac{f_1 S_1^2 + f_2 S_2^2}{f_1 + f_2}}$	$\bar{S}(x) = 0,32$		$\bar{S}(x) = 0,28$	
$\frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\bar{S}(x)} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} < t$ $t(P, f = n_1 + n_2 - 2) = 2,31$	0,25 < 2,31		0,11 < 2,31	
	Различие между средними значениями обеих серий незначимо		Различие между средними значениями обеих серий незначимо	

Согласно представленным результатам (таб. 4), рассчитанные значения критериев Фишера и Стьюдента меньше табличных, что подтверждает воспроизводимость методики испытаний.

Заключение. Разработанная и валидированная методика определения консервантов метилпарагидроксибензоата и пропилпарагидроксибензоата методом ВЭЖХ является точной, селективной ($R_s = 11,47$), воспроизводимой и может применяться при определении консервантов в готовой лекарственной форме. Методика позволяет надежно детектировать метилпарагидроксибензоат, пропилпарагидроксибензоат в сиропе натрия оксibuтирата с высокой достоверностью и правильностью при их содержании 0,495–0,990 и 0,165–0,330 мг/мл соответственно.

Список использованных источников

1. Вспомогательные вещества в таблеточном производстве / Ю. А. Егошина [и др.]. – Казань, КГМУ, 2003. – 15 с.
2. Большаков, В. Н. Вспомогательные вещества в технологии лекарственных форм / В. Н. Большаков. – Ленинград, 1991. – 48 с.
3. Государственная фармакопея Республики Беларусь: ГФ РБ II / под общ. ред. А. А. Шерякова. – Молодечно: Победа, 2013. – Т. 1. – 1120 с.
4. Дрозд, Е. А. Парабены: синтез и применение / Е. А. Дрозд // Наука – шаг в будущее: тез. докл. XIV студ. науч.-практ. конф., Минск, 30 ноября–4 декабря 2020 г. – Минск: БГТУ, 2020. – С. 25.
5. Колосова, Л. В. Эффективность антимикробных консервантов некоторых нестерильных лекарственных препаратов для приема внутрь / Л. В. Колосова, О. В. Гунар // Химико-фармацевт. журн. – 2015. – Т. 49, № 9. – С. 47–50.
6. Лебедев А. С. Разработка методик количественного анализа эфиров 4-гидроксибензойной кислоты (парабенов) в продуктах питания, косметике, жидких и таблетированных фармацевтических препаратах методом ОФ-ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием / А. С. Лебедев, В. Ю. Орлов, А. С. Петров // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2019. – Т. 63, № 1. – С. 11–17. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206301.6059>

7. Разработка и валидация определения амброксола гидрохлорида и посторонних примесей в сиропе методом ВЭЖХ / М. Р. Мцаришвили [и др.] // Человек и его здоровье. – 2016. – № 2. – С. 100–107.
8. Производство лекарственных средств: валидация методик испытаний: ТКП 432-2012 (02041). – Минск: Департамент фармацевт. пром-сти М-ва здравоохранения Респ. Беларусь, 2012. – 19 с.
9. Эпштейн, Н. А. О требованиях к пригодности хроматографической системе при контроле качества лекарственных субстанций и препаратов методом ВЭЖХ / Н. А. Эпштейн, С. В. Емшанова // Химико-фармацевт. журн. – 2008. – Т. 42, № 11. – С. 34–40.
10. Валидация ВЭЖХ-методики определения госсипола в субстанции «Кагоцел» / И. В. Киселева [и др.] // Фармация. – 2016. – Т. 65, № 8. – С. 18–24.
11. Касимова Д. Б. Валидация методики количественного определения азитромицина в субстанции методом ВЭЖХ / Д. Б. Касимова, Д. Т. Гаибнозарова // Южно-урал. науч. чтения. – 2016. – № 1(2). – С. 2–59.

References

1. Egoshina Yu. A., Potselueva L. A., Galiullina T. N. *Auxiliary substances in tablet production*. Kazan: KSMU, 2003. 15 p. (in Russian).
2. Bolshakov V. N. *Auxiliary substances in the technology of dosage forms*. Leningrad, 1991. 48 p. (in Russian).
3. Sheryakova A. A. (ed.). *State Pharmacopoeia of the Republic of Belarus. GF RB II. Vol. 1*. Molodechno: Pobeda Publ., 2013. 1120 p. (in Russian).
4. Drozd E. A. Parabens: synthesis and application. *Nauka – shag v budushchee: tez. dokl. XIV stud. nauch.-prakt. konf., Minsk, 30 noyabrya–4 dekabrya 2020 g.* [Science is a step into the future: abstracts of the XIV student scientific and practical conference of the Faculty of Technology of Organic Substances, Minsk, November 30th–December 4th, 2020]. Minsk: BSTU, 2020, pp. 25 (in Russian).
5. Kolosova L. V., Gunar O. V. Efficacies of antimicrobial conservants of various non-sterile medicines for oral use. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2015, vol. 49, no. 9, pp. 635–638. <https://doi.org/10.1007/s11094-015-1343-4>
6. Lebedev A. S., Orlov V. Yu., Petrov A. S. Development of HPLC-UV techniques for quantitative analysis of 4-hydroxybenzoic acid esters (parabens) in foodstuffs, cosmetics and pharmaceutical products. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya = ChemChemTech*, 2019, vol. 63, no. 1, pp. 11–17 (in Russian). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206301.6059>
7. Mtsariashvili M. R., Garmonov S. Yu., Nigmatullina R. I., Egorova S. N. Development and validation of a method of determining ambroxol hydrochloride and impurities in syrup with HPLC. *Chelovek i ego zdorov'e = Humans and their health*, 2016, no. 2, pp. 100–107 (in Russian).
8. ТКП 432-2012 (02041). *Technical code of practice “Manufacturing of medicines: validation of test methods”*. Minsk: Department of Pharmaceutical Industry of the Ministry of Health of the Republic of Belarus, 2012. 19 p. (in Russian).
9. Epshtein N. A., Emshanova S. V. Requirements to HPLC systems suitable for quality control of parent substances and dosage forms. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2008 vol. 42, no. 11, pp. 637–643. <https://doi.org/10.1007/s11094-009-0194-2>
10. Kiseleva I. V., Rudoy B. A., Pirogov A. V., Tolmacheva N. G. Validation of hplc procedure for determination of gossypol in the substance Kagocel. *Pharmacy*, 2016, vol. 65, no. 8, pp. 18–24 (in Russian).
11. Касимова Д. В., Гаибнозарова Д. Т. Validation of the method for the quantitative determination of azithromycin in the substance by HPLC. *Yuzhno-ural'skie nauchnye chteniya* [South Ural Scientific Readings], 2016, no. 1, pp. 59–62 (in Russian).

Информация об авторах

Куваева Зоя Ивановна – д-р хим. наук, профессор, зав. отделом. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lie@ifoch.bas-net.by

Качерская Светлана Петровна – руководитель тематич. группы аналит. контроля лекарственных веществ. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072 Минск, Республика Беларусь).

Мастичкая Ольга Сергеевна – мл. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Хвалова Евгения Александровна – мл. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Information about the authors

Kuvaeva Zoya I. – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lie@ifoch.bas-net.by

Kacherskaya Svetlana P. – Head of the thematic group for the analytical control of medicinal substances. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Mastitskaya Olga S. – Junior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Khvalova Evgeniya A. – Junior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072 Minsk, Republic of Belarus).

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

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ
ORGANIC CHEMISTRY

УДК 547.327
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-35-41>

Поступила в редакцию 06.10.2022
Received 06.10.2022

М. П. Бей, А. П. Ювченко

Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**СИНТЕЗ НОВЫХ ИМИДОВ И ИМИДОАМИДОВ
ЦИТРАКОНОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ**

Аннотация. Впервые разработан метод синтеза ароматических имидов цитраконопимаровой кислоты взаимодействием первичных ароматических аминов (анилин, *p*-толуидин) и цитраконопимаровой кислоты в *p*-ксилоле при кипячении. Синтезированы новые алифатические имиды взаимодействием цитраконопимаровой кислоты и первичных алифатических аминов (октил-, октадециламин) в расплаве при 125–150 °С. Впервые разработан синтез имидоамидов цитраконопимаровой кислоты путем обработки *N*-октилимидом цитраконопимаровой кислоты хлористым тионилем и последующей реакции образовавшегося хлорангидрида с первичными ароматическими аминами (анилин, *n*-броманилин). Разработан метод синтеза алифатических имидов канифольно-цитраконового аддукта (в виде технических продуктов) его взаимодействием с первичными алифатическими аминами (октил- и октадециламин) при 180–200 °С в течение 8–12 ч.

Совместно с Белорусским государственным технологическим университетом исследована взаимосвязь структуры имидов канифольно-цитраконовых аддуктов в качестве модификаторов ненаполненных и наполненных производственных резиновых смесей и установлено, что полученные добавки улучшают технологические свойства композиций с сохранением, а в ряде случаев с улучшением физико-механических показателей (повышение стойкости композиций к тепловому старению, прочность связи корда с резиной и др.).

Ключевые слова: цитраконопимаровая кислота, имид, имидоамид, амин, хлорангидрид, канифольно-цитраконовый аддукт

Для цитирования. Бей, М. П. Синтез новых имидов и имидоамидов цитраконопимаровой кислоты / М. П. Бей, А. П. Ювченко // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2023. – Т. 59, № 1. – С. 35–41. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-35-41>

M. P. Bei, A. P. Yuvchenko

Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Science of Belarus, Minsk, Belarus

SYNTHESIS OF NEW IMIDES AND IMIDOAMIDES OF CITRACONOPIMARIC ACID

Abstracts. For the first time, a method has been developed for the synthesis of aromatic imides of citraconopimaric acid by the interaction of primary aromatic amines (aniline, *p*-toluidine) and citraconopimaric acid in *p*-xylene at reflux. New aliphatic imides have been synthesized by the reaction of citraconopimaric acid and primary aliphatic amines (octyl-, octadecylamine) in a melt at 125–150°C. For the first time, the synthesis of citraconopimaric acid imidoamides was developed by treating citraconopimaric acid *N*-octylimide with thionyl chloride and subsequent reaction of the resulting acid chloride with primary aromatic amines (aniline, *p*-bromoaniline). A method has been developed for the synthesis of aliphatic imides of the rosin-citraconic adduct (in the form of technical products) by its interaction with primary aliphatic amines (octyl- and octadecylamine) at 180–200°C for 8–12 hours.

Together with Belarusian state technological university, the relationship between the structure of imides of rosin-citraconic adducts as modifiers of unfilled and filled industrial rubber compounds was studied, and the obtained additives were found to improve the technological properties of compositions while maintaining, and in some cases improving physical and mechanical parameters (increasing the resistance of compositions to thermal aging, bond strength of the cord with rubber, etc.).

Keywords: citraconopimaric acid, imide, imidoamide, amine, acid chloride, rosin-citraconic anhydride adduct

For citation. Bei M. P., Yuvchenko A. P. Synthesis of new imides and imidoamides of citraconopimaric acid. *Vestsi Natsyonal'noi akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 1, pp. 35–41 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-35-41>

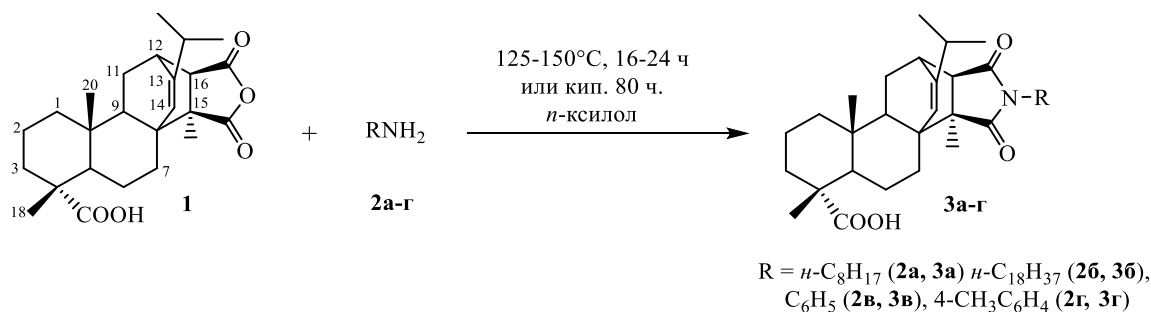
Введение. Ранее [1–3] описаны методы синтеза цитраконопимаровой кислоты – нового структурного аналога малеопимаровой кислоты, выделяемого из аддукта канифоли и малеинового ангидрида. Разработанные методы синтеза основаны на взаимодействии итаконовой кислоты (промышленного химического продукта, получаемого ферментацией углеводов) через стадию образования *in situ* цитраконового ангидрида со смоляными кислотами канифоли [1, 2] или непосредственно реакцией индивидуального цитраконового ангидрида с канифолью, в том числе в присутствии каталитических добавок [3]. В реакционных аддуктах содержится до 70 % цитраконопимаровой кислоты в виде двух изомеров, при этом разработана методика выделения изомера $C^{15}-CH_3$ в индивидуальном виде [1–3]. Методом двумерной корреляционной спектроскопии ЯМР установлено, что изомер $C^{15}-CH_3$ представляет собой продукт присоединения цитраконового ангидрида и левопимаровой кислоты, ангидридный цикл находится в эндо-конфигурации, а метильная группа в α -положении ангидридной группы у C^{15} [2].

Из производных цитраконопимаровой кислоты до наших работ были известны только ее метиловые эфиры [4, 5]. Ранее был описан ряд производных цитраконопимаровой кислоты: аллиловый и пропаргиловый эфиры [6], хлорангидрид [7] и на его основе фенил-, бифениламида [8, 9], гетероциклический амид [7]. Нами было установлено, что реакция цитраконопимаровой кислоты с вторичными алифатическими аминами при 135 °С вместо ожидаемых продуктов раскрытия ангидридного цикла дает циклические N-алкилимиды цитраконопимаровой кислоты; в результате данного превращения получены N-метил-, этил-, пропил-, 2-гидроксиэтилимиды цитраконопимаровой кислоты [10].

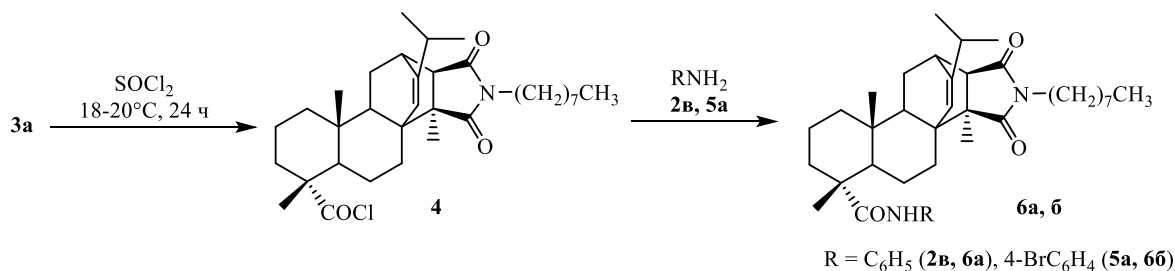
Цель настоящей работы – синтез новых производных цитраконопимаровой кислоты: алифатических N-октил(октадецил)имидов **3а, б**, ароматических имидов – N-фенил (метилфенил)имидов **3в, г**, хлорангидрида N-октилимиды **4** и на его основе имидоамидов **ба, бб**.

Методы исследований. Алифатические имиды **3а, б** были получены взаимодействием цитраконопимаровой кислоты и октил(октадецил)амин в расплаве с высокими выходами (87–100 %).

Ароматические имиды **3в, г** синтезированы кипячением смеси цитраконопимаровой кислоты **1** и первичного ароматического амина **2в, г** в *p*-ксилоле. Следует отметить, что образование ароматических имидов цитраконопимаровой кислоты протекает значительно медленнее по сравнению с ароматическими имидами малеопимаровой кислоты (кипячение в толуоле в течение 6–8 ч). Так, кипячение смеси анилина и цитраконопимаровой кислоты в *p*-ксилоле в течение 17 ч ведет к образованию реакционной смеси, содержащей 28 % целевого имида **3в** (по данным спектроскопии ЯМР 1H), увеличение продолжительности реакции до 60 ч дает содержание имида **3в** в реакционном продукте 85 % и только проведение реакции в течение 80 ч ведет к практически количественному превращению кислоты **1** в ароматический имид **3в**. По нашему мнению, различие в реакционной способности цитраконопимаровой и малеопимаровой связано с частичной дезактивацией ангидридного цикла цитраконопимаровой кислоты вследствие стерического влияния $C^{15}-CH_3$ группы.



Обработкой N-октилимиды цитраконопимаровой кислоты **3а** хлористым тионилем при температуре 18–20 °С с количественным выходом получен хлорангидрид **4**, его реакцией с ароматическими аминами (анилин, 4-броманилин) с высокими выходами (88–100 %) получены имидоамиды **ба, бб**.



Имиды **3a**, **в**, **г**, имидоамиды **6a**, **б** представляют собой слегка окрашенные кристаллические вещества, имид **3б** и хлорангидрид **4** – вязкие масла, хорошо растворимые в обычных органических растворителях. Строение имидов **3a–г**, хлорангидрида **4** и имидоамидов **6a**, **б** подтверждено данными элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии. Чистота полученных соединений по данным ЯМР ¹H составляет (98 ± 2) %.

В ИК спектрах имидов **3a–г** исчезают полосы поглощения связи C=O ангидридной группы (1780, 1840 см⁻¹) и появляются полосы поглощения C=O имидной группы в области 1700 и 1770 см⁻¹, характерные для имидного цикла цитраконопимаровой кислоты [10]. В ИК спектрах соединений **6a**, **б** исчезают полосы поглощения связи C=O карбоксильной группы (1710 см⁻¹) и появляются полосы поглощения связи C=C ароматических фрагментов в области 1510 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹H алифатических имидов **3a**, **б** сохраняются сигналы, характерные для цитраконопимаровой кислоты [2] и появляются дополнительно сигналы протонов N-н-алкильного радикала – 0,87–0,89 м.д. (т, 3H, N(CH₂)₃CH₃, J 7,0 Гц), 1,20–1,50 м.д. (м, NCH₂(CH₂)_n), 3,30 м.д. (м, 2H, N–CH₂), в спектрах ЯМР ¹H ароматических имидов **3в**, **г** – сигналы протонов ароматических фрагментов в области 7,02–7,42 м.д. В ЯМР ¹³C спектрах соединений **3a**, **в** число сигналов соответствует числу атомов углерода в имидах цитраконопимаровой кислоты. В масс-спектрах полученных соединений **3a–г**, **6a**, **б** присутствует пик молекулярного иона [M+1]⁺.

Методом дериватографии [11] произведена оценка термической устойчивости цитраконопимаровой кислоты **1** и N-октилимида цитраконопимаровой кислоты **3a**. Установлено различие в термической устойчивости цитраконопимаровой и малеопимаровой кислот. Цитраконопимаровая кислота **1** начинает разлагаться с заметной скоростью при температуре 250 °С, малеопимаровая кислота – при 285 °С. Замена ангидридной группы в цитраконопимаровой кислоте на имидную, как и в случае малеопимаровой кислоты [12], приводит к повышению термической устойчивости N-октилимида цитраконопимаровой кислоты **3a** на 40 °С (температура разложения начальная – 290 °С).

Разработан метод синтеза алифатических имидов (в виде технических продуктов) канифольно-цитраконового аддукта (КЦА) на основе октиламина, октадециламина взаимодействием КЦА и первичных алифатических аминов при 180–200 °С в течение 8–12 ч. Установлено, что при этом происходит полное связывание изомерных C¹⁵-CH₃ и C¹⁶-CH₃ цитраконопимаровых кислот, содержащихся в КЦА, по ангидридной группе, о чем свидетельствует исчезновение характеристических полос поглощения C=O связи ангидридной группы в области 1790 и 1840 см⁻¹ в ИК спектрах полученных продуктов. По данным спектроскопии ЯМР ¹H технические продукты представляют собой смесь N-замещенных имидов изомерных цитраконопимаровых кислот **3a**, **б**, **7a**, **б** (~70 %) и не вступивших в реакцию смоляных кислот канифоли (дегидроабетиновой **8**, пимаровой **9**, изопимаровой **10**).

Совместно с БГТУ исследовано влияние октил- и октадецилимидов канифольно-цитраконового аддукта (в виде технических продуктов) в качестве модификаторов ненаполненных и наполненных производственных резиновых смесей и установлено, что изученные добавки улучшают технологические свойства композиций с сохранением, а в ряде случаев с улучшением физико-механических показателей. Наиболее эффективным и многофункциональным модификатором является добавка октилимида канифольно-цитраконового аддукта (ОКЦА). Получены наполненные резиновые смеси на основе комбинации синтетических каучуков – полиизопренового и полибутадиенового (СКИ-3, СКД) с частичной заменой промышленного пластификатора на ОКЦА.

Установлено, что введение модификатора ОКЦА в резиновые смеси позволяет повысить их износостойкость (сопротивление к истиранию на 14 %) и стойкость к тепловому старению (более чем на 10 %), а также уменьшить относительную остаточную деформацию сжатия более чем в 2,5 раза по сравнению с исходными резиновыми смесями без терпеноидных добавок [13, 14].

Экспериментальная часть. ИК спектры соединений записаны на ИК-Фурье спектрометре Bruker Tensor 27 в таблетках КВг. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C сняты на спектрометре AVANCE 500 (500 МГц для ^1H и 125 МГц для ^{13}C) для растворов в CDCl_3 , химические сдвиги определяли относительно остаточного сигнала растворителя (7,27 м.д. в ^1H , 77,00 м.д. в ^{13}C для CDCl_3). Масс-спектры соединений получены на масс-спектрометре Accela с масс-детектором LCQ Fleet в режиме химической ионизации (APCI) с детектированием положительных ионов. Элементный анализ выполнен на приборе VARIO Micro Cube CHNS-анализатор. Температуры плавления определяли на приборе OptiMelt Stanford Research Systems MPA 100. Удельное вращение измеряли на приборе Atago AP-300 в растворе (диметилсульфоксид).

Термические свойства синтезированных ароматических имидамидов изучали на дериватографе NETZSCH STA 449 F1 в среде аргона с линейной скоростью подъема температуры 5 град/мин. Протекание реакции контролировали методом ТСХ на пластинах с силикагелем 60 F_{254} (Merck Art. 7734). Исходную цитраконопимаровую кислоту **1** получали по методике [1].

N-октилимид цитраконопимаровой кислоты (3а). Смесь 1 г (2,4 ммоль) цитраконопимаровой кислоты **1** и 0,60 мл (3,6 ммоль) н-октиламина перемешивали при 125 °С в течение 16 ч. Добавляли 20 мл CH_2Cl_2 , промывали 2 раза по 20 мл 10 %-ного раствора HCl , 3 раза по 30 мл H_2O , сушили Na_2SO_4 , растворитель отгоняли при пониженном давлении (10 мм рт. ст.). Выход 87 % (1,19 г), т. пл. 151–153 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} , КВг: 2670 (O–H), 1780 [(C=O)N], 1700 (C=O), 1360 (C–N), 1160 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,62 с (3H, C^{20}H_3), 0,87 т (3H, $\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$, $J = 7$ Гц), 0,93 д (3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $J = 6,5$ Гц), 0,96 д (3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $J = 6,5$ Гц), 0,98 м (1H), 1,18 с (3H, C^{19}H_3), 1,25 м (10H, $(\text{CH}_2)_5$), 1,31 с (3H, C^{25}H_3), 1,38–1,67 м (10H), 1,70–1,84 м (3H), 1,91–1,99 м (1H), 2,15 секстет (1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $J = 6,5$ Гц), 2,29 д (1H, C^{16}H , $J = 3$ Гц), 2,33 м (1H, C^7H), 2,97 уш. с (1H, C^{12}H), 3,30 м (2H, N– CH_2), 5,44 с (1H, C^{14}H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 14,0, 16,4, 16,5, 17,0, 18,6, 19,7, 20,4, 21,7, 22,6, 26,9, 27,6, 27,8, 29,0, 29,1, 30,4, 31,7, 32,5, 36,5, 36,9, 37,7, 38,4, 38,5, 42,5, 46,9, 47,7, 49,2, 50,8, 54,7, 126,7, 146,6, 178,4, 181,6, 184,4. Масс-спектр, m/z : 526 [$\text{M}+1$] $^+$. Найдено, %: С 75,08; Н 9,21; N 2,45. $\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 75,39; Н 9,78; N 2,66.

N-октадецилимид цитраконопимаровой кислоты (3б). Смесь 1 г (2,4 ммоль) цитраконопимаровой кислоты **1** и 0,65 г (2,4 ммоль) н-октадециламина перемешивали при 150 °С в течение 24 ч. Выход 1,61 г (100 %), вязкое масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} , КВг: 2657 (O–H), 1770 [(C=O)N], 1697 (C=O), 1364 (C–N), 1151 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,62 с (3H, C^{20}H_3), 0,89 т (3H, $\text{N}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$, $J = 7$ Гц), 0,93 д (3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $J = 6,5$ Гц), 0,96 д (3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $J = 6,5$ Гц), 1,00 м (1H), 1,18 с (3H, C^{19}H_3), 1,25 м (30H, $(\text{CH}_2)_{15}$), 1,31 с (3H, C^{25}H_3), 1,32–1,67 (11H), 1,69–1,83 м (3H), 2,15 секстет (1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $J = 6,5$ Гц), 2,29 д (1H, C^{16}H , $J = 2,5$ Гц), 2,32 м (1H, C^7H), 2,97 уш. с (1H, C^{12}H), 3,30 м (2H, N– CH_2), 5,44 с (1H, C^{14}H). Масс-спектр, m/z : 526 [$\text{M}+1$] $^+$. Найдено, %: С 77,20; Н 10,99; N 2,52. $\text{C}_{43}\text{H}_{71}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 77,54; Н 10,75; N 2,10.

Ароматические имидамы цитраконопимаровой кислоты (общая методика). Смесь 0,5 г (1,2 ммоль) цитраконопимаровой кислоты **1**, 6,0 ммоль анилина (п-толуидина) в 2,5 мл п-ксилола кипятили с обратным холодильником в течение 80 ч. Ход реакции контролировали методом ТСХ в системе ацетон–гексан, 1:2. К реакционной смеси добавляли 20 мл толуола, промывали 2 раза по 10 мл 10 %-ного раствора HCl , 3 раза по 10 мл воды, сушили Na_2SO_4 , растворитель удаляли при 10 мм рт. ст. Остаток выдерживали при температуре 125 °С и давлении 2 мм рт. ст. в течение 1 ч.

N-фенилимид цитраконопимаровой кислоты (3в). Выход 91 % (0,54 г), т. пл. 220–222 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} , КВг: 1762 [(C=O)N], 1721 [(C=O)OH], 1685 [(C=O)N], 1495 (C=C_{аром}), 1455, 1389. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,66 с (3H, C^{20}H_3), 0,97 м (1H), 0,99 д (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $J = 7$ Гц), 1,19 с (3H, C^{19}H_3), 1,27 уш.с (1H), 1,36 м (2H), 1,45 с (3H, C^{25}H_3), 1,46–1,88 м (9H), 2,26 секстет (1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $J = 7$ Гц), 2,39 м (1H, C^7H), 2,50 д (1H, C^{16}H , $J = 3$ Гц), 3,08 с (1H, C^{12}H), 5,59 с (1H, C^{14}H), 7,14 м (2H_{аром}), 7,35 м (1H_{аром}), 7,42 м (1H_{аром}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 16,4, 16,5, 17,0, 18,7,

20,0, 20,5, 21,7, 27,6, 29,7, 30,3, 32,6, 36,8, 36,9, 37,7, 38,5, 42,8, 46,9, 47,7, 49,1, 51,0, 54,7, 126,3, 126,8, 128,3, 129,0, 132,0, 147,0, 177,4, 180,6, 185,1. Масс-спектр, m/z : 491 $[M+1]^+$. Найдено, %: С 76,23; Н 8,54; N 3,21. $C_{31}H_{39}NO_4$. Вычислено, %: С 76,04; Н 8,03; N 2,86.

N-(4-метилфенил)имид цитраконопимаровой кислоты (3г). Выход 89 % (0,54 г), т. пл. 145–147 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} , KBr: 1771 $[(C=O)N]$, 1709 (C=O), 1516 (C=C_{аром}), 1460, 1387. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 0,66 с (3H, $C^{20}H_3$), 0,97 м (1H), 1,00 д (6H, $(CH_3)_2CH$, $J = 7$ Гц), 1,19 с (3H, $C^{19}H_3$), 1,27 уш.с (1H), 1,36 м (2H), 1,44 с (3H, $C^{25}H_3$), 1,45–1,88 м (9H), 2,25 секстет (1H, $(CH_3)_2CH$, $J = 7$ Гц), 2,36 с (3H, CH_3Ar), 2,39 м (1H, C^7H), 2,49 д (1H, $C^{16}H$, $J = 3$ Гц), 3,08 с (1H, $C^{12}H$), 5,58 с (1H, $C^{14}H$), 7,02 д ($2H_{аром}$, $J = 8$ Гц), 7,22 д ($2H_{аром}$, $J = 8$ Гц). Масс-спектр, m/z : 505 $[M+1]^+$. Найдено, %: С 76,65; Н 8,59; N 3,02. $C_{32}H_{41}NO_4$. Вычислено, %: С 76,31; Н 8,21; N 2,78.

Хлорангидрид N-октилимида цитраконопимаровой кислоты (4). Раствор 0,75 г N-октилимида цитраконопимаровой кислоты **3а** в 5 мл $SOCl_2$ перемешивали 8 ч при 18–20 °С и оставляли на ночь при этой температуре. $SOCl_2$ отгоняли при пониженном давлении (10 мм рт. ст.). К полученному остатку добавляли 2 мл сухого диэтилового эфира, растворитель отгоняли при пониженном давлении (10 мм рт. ст.). Выход 100 % (0,77 г), вязкое вещество. ИК спектр, ν , cm^{-1} , KBr: 1780 $[(C=O)N]$, 1700 $[(C=O)Cl]$, 1190 $[CH(CH_3)_2]$. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 0,62 с (3H, $C^{20}H_3$), 0,87 т (3H, $N(CH_2)_7CH_3$, $J = 7$ Гц), 0,92 д (3H, $(CH_3)_2CH$, $J = 6,5$ Гц), 0,95 д (3H, $(CH_3)_2CH$, $J = 6,5$ Гц), 0,98 м (1H), 1,25 м (10H, $(CH_2)_5$), 1,27 с (3H, $C^{19}H_3$), 1,32 с (3H, $C^{25}H_3$), 1,38–1,69 м (10H), 1,70–1,85 м (3H), 1,92–2,00 м (1H), 2,15 секстет (1H, $(CH_3)_2CH$, $J = 6,5$ Гц), 2,30 д (1H, $C^{16}H$, $J = 3$ Гц), 2,33 м (1H, C^7H), 2,98 уш. с (1H, $C^{12}H$), 3,31 м (2H, N- CH_2), 5,43 с (1H, $C^{14}H$).

Ароматические амиды N-октилимида цитраконопимаровой кислоты (общая методика). К раствору 0,35 г (0,66 ммоль) хлорангидрида **4** в 3 мл ТГФ прикапывали раствор 2,0 ммоль анилина (п-броманилина) в 5 мл ТГФ. Смесь перемешивали 8 ч и оставляли на 12 ч при 18–20 °С. Осадок отфильтровывали, промывали 15 мл ТГФ. Органический раствор упаривали, к остатку добавляли 20 мл $CHCl_3$. Полученный раствор промывали 2 раза по 10 мл 10 %-ного раствора HCl и 3 раза по 10 мл воды, сушили над Na_2SO_4 , растворитель отгоняли при пониженном давлении (10 мм рт. ст.).

Анид N-октилимида цитраконопимаровой кислоты (6а). Выход 88 % (0,34 г), т. пл. 102–104 °С, $[\alpha]_D -39,2^\circ$ ($c = 0,71$). ИК спектр, ν , cm^{-1} , KBr: 1766 $[(C=O)N]$, 1694 $[(C=O)N]$, 1598 $[(C=O)N]$, 1501 (C=C_{аром}), 1365 (C–N), 1201 $[CH(CH_3)_2]$. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 0,65 с (3H, $C^{20}H_3$), 0,87 т (3H, $N(CH_2)_7CH_3$, $J = 7$ Гц), 0,93 д (3H, $(CH_3)_2CH$, $J = 7$ Гц), 0,96 д (3H, $(CH_3)_2CH$, $J = 7$ Гц), 1,04 м (1H), 1,24 м (10H, $(CH_2)_5$), 1,29 с (3H, $C^{19}H_3$), 1,31 с (3H, $C^{25}H_3$), 1,36–1,65 м (10H), 1,69 м (1H), 1,75–1,84 м (2H), 1,91–1,99 м (1H), 2,15 секстет (1H, $(CH_3)_2CH$, $J = 7$ Гц), 2,28 д (1H, $C^{16}H$, $J = 3$ Гц), 2,30 м (1H, C^7H), 2,97 уш. с (1H, $C^{12}H$), 3,38 м (2H, N- CH_2), 5,43 с (1H, $C^{14}H$), 7,13 т ($1H_{аром}$, $J = 7,5$ Гц), 7,35 т ($2H_{аром}$, $J = 7,5$ Гц), 7,47 уш. с (1H, NH), 7,54 д ($2H_{аром}$, $J = 8,5$ Гц). Масс-спектр, m/z : 602 $[M+1]^+$. Найдено, %: С 77,43; Н 9,01; N 4,20. $C_{39}H_{56}N_2O_3$. Вычислено, %: С 77,96; Н 9,39; N 4,66.

4-Броманид октилимида цитраконопимаровой кислоты (6б). Выход 100 % (0,44 г), т. пл. 81–83 °С, $[\alpha]_D -34,7^\circ$ ($c = 0,70$). ИК спектр, ν , cm^{-1} , KBr: 1766 $[(C=O)N]$, 1693 $[(C=O)N]$, 1589 $[(C=O)N]$, 1516 (C=C_{аром}), 1391 (C–N), 1235 $[CH(CH_3)_2]$. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 0,64 с (3H, $C^{20}H_3$), 0,87 т (3H, $N(CH_2)_7CH_3$, $J = 7$ Гц), 0,92 д (3H, $(CH_3)_2CH$, $J = 7$ Гц), 0,95 д (3H, $(CH_3)_2CH$, $J = 7$ Гц), 1,04 м (1H), 1,23 м (10H, $(CH_2)_5$), 1,28 с (3H, $C^{19}H_3$), 1,30 с (3H, $C^{25}H_3$), 1,36–1,65 м (10H), 1,68 м (1H), 1,74–1,81 м (2H), 1,89–1,96 м (1H), 2,14 секстет (1H, $(CH_3)_2CH$, $J = 7$ Гц), 2,28 д (1H, $C^{16}H$, $J = 3$ Гц), 2,30 м (1H, C^7H), 2,96 уш. с (1H, $C^{12}H$), 3,28 м (2H, N- CH_2), 5,42 с (1H, $C^{14}H$), 7,45 м ($4H_{аром}$), 7,47 уш. с (1H, NH). Масс-спектр, m/z : 681 $[M+1]^+$. Найдено, %: С 69,42; Н 8,70; N 3,85. $C_{39}H_{55}BrN_2O_3$. Вычислено, %: С 68,91; Н 8,16; N 4,12.

Имиды аддукта канифоли и цитраконового ангидрида (общая методика). Смесь аддукта канифоли и цитраконового ангидрида (20,0 г) и первичного алифатического амина (4,8 мл октиламина или 7,8 г октадециламина) помещали в трехгорлую колбу на 100 мл, снабженную термометром, механической мешалкой и насадкой Вюрца с обратным холодильником. Реакционную массу постепенно, избегая вспенивания, нагревали (в течение 1–2 ч) и перемешивали при температуре 180–200 °С в течение 8–12 ч. По окончании реакции смесь охлаждали (до 110–120 °С) и переливали в металлическую емкость.

Аддукт КЦА и октиламина (ОКЦА). Температура размягчения 62–72 °С, кислотное число 155,2 мгКОН/г. ИК спектр, ν , см⁻¹, КВr: 3460, 2672 (О–Н), 1779 [(C=O)N], 1700 [(C=O)OH], 1349 (C–N), 1187 [CH(CH₃)₂].

Аддукт КЦА и октадециламина (ОкКЦА). Температура размягчения 35–45 °С, кислотное число 120,7 мгКОН/г. ИК спектр, ν , см⁻¹, КВr: 2925, 2655 (О–Н), 1777 [(C=O)N], 1696 [(C=O)OH], 1367 (C–N), 1189 [CH(CH₃)₂].

Список использованных источников

1. Способ получения цитраконопимаровой кислоты : пат. 13646 Респ. Беларусь, МПК7 С 07 D 307/00, 493/00 / М. П. Бей, А. П. Ювченко. – Оpubл. 30.10.2010.
2. Бей, М. П. Структура аддукта канифоли и итаконовой кислоты по данным 2D ЯМР спектроскопии / М. П. Бей, А. В. Барановский, А. П. Ювченко // Журн. прикл. спектроскопии. – 2009. – Т. 76, № 4. – С. 633–636. <https://doi.org/10.1007/s10812-009-9240-9>
3. Новые аддукты скипидара, канифоли с цитраконовым ангидридом и итаконовой кислотой / М. П. Бей [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 434–441. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-434-441>
4. Langlois, N. Action de l'acide *p*-nitroperbenzoique sur composes d'addition de Diels-Alder en serie diterpenique. Ouverture cis d'une fonction epoxyde. Numerotation des diterpenes pontes / L. Langlois, B. Gastambide // Bull. Soc. Chim. France. – 1965. – N 10. – P. 2966–2971.
5. Gastambide, B. Etudes stereochemiques VII. Syntheses dieniques en serie resinique; action des peroxyacides et des hydrures doubles / B. Gastambide, N. Langlois // Helv. Chim. Acta. – 1968. – Vol. 51, N 8. – P. 2048–2057. <https://doi.org/10.1002/hlca.19680510824>
6. Бей, М. П. Синтез, пленкообразующие и светочувствительные свойства аллиловых и пропаргиловых эфиров малеопимаровой и цитраконопимаровой кислот / М. П. Бей, В. А. Азарко, А. П. Ювченко // Журн. общ. химии. – 2010. – Т. 80, № 5. – С. 770–773. <https://doi.org/10.1134/S1070363210050130>
7. Synthesis of maleopimaric and citraconopimaric acids *N*-[3-(pyrimidin-2-yl)aryl]amides / E. V. Koroleva [et al.] // Russ. J. Org. Chem. – 2012. – Vol. 48, N 8. – P. 1121–1125. <https://doi.org/10.1134/S1070428012080143>
8. Bei, M. P. Synthesis and properties of new derivatives of maleopimaric and citraconopimaric acids / M. P. Bei, A. P. Yuvchenko, O. V. Sokol // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 2. – С. 111–125.
9. Синтез производных малео- и цитраконопимаровой кислот с мезогенными группами в качестве хиральных допантов ЖК-композиций / М. П. Бей [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 3. – С. 293–300. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-293-300>
10. Бей, М. П. Образование *N*-алкилимидов в реакции малеопимаровой и цитраконопимаровой кислот со вторичными аминами / М. П. Бей, А. П. Ювченко, А. В. Барановский // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2013. – № 4. – С. 104–108.
11. Уэндлант, У. Термические методы анализа / У. Уэндлант. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
12. Bei, M. P. Synthesis and Properties of Maleopimaric *N*-(*n*-Alkyl)imides / M. P. Bei, A. P. Yuvchenko // Russ. J. Gen. Chem. – 2010. – Vol. 80, N 2. – P. 253–257. <https://doi.org/10.1134/S107036321002012X>
13. Резиновая смесь : пат. 23018 Респ. Беларусь : МПК С 08L 9/00, С 08K 3/01, 5/00 / Н. Р. Прокопчук, К. В. Вишневецкий, Э. Т. Крутько, Я. М. Прокопович, М. П. Бей, А. П. Ювченко. – Оpubл. 30.06.2020.
14. Влияние диеновых аддуктов канифоли и их азотсодержащих производных на свойства эластомерных композиций / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Полимерные материалы и технологии. – 2018. – Т. 4, № 3. – С. 66–71. <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2018-4-3-66-71>

References

1. Bei M. P., Yuvchenko A. P. *The method for preparation of citraconopimaric acid*. Patent Republic of Belarus, no. 13646. Publ. date 30.10.2010 (in Russian).
2. Bei M. P., Baranovskii A. V., Yuvchenko A. P. Structure of rosin and itaconic acid adduct by two-dimensional NMR spectroscopy. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2009, vol. 76, no. 4, pp. 603–606. <https://doi.org/10.1007/s10812-009-9240-9>
3. Bei M. P., Puchkova N. V., Yuvchenko A. P., Baranovskii A. V. New adducts of turpentine and rosin with citraconic anhydride and itaconic acid. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 4, pp. 434–441 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-434-441>
4. Langlois N., Gastambide B. Action de l'acide *p*-nitroperbenzoique sur composes d'addition de Diels-Alder en serie diterpenique. Ouverture cis d'une fonction epoxyde. Numerotation des diterpenes pontes. *Bull. Soc. Chim. France*, 1965, no. 10, pp. 2966–2971 (in French).
5. Gastambide B., Langlois N. Etudes stereochemiques VII. Syntheses dieniques en serie resinique; action des peroxyacides et des hydrures doubles. *Helvetica Chimica Acta*, 1968, vol. 51, no. 8, pp. 2048–2057. <https://doi.org/10.1002/hlca.19680510824>

6. Bei M. P., Azarko V. A., Yuvchenko A. P. Synthesis, film-forming, and light-sensitivity properties of allyl and propargyl maleopimarates and citraconopimarates. *Russian Journal of General Chemistry*, 2010, vol. 80, no. 5, pp. 940–943. <https://doi.org/10.1134/S1070363210050130>
7. Koroleva E. V., Gusak K. N., Ignatovich Zh. V., Ermolinskaya A. L., Bei M. P., Yuvchenko A. P. Synthesis of maleopimaric and citraconopimaric acids N-[3-(pyrimidin-2-yl)aryl]amides. *Russian Journal of General Chemistry*, 2012, vol. 48, no. 8, pp. 1121–1125. <https://doi.org/10.1134/S1070428012080143>
8. Bei M. P., Yuvchenko A. P., Sokol O. V. Synthesis and properties of new derivatives of maleopimaric and citraconopimaric acids. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2017, no. 2, pp. 111–125.
9. Bei M. P., Muravskii A. I., Muravskii A. I., Chepeleva D. S., Puchkova N. V., Yuvchenko A. P. Synthesis of maleo- and citraconopimaric acid derivatives with mesogenic groups as chiral dopants to LC-compositions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 3, pp. 293–300 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-293-300>
10. Bei M. P., Yuvchenko A. P., Baranovskii A. V. Formation of N-Alkylimides in Reaction of Maleopimaric and Citraconopimaric Acids with Secondary Amines. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2013, no. 4, pp. 104–108 (in Russian).
11. Wendlandt W. *Thermal methods of analysis*. Moscow: Mir Publ., 1978. 526 p. (in Russian).
12. Bei M. P., Yuvchenko A. P. Synthesis and Properties of Maleopimaric N-(n-alkyl)imides. *Russian Journal of General Chemistry*, 2010, vol. 80, no. 2, pp. 253–257. <https://doi.org/10.1134/S107036321002012X>
13. Prokopchuk N. R., Vishnevskii K. V., Krut'ko E. T., Prokopovich Y. M., Bei M. P., Yuvchenko A. P. *Rubber compound. Patent Republic of Belarus*, no. 23018. Publ. date 30.06.2020 (in Russian).
14. Prokopchuk N. R., Vishnevskii K. V., Krut'ko E. T., Bei M. P., Yuvchenko A. P., Piakarski N. S. The effect of diene adducts of rosin and their nitrogen-containing derivatives on the properties of elastomeric compositions. *Polymer materials and technologies*, 2018, vol. 4, no. 3, pp. 66–71 (in Russian). <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2018-4-3-66-71>

Информация об авторах

Бей Максим Петрович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: beymaksim@gmail.com, bey@ichnm.by

Ювченко Анатолий Петрович – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mixa@ichnm.by

Information about the authors

Bei Maksim P. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Science of Belarus (36, F. Skoriny str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: beymaksim@gmail.com, bey@ichnm.by

Yuvchenko Anatolij P. – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Science of Belarus (36, F. Skoriny str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mixa@ichnm.by

БИОАРГАНИЧНАЯ ХИМИЯ
BIOORGANIC CHEMISTRYУДК 547.787:615.281.873
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-42-48>Поступила в редакцию 01.11.2022
Received 01.11.2022**Т. Т. Лахвич, В. М. Рынейская***Беларускі дзяржаўны медыцынскі ўніверсітэт, Мінск, Беларусь***АФІННАСЦЬ РЫВАРАКСАБАНУ *IN SILICO* ДА β -КЕТААЦЫЛ[АСР]СІНТАЗЫ I:
ПОШУК НОВАГА ФАРМАКАФОРА**

Анотацыя. Даследавана *in silico* актыўнасць Рывараксабану як прадстаўніка аксазалідзінонаў у дачыненні да β -кэтаацыл[АСР]сінтазы I. Пры дапамозе метадаў малекулярнага докінгу вызначаныя цэнтры звязвання Рывараксабану з пратэінам. Для цэнтра, які забяспечвае найбольшую афіннасць Рывараксабану з пратэінам, былі прааналізаваны 4 кластары, якія характарызуюцца лікам прабегаў больш за 15. Выяўлена, што канкрэтная пазіцыя ліганда ў межах гэтых кластараў можа мяняцца падчас рэалізацыі механізму, які забяспечвае фізіялагічны водгук. Пры гэтым нязначныя змены характарыстык асяроддзя могуць прывесці да пераходу ад энергетычна дамінантнай пазіцыі ($E_{зв} = -10,26$ ккал/моль; з пераважна гідрафобным характарам ўзаемадзеянняў) да іншай пазіцыі ($E_{зв} = -8,88$ ккал/моль) з пераважна гідрафільным характарам ўзаемадзеянняў. Такі дынамічны пераход можа спрычыняць фізіялагічны водгук. Вынікі даследавання з вялікай ступенню верагоднасці пацвярджаюць рэалізацыю адмысловага механізму антымікабактэрыяльнага дзеяння Рывараксабану праз інгібаванне сінтэзу міколавых кіслот.

Ключавыя словы: аксазалідзінон, афіннасць, β -кэтаацыл[АСР]сінтаза I, малекулярны докінг, рывараксабан, фармакафор

Для цытавання. Лахвич, Т. Т. Афіннасць Рывараксабану *in silico* да β -кэтаацыл[АСР]сінтазы I: пошук новага фармакафора / Т. Т. Лахвич, В. М. Рынейская // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2023. – Т. 59, № 1. – С. 42–48. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-42-48>

T. T. Lakhvich, V. M. Ryneiskaya*Belarusian State Medical University, Minsk, Belarus****IN SILICO* RIVAROXABAN BINDING AFFINITY TO β -KETOACYL[ACP]SYNTHASE I:
SEARCH FOR NEW PHARMACOPHORE**

Abstract. The activity of Rivaroxaban as a representative of oxazolidinone series in relation to β -ketoacyl[ACP]synthase I has been studied *in silico*. Using the molecular docking methods, the binding sites of Rivaroxaban with protein have been identified. For the site providing the highest affinity of Rivaroxaban with protein (-10.26 kcal/mol), 4 clusters characterized by a number of runs greater than 15 have been analyzed. It was found that the specific position of the ligand within these clusters can be changed via mechanism providing a physiological response. Slight changes in the characteristics of the environment can lead to a transition from an energetically dominant position ($BE = -10.26$ kcal/mol) with predominantly hydrophobic interactions to another position ($BE = -8.88$ kcal/mol) with predominantly hydrophilic interactions. Dynamic transition discussed may cause a physiological response. The results of the study with a high degree of probability confirm the implementation of a specific mechanism of antimycobacterial action of Rivaroxaban through inhibition of the mycolate biosynthesis.

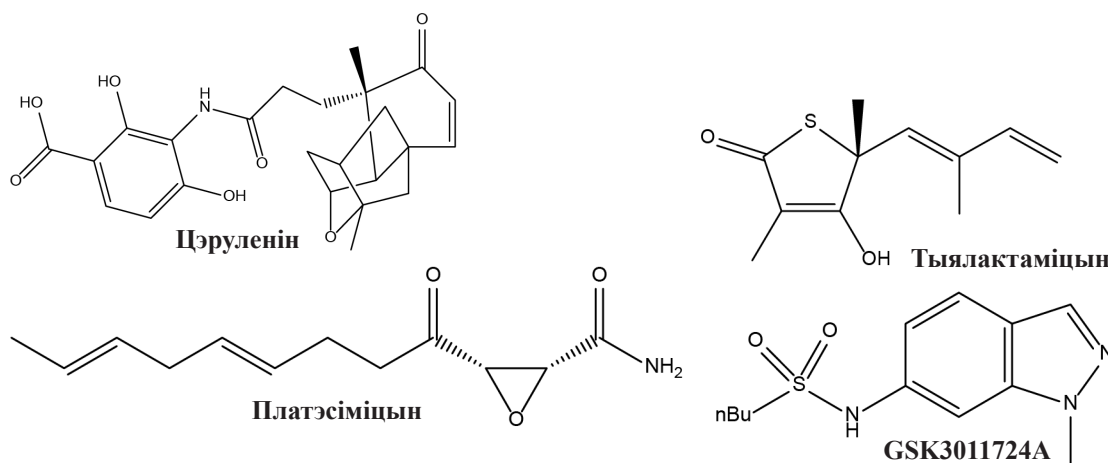
Keywords: affinity, β -ketoacyl[ACP] synthase I, molecular docking, oxazolidinone, pharmacophore, Rivaroxaban

For citation. Lakhvich T. T., Ryneiskaya V. M. *In silico* Rivaroxaban binding affinity to β -ketoacyl[ACP]synthase I: search for new pharmacophore. *Vestsi Natsyonal'nei akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 1, pp. 42–48 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-42-48>

Уводзіны. Рост захворванняў на туберкулёз, які рэзістэнтны як да традыцыйнай тэрапіі лекавымі сродкамі (ЛС) першага шэрагу, так і да лячэння рэзервовымі ЛС, з'яўляецца актуальнай праблемай аховы здароўя [1]. Патагенэз туберкулёзу наўпрост павязаны з будовай мікабактэрыяльнай клеткі. Яе аснову складае пептыдаглікан, які кавалентна злучаецца з арабінагалактанам.

Да амінаглікану далучаныя фрагменты доўгаланцуговых (ад 60 да 90 атамаў вугляроду) α -алкіл- β -гідраксілазамешчаных міколавых кіслот. Гэты комплекс утварае ўнутраны лісток клетачнай мембраны, а знешні лісток у асноўным складаецца з некавалентна звязаных міколавых кіслот, монамікалату і дымікалату трэгалозы [2]. Міколавыя кіслоты робяць клеткі *M. tuberculosis* больш устойлівымі да ўздзеяння фактараў навакольнага асяроддзя, што дазваляе бактэрыям развівацца ўнутры макрафагаў, эфектыўна хаваючы іх ад імуннай сістэмы гаспадара, а таксама зніжаюць эфектыўнасць многіх антыбактэрыяльных ЛС. Такім чынам, біясінтэз міколавых кіслот мае вырашальнае значэнне для патагенезу *M. Tuberculosis*, а ферменты, якія бяруць удзел у розных стадыях росту мікалатных ланцугоў, з'яўляюцца перспектыўнымі фармакалагічнымі мішэнямі ў пошуку новых ЛС [3].

Пошук інгібітараў β -кетацыл[АСР]сінтазы I (KasA), якая бярэ ўдзел у біясінтэзе міколавых кіслот – кампанента мікабактэрыяльнай клеткавай сценкі, з'яўляецца перспектыўным накірункам распрацоўкі новых процітуберкулёзных ЛС [4]. У якасці патэнцыяльных інгібітараў KasA былі даследаваны антыбіётыкі Цэруленін [5], Платэсіміцын [6], Тыялактаміцын і яго вытворныя [7, 8], вытворныя індазолсульфанаміда (GSK3011724A і яго вытворныя, мал. 1) [9, 10].



Мал. 1. Формулы злучэнняў, якія вывучаліся на актыўнасць да KasA

Fig. 1. Compounds studied for KasA activity

Раней намі было пакзана, што вытворныя гідрокізіаніпекатынавых кіслот праяўляюць розную афіннасць у дачыненні да KasA ў залежнасці ад функцыянальнасці і прасторавай пазіцыі замяшчальнікаў [11]. Пры гэтым выкарыстанне для даследавання *in silico* мутантнай C171Q (код пратэіна 2WGF [7]) паказала найлепшае супадзенне з вынікамі даследаванняў *in vitro*. Дадзеная мішэнь выкарыстоўвалася намі ў наступных даследаваннях пры вывучэнні афіннасці альдонамідаў да KasA [12]. Пры аналізе каля 50 вытворных альдонамідаў у якасці фармакафору прапанавана структура з L-альтра- або D-глюка-канфігурацыяй і гідрафобнай N-замешчанай аміднай групай.

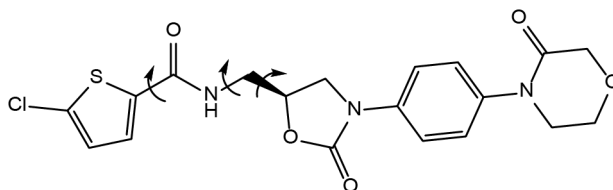
Крысталаграфічныя даследаванні *apo*- і *halo*-форм KasA [7, 9] выявілі каталітычна актыўны цэнтр. Яго можна падзяліць на асноўны і дадатковыя дамены. У межах асноўнага дамена ляжаць фрагменты каталітычнай трыяды (Cys171, His311 і His345) і фасфапантэтэінавы тунэль, які адкрываецца ў вобласць звязвання маланілу. Пасля звязвання Cys171 з ацыльным фрагментам KasA прымае адкрытую канфармацыю, якая палягчае звязванне маланіл-АсрМ за кошт пашырэння ўваходу ў фасфапантэтэінавы тунэль і павелічэння памеру месца звязвання маланілу. Наступная стадыя дэкарбаксілявання звязанага маланіл-АсрМ ажыццяўляецца пры дапамозе His311 і His345. Для вывучэння характару звязвання Тыялактаміцыну з актыўным цэнтрам Luckner et al. правялі замену Cys171 на Gln171 для імітацыі адкрытай (ацыляванай) канфармацыі KasA (коды пратэінаў: 2WGD для прыроднага энзіма, 2WGF для мутанта) [7]. Інгібаванне сінтэзы міколавых кіслот можа адбывацца на кожнай стадыі шматступенчатага біясінтэзу, і выкарыстанне адкрытай формы, якую мадэлюе мутантны пратэін, пашырае базу кандыдатаў для пошуку новых процітуберкулёзных ЛС.

Мэтай дадзенага даследавання з'яўляецца вывучэнне *in silico* характару ўзаемадзеянняў ліганда з пратэінам у межах асноўных кластараў для выяўлення суперпазіцыі ліганда, адказнай за біялагічную актыўнасць Рывараксабану ў кантэксце яго афіннасці да β -кетаацыл[АСР]сінтазы. Гэта дазволіць вызначыць новы фармакафор, які забяспечвае процімікабактэрыяльную актыўнасць.

Матэрыялы і метады. Інфармацыя аб трохмернай структуры фермента β -кетаацыл[АСР]сінтазы I (код пратэіну 2WGF, ланцуг A) атрымана з сайта Protein Data Bank (<https://www.rcsb.org>). Для малекулярнага докінгу *in silico* выкарыстоўваўся шэраг спецыялізаваных праграм: праграмны пакет *ChemOffice*, *AutoDock Tools* 1.5.7 [13], праграма *OpenBabelGUI*, анлайн-серверы *Protein-Ligand Interaction Profiler* (PLIP) (<https://plip-tool.biotech.tu-dresden.de/plip-web/plip/index>) і *Protein-Plus* (<https://proteins.plus>).

AutoDock 4 быў выкарыстаны для падрыхтоўкі лігандаў да стыкоўкі з рэцэптарам, разліку сеткі патэнцыялаў і наўпрост ўзаемадзеянняў ліганд–пратэін. Пры стыкоўцы з мэтай аптымізацыі працэсу ў *Autodock* выкарыстоўваўся генетычны алгарытм пошуку глабальнага мінімуму Ламарка (LGA) з колькасцю прагонаў 100, памерам папуляцыі 300 для цвёрдага рэцэптара і гнуткага ліганда. Узаемадзеянне ліганда і пратэіну ацэньвалася пры дапамозе характарыстык, атрыманых у выніку докінгу: энергіі звязвання ($E_{зв}$). У дадзеным даследванні энергіяй звязвання лічылі найменшае значэнне змены свабоднай энергіі Гібса пры пераходзе комплексу ліганд–пратэін з нязвязанага ў злучаны стан. Праграма *OpenBabelGUI* выкарыстоўвалася ў якасці канвертара фарматаў, якія прыстасаваныя для правядзення эксперыментаў у *AutoDock 4*, PLIP і *Protein-Plus*. Пошук цэнтраў звязвання, вывучэнне характару ўзаемадзеянняў лігандаў з рэцэптарам праводзіліся пры дапамозе анлайн-сервераў PLIP і *Protein-Plus*.

Вынікі і іх абмеркаванне. Рывараксабан з'яўляецца вытворным аксазалідзінону і на сёння шырока выкарыстоўваецца для антыкаагулянтнай тэрапіі (мал. 2).



Мал. 2. Формула Рывараксабану: малекула мае тры сувязі, вакол якіх адбываецца кручэнне

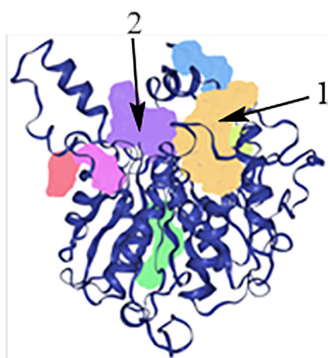
Fig. 2. Rivaroxaban formula: the molecule has 3 rotatable bonds

Каб вызначыць, ці з'яўляецца β -кетаацыл[АСР]сінтаза I мішэнню Рывараксабану, быў праведзены «сляпы» докінг згаданых вышэй пратэіну і ліганда (мал. 3). Выяўлены 7 кішэняў; дзве з іх характарызуваліся мінімальнымі энергіямі звязвання, перспектыўнымі для далейшага вывучэння біялагічнай актыўнасці. У межах дадзеных дзвюх кішэняў вызначаны 33 варыянты стыкоўкі.

З улікам вялікай розніцы ў энергіях звязвання для эксперымента, прадстаўленага ў дадзеным артыкуле, намі абраны асноўны актыўны цэнтр 1. Для дэталізацыі характарыстык звязвання ліганда ў асноўным актыўным цэнтры праводзіўся докінг у абмежаваным сегменце пратэіну (далей «абмежаваны докінг» = *binding site based docking*), цэнтр якога быў разлічаны па выніках атрыманых дадзеных: памер $40 \times 40 \times 40 \text{ \AA}$, каардынаты цэнтру $18,183 \times 33,451 \times 18,084 \text{ \AA}$.

У выніку эксперымента былі атрыманы паказчыкі, блізкія па значэнні да характарыстык «сляпога» докінгу з тэндэнцыяй да нязначнага памяншэння мінімальнай энергіі звязвання. Так, мінімальнае значэнне энергіі звязвання для Рывараксабану ў эксперыменце «абмежаванага» докінгу складае $E_{зв} = -10,26$ ккал/моль. Абмежаваны докінг выявіў 12 кластараў, якія характарызуюцца рознай канфармацыяй і пазіцыяй ліганда ў дачыненні да пратэіну. Толькі 9 з іх былі пацверджаны больш чым адным прагонам докінгу (табліца).

Былі прааналізаваны 4 комплексы ліганд–пратэін (№ 1, 4, 5, 7) з лікам прабегу больш за 15 у межах кластара: 16, 17, 23 і 20 адпаведна (табліца, абраныя для аналізу кластары пазначаны). Большасць тыпаў узаемадзеянняў згаданых комплексаў супадае з вынікамі «сляпога» докінгу. Дадатковыя ўзаемадзеянні не прыводзяць да змены пазіцыі ліганда ў кішэнях і дадаюць нязначны ўклад у агульную энергію звязвання (мал. 4, 5)



- 1 – асноўны цэнтр звязвання ($\min E_{зв} = -10,18$ ккал/моль)
 2 – дадатковы цэнтр звязвання ($\min E_{зв} = -8,92$ ккал/моль)
 1 – the main binding site ($\min BE = -10,18$ kcal/mol)
 2 – the additional binding site ($\min BE = -8,92$ kcal/mol)

Мал. 3. Цэнтры звязвання (кішэні) β -кэтаацыл[АСР]сінтазы I (ланцуг А; Protein-Plus)

Fig. 3. Binding sites (pockets) of β -ketoacyl[ACP]synthase I (chain A; Protein-Plus)

Паказчыкі, якія характарызуюць кластары докінгу Рывараксabanу і β -кэтаацыл[АСР]сінтазы I (2WGF) у абмежаваным сегменце асноўнага актыўнага цэнтра 1

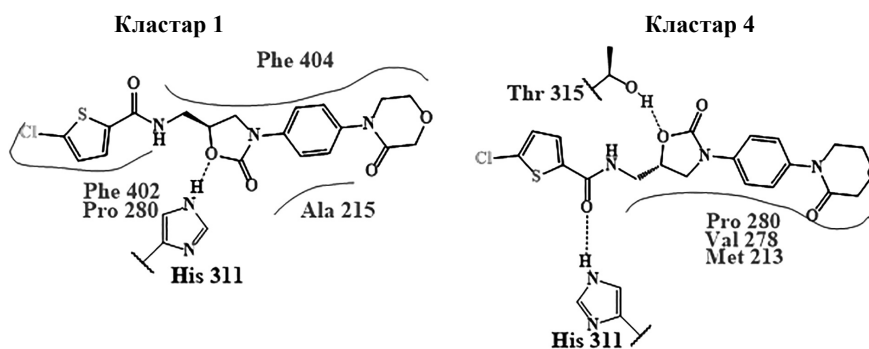
Values characterizing the docking clusters of Rivaroxaban and β -ketoacyl[ACP]synthase I (2WGF) in a restricted segment of the main active site 1

Нумар кластара	Мінімальная $E_{зв}$, ккал/моль	Сярэдняя $E_{зв}$, ккал/моль	Лік прабегаў, R_{uns}
1	-10,26	-9,68	16
2	-9,12	-8,60	4
3	-9,11	-9,11	1
4	-9,07	-8,74	17
5	-8,96	-8,32	23
6	-8,91	-8,87	2
7	-8,88	-8,52	20
8	-8,23	-8,03	7
9	-8,18	-8,02	6
10	-7,92	-7,92	1
11	-7,74	-7,66	2
12	-7,66	-7,66	1

Для кластараў 1 і 4 гідрафобныя ўзаемадзеянні адыгрываюць выключную ролю ў фармаванні афіннасці ліганда да рэцэптара ў межах кластара. Так, фрагменты Phe, Ala і Pro для кішэні 1 фармуюць працяглую гідрафобную матрыцу паўз якой «выцягваецца» малекула Рывараксabanу.

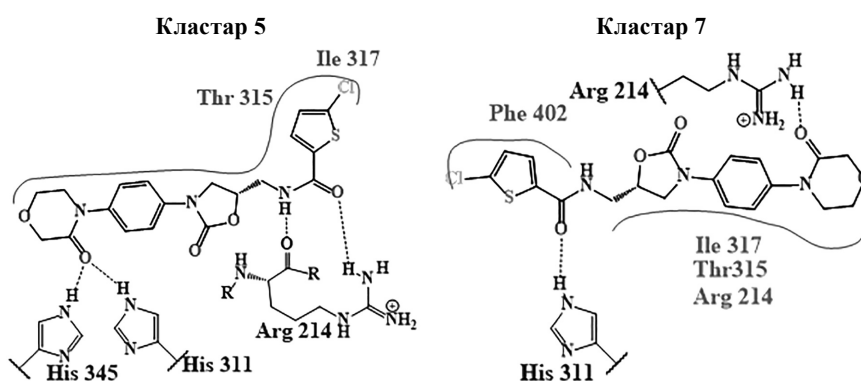
Для кластара 4 дадаецца ўзаемадзеянне з фрагментамі Met, Val і Ile. Уплыў гідрафільных узаемадзеянняў для дадзенага кластара мае дапаможны характар: фрагменты His і Thr забяспечваюць спецыфічную для абодвух кластараў арыентацыю аксазалідзінонавага фрагмента. Так, геаметрычна кластар 4 адрозніваецца ад кластара 1 паваротам адносна сувязяў паміж аксазалідзінонавым і тыяфенавым фрагментамі (пры гэтым змяняецца акцэптар пратона пры ўтварэнні вадароднай сувязі з фрагментам His), што прыводзіць да выгібання малекулы Рывараксabanу. У выніку аксазалідзінонавы фрагмент размяшчаецца насупраць тыяфенавага цыкла, а аксазінонавы фрагмент «вызваліаецца» з гідрафобнага атачэння і адсоўваецца ў супрацьлеглы бок адносна пазіцыі ў кластары 1. У кластары 1 гідрафобная матрыца «абортвае» малекулу ліганда абাপал бензолнага колца, што, верагодна, спрыяе мацнейшаму звязванню выцягнутай малекулы з рэцэптарам (мал. 6; суцэльныя лініі – вадародныя сувязі, пункцір – гідрафобныя ўзаемадзеянні).

Пры фармаванні афіннасці кластараў 5, 7 павялічваецца роля гідрафільных узаемадзеянняў (мал. 5, 7). Найбольшую ролю ў гэтых узаемадзеяннях адыгрывае фрагмент Arg; пры гэтым яго выцягнутая структура забяспечвае ўтварэнне некалькіх вадародных сувязяў, у якіх амінакіслата з'яўляецца як донарам, так і акцэптарам вадароду. Для гэтых кластараў таксама павялічваецца роля аксазінонавага фрагмента пры ўтварэнні вадародных сувязяў з фрагментамі His або Arg. Трэба адзначыць, што пры ўтварэнні вадароднай сувязі з фрагментам His у якасці донара пратона апошні займае практычна роўнааддаленую пазіцыю ад атамаў ліганда і амінакіслаты. Гэта можа



Мал. 4. Тыпы ўзаемадзеянняў ліганда з пратэінам у комплексах, якія адпавядаюць кластарам 1, 4 згодна Protein-Plus (візуалізацыя 2D)

Fig. 4. Ligand-protein interactions in complexes referred to clusters 1, 4 (Protein-Plus 2D visualization)



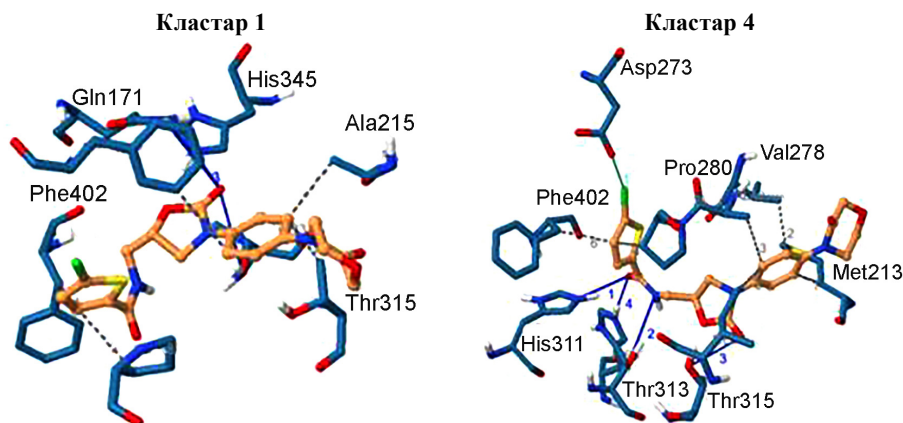
Мал. 5. Тыпы ўзаемадзеянняў ліганда з пратэінам у комплексах, якія адпавядаюць кластарам 5, 7 згодна Protein-Plus (візуалізацыя 2D)

Fig. 5. Ligand-protein interactions in complexes referred to clusters 5, 7 (Protein-Plus 2D visualization)

сведчыць аб значным уплыве дадзенага ўзаемадзеяння не толькі на фармаванне афіннасці ліганда да рэцэптара, але і ў механізме ўзнікнення фізіялагічнага водгук. Цікава заўважыць, што Тыялактаміцын таксама ўтварае вадародныя сувязі з фрагментам His311 для прыроднай формы і фрагментамі His311 і His345 для мутанта, які імітуе адкрытую (ацыляваную) канфармацыю [7]. Падобна на тое, што гэтае ўзаемадзеянне характарызуе патрабаванне да фармакафора, які забяспечвае эфектыўнае звязванне амфіфільнага ліганда ў актыўным цэнтры.

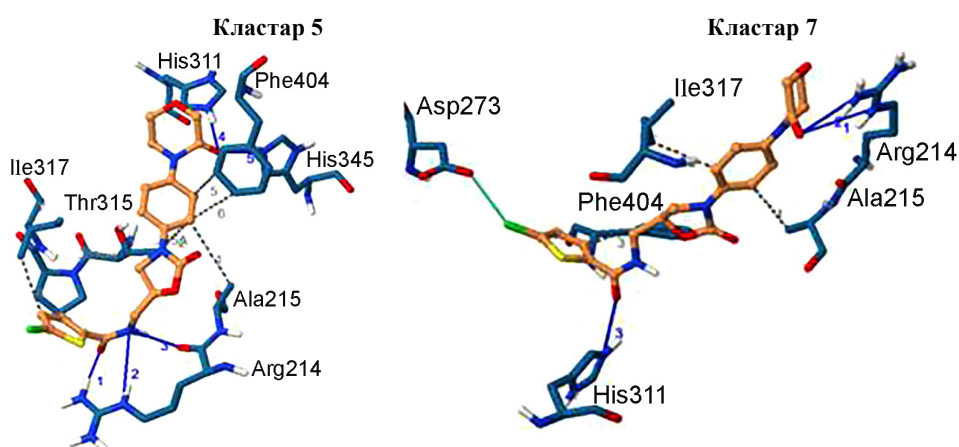
У кластары 5 ліганд цалкам мяняе сваю арыентацыю адносна іншых кластараў; такім чынам, магчымасць яго раўнаважнай дынамічнай трансфармацыі ў іншыя пазіцыі ўяўляецца малаверагоднай. У кластарах 1, 4 і 7 ліганд арыентаваны аднастайна. Можна меркаваць, што канкрэтная пазіцыя ліганда ў межах гэтых кластараў можа мяняцца падчас рэалізацыі адзінага механізму, які забяспечвае фізіялагічны водгук. Пры гэтым нязначныя змены характарыстык асяроддзя (напрыклад, змена кіслотнасці, прысутнасць іонаў і інш.) могуць прывесці да пераходу ад энергетычна дамінантнага кластара ($E_{зв} = -10,26$ ккал/моль; з пераважна гідрафобным характарам узаемадзеянняў) да кластара 7 ($E_{зв} = -8,88$ ккал/моль; з пераважна гідрафільным характарам узаемадзеянняў). Такі дынамічны пераход можа спрычыняць фізіялагічны водгук, а суперпазіцыя ліганда, адпаведная сукупнасці кластараў 1, 4 і 7, згодна з дадзенымі эксперымента *in silico*, забяспечвае біялагічную актыўнасць.

Высновы. Вызначыныя ў эксперыментах *in silico* актыўныя цэнтры і тыпы ўзаемадзеянняў паказваюць найбольш верагодныя варыянты біялагічна актыўных структур-лідараў, што стварае грунт для рацыянальнага драг-дызайну новых антымікабактэрыяльных ЛС шэрагу аксазалідзінону. Праведзеныя намі выпрабаванні *in vitro* паказалі антымікабактэрыяльную актыўнасць Рывараксабану. Так, раствор Рывараксабану ў канцэнтрацыі 200 мкг/мл цалкам падаўляе рост



Мал. 6. Арыентацыі (візуалізацыя 3D) ліганда, якія адпавядаюць кластарам 1, 4 (PLIP)

Fig. 6. Ligand orientations (3D visualization) referred to clusters 1, 4 (PLIP)



Мал. 7. Арыентацыі (3D) ліганда, якія адпавядаюць кластарам 5, 7 (PLIP)

Fig. 7. Ligand orientations (3D visualization) referred to clusters 5, 7 (PLIP)

Mycobacterium terrae, а ў канцэнтрацыі 100 мкг/мл назіраецца тармажэнне росту культуры, што сведчыць аб супрацьмікабактэрыяльнай актыўнасці. Пры гэтым Рывараксабан не выяўляе антыбактэрыяльнай актыўнасці ў дачыненні да «класічных» грампазітыўных бактэрыяў [14]. Вынікі даследавання з вялікай ступенню верагоднасці пацвярджаюць рэалізацыю адмысловага механізму антымікабактэрыяльнага дзеяння Рывараксабану праз інгібаванне сінтэзу міколавых кіслот.

Спіс выкарыстаных крыніц

1. Treatment of Multidrug-Resistant and Extensively Drug-Resistant Tuberculosis in Children: The Role of Bedaquiline and Delamanid / P. Francesco [et al.] // *Microorganisms*. – 2021. – Vol. 9, N 5. – P. 10741091. <https://doi.org/10.3390/microorganisms9051074>
2. Marrakchi, H. Mycolic acids: Structures, biosynthesis, and beyond / H. Marrakchi, M. A. Laneelle, M. Daffè // *Chem. Biol.* – 2014. – Vol. 21. – P. 67–85. <https://doi.org/10.1016/j.chembiol.2013.11.011>
3. Dulberger, C. L. The mycobacterial cell envelope – a moving target / C. L. Dulberger, E. J. Rubin, C. Boutte // *Nat. Rev. Microbiol.* – 2020. – Vol. 18 – P. 47–59. <https://doi.org/10.1038/s41579-019-0273-7>
4. Abrahams, K. A. Mycobacterial drug discovery. / K. A. Abrahams, G. S. Besra // *RSC Med. Chem.* – 2020. – Vol. 11. – P. 1354–1365. <https://doi.org/10.1039/D0MD00261E>
5. Purification and biochemical characterization of the *Mycobacterium tuberculosis* beta-ketoacyl-acyl carrier protein synthases KasA and KasB / M. L. Schaeffer [et al.] // *J. Biol. Chem.* – 2001. – Vol. 276, N 50. – P. 47029–47037. <https://doi.org/10.1074/jbc.m108903200>
6. Platensimycin activity against mycobacterial beta-ketoacyl-ACP synthases / A. K. Brown [et al.] // *PLoS One*. – 2009. – Vol. 4. – P. e6306. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0006306>
7. Crystal structures of *Mycobacterium tuberculosis* KasA show mode of action within cell wall biosynthesis and its inhibition by thiolactomycin / S. R. Luckner [et al.] // *Structure*. – 2009. – Vol. 17, N 7. – P. 1004–1013. <https://doi.org/10.1016/j.str.2009.04.012>

8. Thiolactomycin-based inhibitors of bacterial beta-ketoacyl-ACP synthases with *in vivo* activity / G. R. Bommineni [et al.] // *J. Med. Chem.* – 2016. – Vol. 59. – P. 5377–5390. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.6b00236>
9. Synergistic lethality of a binary inhibitor of *Mycobacterium tuberculosis* KasA / P. Kumar [et al.] // *mBio.* – 2018. – Vol. 9. – P. e02101–e02117. <https://doi.org/10.1128/mBio.02101-17>
10. Inoyama, D. A preclinical candidate targeting *Mycobacterium tuberculosis* KasA / D. Inoyama, D. Awasthi, G. C. Capodagli // *Cell Chem. Biol.* – 2020. – Vol. 27. – P. 560–570. <https://doi.org/10.1016/j.chembiol.2020.02.007>
11. Лахвич, Ф. Ф. Рациональный дизайн модели ациклических аналогов гидроксизонипекотиновых кислот / Ф. Ф. Лахвич, П. Ю. Зущик, Ф. А. Лахвич // БГМУ в авангарде медицинской науки и практики : сб. науч. тр. – Минск: БГМУ, 2019. – Вып. 9. – С. 389–399.
12. Лахвич, Ф. Ф. Исследование сродства альдонамидов к рецепторам KasA в контексте разработки противотуберкулезных препаратов / Ф. Ф. Лахвич, М. И. Борова // БГМУ в авангарде медицинской науки и практики: сб. науч. тр. – Минск: БГМУ, 2021. – Вып. 11. – С. 518–523.
13. Autodock4 and AutoDockTools4: automated docking with selective receptor flexibility / G. M. Morris [et al.] // *Computational Chemistry.* – 2009. – N 16. – P. 2785–2791. <https://doi.org/10.1002/jcc.21256>
14. Assessment report Xarelto Rivaroxaban [Electronic resource] / European Medicines Agency. – Режим доступа: https://www.ema.europa.eu/en/documents/variation-report/xarelto-h-c-944-x-0010-epar-assessment-report-extension_en.pdf. – Дата доступа: 01.06.2022.

References

1. Francesco P., Dal Canto G., Veronese P., Esposito S. Treatment of Multidrug-Resistant and Extensively Drug-Resistant Tuberculosis in Children: The Role of Bedaquiline and Delamanid *Microorganisms*, 2021, vol. 9, no. 5, pp. 1074. <https://doi.org/10.3390/microorganisms9051074>
2. Marrakchi H., Laneelle M. A., Daffe M. Mycolic acids: Structures, biosynthesis, and beyond. *Chemistry & Biology*, 2014, vol. 21, no. 1, pp. 67–85. <https://doi.org/10.1016/j.chembiol.2013.11.011>
3. Dulberger C. L., Rubin E. J., Boutte C. C. The mycobacterial cell envelope – a moving target. *Nature Reviews Microbiology*, 2020, vol. 18, pp. 47–59. <https://doi.org/10.1038/s41579-019-0273-7>
4. Abrahams K. A., Besra G. S. Mycobacterial drug discovery. *RSC Medicinal Chemistry*, 2020, vol. 11, pp. 1354–1365. <https://doi.org/10.1039/D0MD00261E>
5. Schaeffer M. L., Agnihotri G., Volker C. Purification and biochemical characterization of the *Mycobacterium tuberculosis* beta-ketoacyl-acyl carrier protein synthases KasA and KasB. *Journal of Biological Chemistry*, 2001, vol. 276, pp. 47029–47037. <https://doi.org/10.1074/jbc.M108903200>
6. Brown A. K., Taylor R. C., Bhatt A., Futterer K., Besra G. S. Platensimycin activity against mycobacterial beta-ketoacyl-ACP synthases. *PLoS ONE*, 2009, vol. 4, no. 7, e6306. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0006306>
7. Luckner S. R., Machutta C. A., Tonge P. J., Kisker C. Crystal structures of *Mycobacterium tuberculosis* KasA show mode of action within cell wall biosynthesis and its inhibition by thiolactomycin. *Structure*, 2009, vol. 17, no. 7, pp. 1004–1013. <https://doi.org/10.1016/j.str.2009.04.012>
8. Bommineni G. R., Kapilashrami K., Cummings J. E., Lu Y., Knudson S. E., Gu C., et al. Thiolactomycin-based inhibitors of bacterial beta-ketoacyl-ACP synthases with *in vivo* activity. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2016, vol. 59, pp. 5377–5390. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.6b00236>
9. Kumar P., Capodagli G. C., Awasthi D., Shrestha R., Maharaja K., Sukheja P., et al. Synergistic lethality of a binary inhibitor of *Mycobacterium tuberculosis* KasA. *mBio*, 2018, vol. 9, no. 6, e02101–e02117. <https://doi.org/10.1128/mBio.02101-17>
10. Inoyama D., Awasthi D., Capodagli G. C., Tsoetsi K., Sukheja P., Zimmerman M., et al. A preclinical candidate targeting *Mycobacterium tuberculosis* KasA. *Cell Chemical Biology*, 2020, vol. 27, pp. 560–570. <https://doi.org/10.1016/j.chembiol.2020.02.007>
11. Lakhvich T. T., Zushchik P. Yu., Lakhvich T. A. Rational design of the model of acyclic analogues of hydroxyisonipecotic acids. *BGMU v avangarde meditsinskoi nauki i praktiki: sb. nauch. tr.* [Advances in medicine and medical sciences: collection collection of scientific papers]. Minsk: Belarusian state medical university, 2019, Iss. 9, pp. 389–399 (in Russian).
12. Lakhvich T. T., Borava M. I. SAR studies on KasA: aldonamide-receptor affinity in context of TB drug design. *BGMU v avangarde meditsinskoi nauki i praktiki: sb. nauch. tr.* [Advances in medicine and medical sciences: collection collection of scientific papers]. Minsk: Belarusian state medical university, 2021, Iss. 11, pp. 518–523 (in Russian).
13. Morris G. M., Huey R., Lindstrom W., Sanner M. F., Belew R. K., Goodsell D. S., Olson A. J. Autodock4 and AutoDockTools4: automated docking with selective receptor flexibility. *Computational Chemistry*, 2009, no. 16, pp. 2785–2791. <https://doi.org/10.1002/jcc.21256>
14. European Medicines Agency. *Assessment report Xarelto Rivaroxaban*. Available at: https://www.ema.europa.eu/en/documents/variation-report/xarelto-h-c-944-x-0010-epar-assessment-report-extension_en.pdf (accessed 01 June 2022).

Звесткі аб аўтарах

Лахвич Тодар Тодаравич – канд. хім. навук, дацэнт. Беларускі дзяржаўны медыцынскі ўніверсітэт (пр. Дзяржынскага, 83, 220116, Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: lakhvichtt@gmail.com

Рынейская Вольга Мікалаеўна – канд. мед. навук, дацэнт, загадчык кафедры. Беларускі дзяржаўны медыцынскі ўніверсітэт (пр. Дзяржынскага, 83, 220116, Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: ryneiskaya@mail.ru

Information about the authors

Lakhvich Todor T. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor. Belarusian State Medical University. (83, Dzerzhynski Ave., 220083, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lakhvichtt@gmail.com

Ryneiskaya Volha M. – Ph. D. (Medicine), Associate Professor, Head of the Department. Belarusian State Medical University (83, Dzerzhynski Ave., 220083, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ryneiskaya@mail.ru

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

РАДЫЁХІМІЯ
RADIOCHEMISTRY

УДК 54.027, 544.723
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-49-55>

Поступила в редакцию 08.11.2022
Received 08.11.2022

**K. E. Zaruba-Venhlinskaya¹, T. L. Shubarova¹, A. V. Radkevich¹,
T. F. Kouznetsova², A. I. Ivanets²**

¹ *Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

² *Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

**¹³⁷Cs, ⁸⁵Sr AND ⁶⁰Co SORPTION FROM MODEL SOLUTIONS OF LOW ACTIVITY
LIQUID RADIOACTIVE WASTE BY MODIFIED OIL SHALE**

Abstract. The results of the study of cesium, strontium, cobalt radionuclides sorption from model solutions simulating liquid radioactive waste on promising sorbents based on thermally modified oil shale are presented. The dependency of texture parameters obtained from the results of nitrogen adsorption-desorption on the treatment method of oil shale and their relationship to sorption parameters such as distribution coefficient and removal efficiency was discussed. Understanding how pore characteristics affect the sorption activity of such complex systems as sorbents is important for the creation of radionuclide sorption materials with improved characteristics. The efficiency of sorption of cesium, strontium and cobalt radionuclides was rather high for sorbent samples: the distribution coefficient was about 10^3 – 10^4 ml/g with a removal efficiency of more than 66 %. The most effective sorbent was obtained from oil shale with a heating rate of 5 deg/min without subsequent steam treatment, which is recommended to be used for low-active radioactive waste treatment.

Keywords: sorbent; oil shale; cesium, strontium, cobalt, radionuclides; liquid radioactive waste treatment

For citation. Zaruba-Venhlinskaya K. E., Shubarova T. L., Radkevich A. V., Kouznetsova T. F., Ivanets A. I. ¹³⁷Cs, ⁸⁵Sr and ⁶⁰Co sorption from model solutions of low activity liquid radioactive waste by modified oil shale. *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 1, pp. 49–55 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-49-55>

Е. Э. Зарубо-Венглинская¹, Т. Л. Шубарова¹, А. В. Радкевич¹, Т. Ф. Кузнецова², А. И. Иванец²

¹ *Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

² *Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

**СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ¹³⁷Cs, ⁸⁵Sr И ⁶⁰Co ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ
ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ НИЗКОЙ АКТИВНОСТИ
МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ГОРЮЧИМИ СЛАНЦАМИ**

Аннотация. Представлены результаты исследования сорбции радионуклидов цезия, стронция и кобальта перспективными сорбентами на основе термически модифицированных горючих сланцев из растворов, моделирующих жидкие радиоактивные отходы. На основании результатов низкотемпературной адсорбции–десорбции азота установлена зависимость текстурных параметров исследуемых сорбентов от метода обработки горючего сланца, а также описана зависимость эффективности сорбции (по величинам сорбции и коэффициента распределения) радионуклидов от текстурных параметров сорбентов. Понимание того, каким образом характеристики пор оказывают влияние на сорбционную активность таких сложных систем, как сорбенты, важно для создания высокоэффективных сорбционных материалов с усовершенствованными характеристиками. Установлено, что материалы на основе модифицированного горючего сланца сорбируют радионуклиды цезия, стронция, кобальта с высокой эффективностью: коэффициенты распределения каждого радионуклида составляют 10^3 – 10^4 мл/г при степени извлечения более 66 %. Наибольшую эффективность проявляет сорбент, полученный из горючего сланца при нагреве со скоростью 5 град/мин без последующей обработки паром. Данный сорбент рекомендован к применению для очистки жидких радиоактивных отходов низкой активности от радионуклидов цезия, стронция, кобальта.

Ключевые слова: сорбент, горючие сланцы, радионуклиды цезия, стронция, кобальта, очистка жидких радиоактивных отходов

Для цитирования. Сорбция радионуклидов ^{137}Cs , ^{85}Sr и ^{60}Co из модельных растворов жидких радиоактивных отходов низкой активности модифицированными горючими сланцами / Е. Э. Зарубо-Венглинская [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2023. – Т. 59, № 1. – С. 49–55. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-49-55>

Introduction. The significant volumes of radioactive waste are generated as the result of nuclear and radiation facilities operation. Depending on facility type (e.g. nuclear power plant, research reactor, isotope manufacturing etc.), various technological processes contribute to formation of liquid radioactive waste (LRW) but the principal are: equipment and premises decontamination, treatment of technological water with radionuclide impurities, regeneration of ion-exchangers [1]. The main radiation hazard of such waste is determined by long-lived radionuclides, which are either fission products such as ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{90}Sr or activation products such as ^{60}Co [2, 3]. Therefore, the development of novel effective methods and materials for removal of indicated radionuclides from LRW is a promising challenge.

From the point of view of technological and economic benefits, rather simple implementation and high efficiency, sorption treatment of LRW is widespread [1]. Depending on activity level and chemical composition of LRW, various types of sorption materials are used. A group of natural based materials can be distinguished among them due to additional advantages, such as abundance, local availability and relatively low cost [4].

Oil shale is a promising raw material in this respect. This is a material that, on the one hand, can be used as energy source (due to the organic component called kerogen), and on the other hand – as sorbent (due to the presence of a mineral component) [5]. The modification of oil shale by heating in different conditions leads to partial or full removal/carbonization of organic component and is essential structural transformation of mineral base [6]. The inorganic part is 60–80 % of the total mass of the oil shale and consists mainly of silicon, aluminum, iron, calcium and magnesium oxides. Such composition is close to natural aluminosilicates (clay minerals) composition, which allows to expect high sorption activity of modified oil shale toward cesium, strontium and cobalt radionuclides [7].

In Belarus, oil shale deposits are located in the south of the republic (Luban and Turov deposits) [8]. This oil shale is inappropriate to use only as an energy raw material due to its low energy efficiency, so this material demands complex use [9]. The efficiency can be increased by using oil shale as a sorbent for LRW treatment as well, which is quite justified due to the effective sorption of radionuclides on mineral part of oil shale [10]. The main advantages of modified oil shale to be used as sorbents are high radiation, thermal and chemical stability [11]. In addition, low leaching rate of radionuclides, compatibility with inorganic matrices for immobilization, alongside with low sorbent cost makes it possible to dispose it immediately as solid radioactive waste [12].

The objective of this work was to study the possibility of using modified oil shale as sorbents for cesium, strontium and cobalt radionuclides in complex LRW treatment and to determine the effects of modification conditions on sorption efficiency of material.

Experimental. The sorbents were prepared by thermal destruction of natural oil shale from Turov deposit, Belarus. At the first stage, oil shale samples with grains of 1–3 mm size were heated at different rates (2, 5, and 10 deg/min) to 420 °C and kept at this temperature for 40 min. At the second stage, heating was carried out without or with live steam at 450 °C for 30 min.

The texture and surface properties of the modified oil shale samples were evaluated from the isotherms of low-temperature nitrogen adsorption-desorption, measured by the volumetric method on an ASAP 2020 MP surface area and porosity analyzer (Micromeritics, USA). The error of measuring the specific surface of the samples was 15%, and of the volume and diameter of the pores was 1 %. The activity of each radionuclide in solution before and after sorption was measured by gamma-beta spectrometer MKS AT-1315 (Atomtex, Belarus).

Efficiency of sorption of radionuclides by modified oil shale was studied for model solutions which simulates LRW and contains cesium, strontium and cobalt radionuclides. Model solutions were prepared on the basis of distilled water by adding ^{137}Cs , ^{85}Sr , and ^{60}Co with initial specific activity of each radionuclide of ~100 kBq/L. The pH of the solutions was adjusted with 0.1 M NaOH solution to ~7.0.

Sorption of radionuclides on the sorbents was carried out under static conditions by batch sorption in limited volume. The ratio of volume of solution to mass of sorbent was constant for every experiment – 1000 ml/g. Sorption equilibrium was established within 24 h with constant stirring. After the end of sorption, the solution was separated from the sorbent by filtration through paper filter with 3–10 µm pore size.

The efficiency of the sorbent was estimated by the value of sorption S , % and distribution coefficient K_d , ml/g of each radionuclide, which were calculated according to the following equations:

$$S = \frac{A_0 - A}{A_0}, \tag{1}$$

$$K_d = \frac{A_0 - A}{A} \cdot \frac{V}{m}, \tag{2}$$

where A_0 – initial activity of radionuclide in solution before sorption, Bq; A – equilibrium activity of radionuclide in solution after sorption, Bq; V – volume of solution, ml; m – mass of sorbent, g.

Results and Discussion. Figures 1–6 (left) show the isotherms of low-temperature nitrogen adsorption-desorption on investigated oil shale samples. All isotherms are irreversible and have hysteresis loops. This fact indicates the presence of mesopores (2–50 nm) in the samples [13], in which, along with multilayer adsorption, capillary condensation of nitrogen occurs [14]. The isothermal curves of nitrogen adsorption-desorption by oil shale belong to Type IV according to the IUPAC classification [13]. The shape of the hysteresis loop is close to the Type H3, which is inherent to sorbents having disordered, lamellar pore structure, slit- and wedge-shaped pores [15]. The gentle slope of the adsorption curve within the p/p_0 range of ~ 0.05 – 0.30 indicates an appreciable overlap of monolayer and multilayer adsorption, when the precise interpretation of the specific monolayer capacity is questionable [13].

It should be noted that neither the heating rate of oil shale, nor their steam treatment affect the shape of low-temperature nitrogen adsorption-desorption isotherms.

Fig. 1–6 (right) show pore size distribution (PSD-plots) for all the samples of modified oil shale studied in the current work.

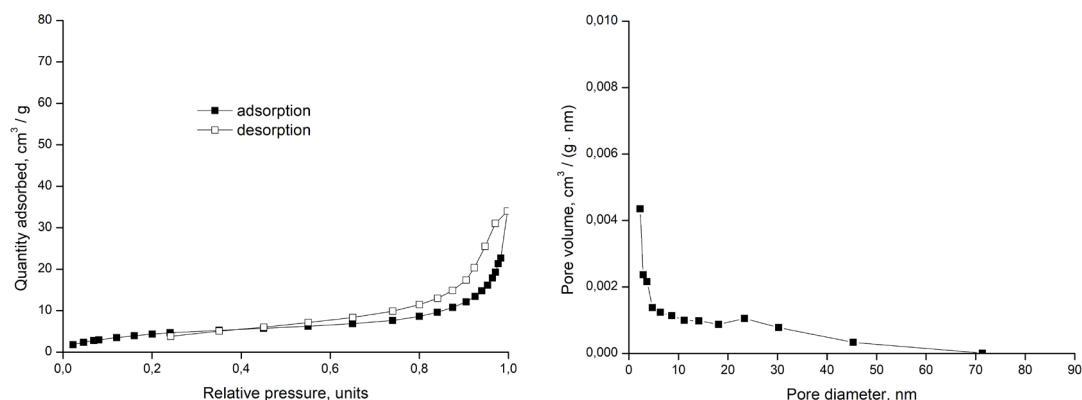


Fig. 1. Isotherm of low-temperature nitrogen adsorption-desorption (left) and PSD-plots (right) for a sample of oil shale heated at a rate of 2 deg/min at the first stage without subsequent steam treatment at the second stage

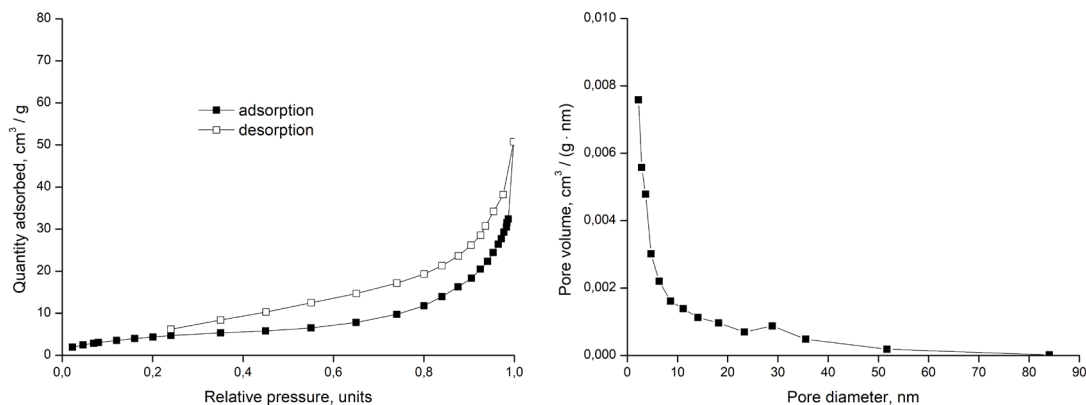


Fig. 2. Isotherm of low-temperature nitrogen adsorption-desorption (left) and PSD-plots (right) for a sample of oil shale heated at a rate of 5 deg/min at the first stage without subsequent steam treatment at the second stage

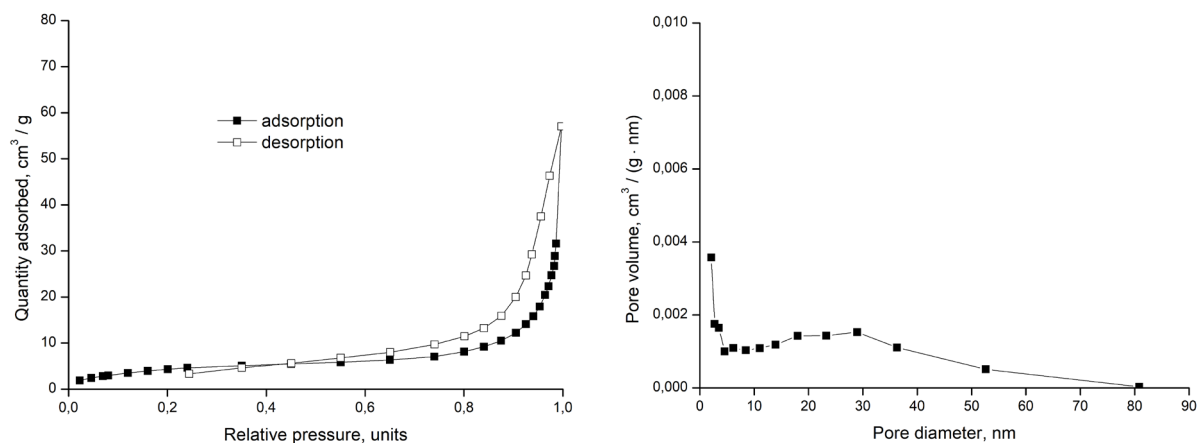


Fig. 3. Isotherm of low-temperature nitrogen adsorption-desorption (left) and PSD-plots (right) for a sample of oil shale heated at a rate of 10 deg/min at the first stage without subsequent steam treatment at the second stage

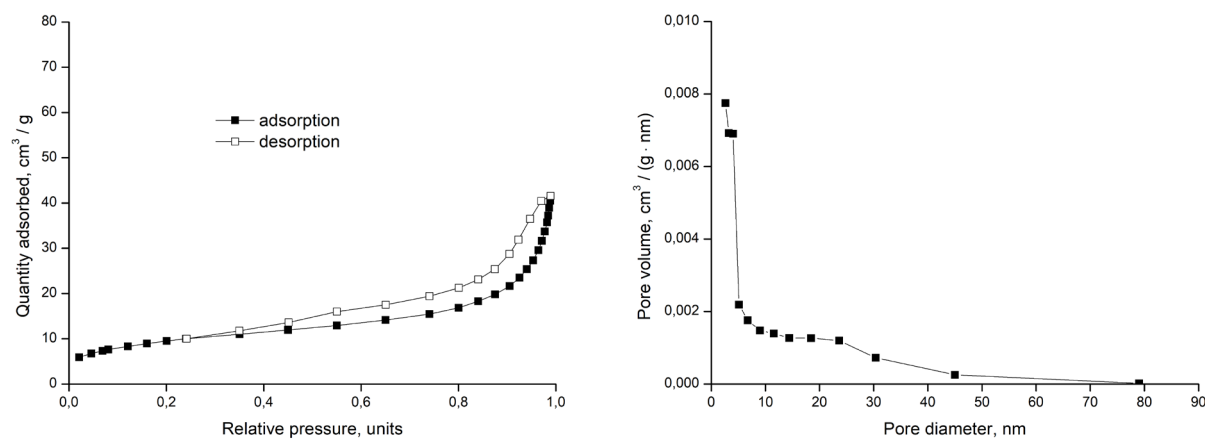


Fig. 4. Isotherm of low-temperature nitrogen adsorption-desorption (left) and PSD-plots D (right) for a sample of oil shale heated at a rate of 2 deg/min at the first stage with the subsequent steam treatment at the second stage

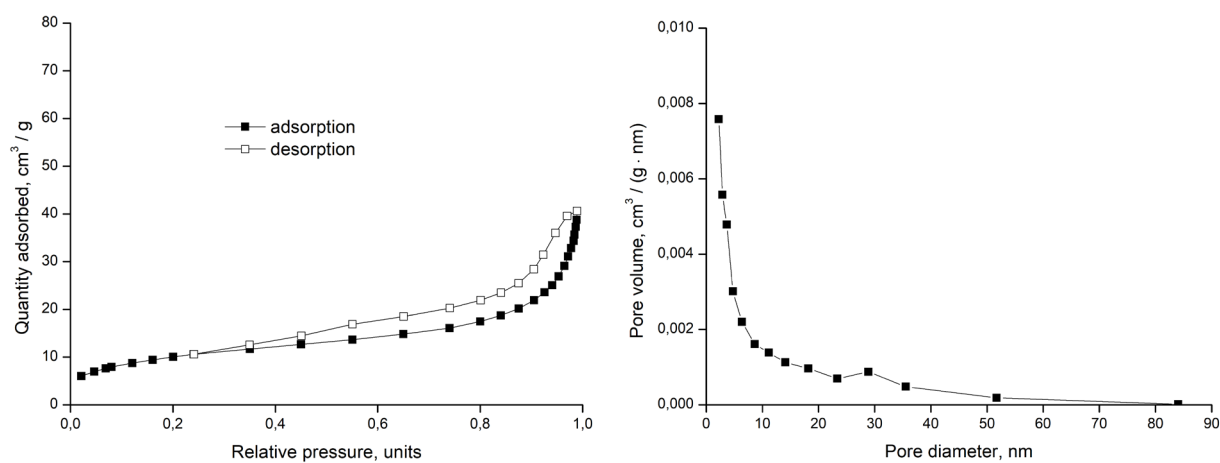


Fig. 5. Isotherm of low-temperature nitrogen adsorption-desorption (left) and PSD-plots (right) for a sample of oil shale heated at a rate of 5 deg/min at the first stage with the subsequent steam treatment at the second stage

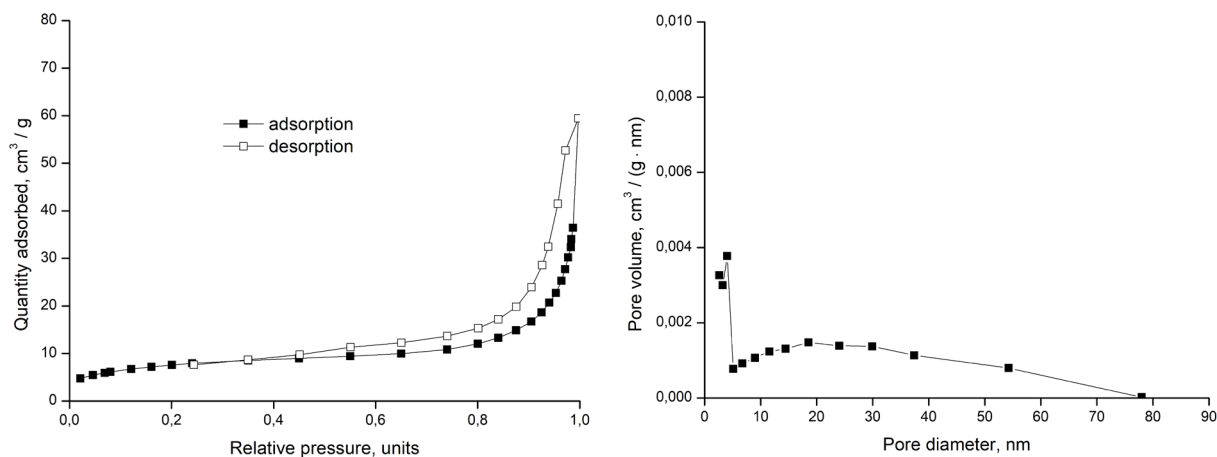


Fig. 6. Isotherm of low-temperature nitrogen adsorption-desorption (left) and PSD-plots (right) for a sample of oil shale heated at a rate of 10 deg/min at the first stage with the subsequent steam treatment at the second stage

Fig. 1–6 show that most of the pores of modified oil shale have sizes corresponding to mesopores. The treatment of sorbents with steam does not significantly affect the shape of the PSD-curves, although it does affect the total pore volume and, consequently, the intensity of the mentioned curves.

It should also be noted that heating the oil shale at a rate of 10 deg/min leads to a decrease in the total pore volume in comparison with the samples heated at rates of 2 and 5 deg/min. Such changes are probably associated with the partial destruction of oil shale particles at a higher heating rate. In addition, for samples with a heating rate of 10 deg/s, there is an increase in the number of pores with an average pore size of 20–30 nm comparing with pores of other size, which is due to the more intense carbonization of the organic component of the oil shale and its removal from the pores.

The values of the surface area and pore parameters of modified oil shale sorbents before and after steam treatment are presented in Table 1. The data are obtained on the basis of experiments on low temperature nitrogen adsorption-desorption by modified oil shale samples.

Table 1. Values of specific surface area and pore parameters of the modified oil shale samples

Heating rate, deg/min	Specific surface area, m ² /g				Pore volume, cm ³ /g				Average pore size, nm			
	without steam treatment		steam treatment		without steam treatment		steam treatment		without steam treatment		steam treatment	
	<i>A_{sp}</i>	<i>A_{BET}</i>	<i>A_{sp}</i>	<i>A_{BET}</i>	<i>V_{sp.ads}</i>	<i>V_{sp.des}</i>	<i>V_{sp.ads}</i>	<i>V_{sp.des}</i>	<i>D_{ads}</i>	<i>D_{des}</i>	<i>D_{ads}</i>	<i>D_{des}</i>
2	15	18	33	35	0.053	0.048	0.058	0.063	14	13	7	8
5	15	18	35	37	0.049	0.059	0.055	0.061	13	16	6	7
10	15	17	26	28	0.045	0.072	0.053	0.082	12	19	8	12

The largest specific surface area corresponds to sorbents which are heated at a rate of 2 (33–35 m²/g) and 5 deg/min with the subsequent steaming (35–37 m²/g). For the other studied samples, the specific surface area is about 15–28 m²/g. The specific surface area increases by ~ 2 after steam treatment.

The real volume and average pore size of the sorbents, due to the presence of hysteresis on the nitrogen adsorption-desorption isotherms, is recommended to be estimated by the values obtained from desorption curve. The reason is that desorption conditions (due to the lower pressure of the saturated vapor above the meniscus of the liquid in the pore) are closer to equilibrium than adsorption conditions [16]. Among samples without steaming, the largest pore volume corresponds to the samples which are heated at a rate of 5 and 10 deg/min (0.059 and 0.072 cm³/g respectively). Among the oil shale treated with live steam, a sample with a heating rate of 10 deg/min at the first stage has the largest pore volume (0.082 cm³/g). It can be seen that higher heating rate of oil shale, as well as its treatment with live steam, increases the total pore volume of the sorbent.

According to Table 1, the steam treatment of oil shale leads to a decrease in pore diameter of the sorbent by a factor of ~2. This is due to appearance of a large number of new small pores, which is associated with the removal of shale organic component. Presumably, the size and shape of existing pores increases in length, although the pores' diameter does not change. This assumption also explains the increase in total pore volume of oil shale after steam treatment. The heating rate of oil shale at the first stage affects the average pore diameter insignificantly, although when the oil shale is heated at a rate of 10 deg/min, there is a slight increase in the average pore size, the reason for which is explained above.

The general regularities of the influence of different processing regimes on the parameters of pores and surface area of oil shale are as follows: steam treatment increases the surface area of the samples, reduces the average pore size and increases the total pore volume significantly. At the same time, the heating rate of oil shale at the first stage of treatment has an insignificant effect on the values of pore size and surface area. The values of sorption and distribution coefficient for each radionuclide by all the studied samples of oil shale are presented in Table 2.

Table 2. Sorption and distribution coefficients of cesium, strontium and cobalt radionuclides on the samples of modified oil shale

Heating rate, deg/min	¹³⁷ Cs				⁸⁵ Sr				⁶⁰ Co			
	without steam treatment		steam treatment		without steam treatment		steam treatment		without steam treatment		steam treatment	
	S, %	$K_d \cdot 10^{-3}$, ml/g	S, %	$K_d \cdot 10^{-3}$, ml/g	S, %	$K_d \cdot 10^{-3}$, ml/g	S, %	$K_d \cdot 10^{-3}$, ml/g	S, %	$K_d \cdot 10^{-3}$, ml/g	S, %	$K_d \cdot 10^{-3}$, ml/g
2	76±2	3.2±0.3	82±1	4.7±0.4	69±1	2.8±0.2	79±1	3.7±0.2	73±2	3.7±0.5	88±1	7.2±0.8
5	91±1	10.4±0.5	82±1	4.5±0.2	72±1	2.6±0.1	75±1	3.0±0.1	94±1	15.6±3.4	94±2	16.6±4.8
10	81±1	4.5±0.3	80±1	4.2±0.3	66±1	2.0±0.1	69±1	2.4±0.1	74±1	3.0±0.3	81±2	4.3±0.4

All the sorbent samples studied in this work show high efficiency in sorption of ¹³⁷Cs, ⁸⁵Sr, and ⁶⁰Co from solutions simulating LRW: the values of sorption and distribution coefficient were 76–91 % and $(3.2–10.4) \cdot 10^3$ ml/g, 66–75 % and $(2.0–3.7) \cdot 10^3$ ml/g, 73–94 % and $(3.0–16.6) \cdot 10^3$ ml/g, respectively.

The most effective sorbent for complex purification of model LRW solution via sorption is modified oil shale obtained by heating rate of 5°C/min at the first stage and without steam treatment at the second stage. The values of the distribution coefficient for ¹³⁷Cs, ⁸⁵Sr, and ⁶⁰Co were $4.4 \cdot 10^3$, $3.0 \cdot 10^3$, $16.6 \cdot 10^3$ ml/g for this sorbent, respectively.

Although the increase is insignificant, it should be noted that, in general, the steam treatment of oil shale increases the efficiency of sorption of radionuclides on sorbents. Among all the samples of oil shale sorbents, the greatest increase in efficiency of radionuclide sorption is noticed for the sample with a heating rate of 2 deg/min. After the live steam treatment, the distribution coefficients of radionuclides on the sorbent increase as follows: by 1.5 times (from $3.2 \cdot 10^3$ to $4.7 \cdot 10^3$ ml/g) for ¹³⁷Cs, by 1.7 times (from $2.2 \cdot 10^3$ to $3.7 \cdot 10^3$ ml/g) for ⁸⁵Sr and by 2.7 times (from $2.6 \cdot 10^3$ to $7.1 \cdot 10^3$ ml/g) for ⁶⁰Co.

Obviously, an increase in the efficiency of sorption of radionuclides on steam-treated oil shale occurs due to an increase of the available surface area of the sorbent, as well as an increase of the total pore volume.

Conclusions. Modified oil shale is a promising sorbent for treatment of LRW containing ¹³⁷Cs, ⁸⁵Sr, and ⁶⁰Co. The distribution coefficients of these radionuclides on the indicated sorbents are $\sim 10^3–10^4$ ml/g and sorption values are above 66 %. Due to its low cost, chemical, thermal and radiation resistance, low rate of leaching of radionuclides from contaminated sorbents, as well as the possibility of disposal spent sorbents with minimal conditioning, oil shale is a very attractive material for LRW treatment.

Undoubtedly, understanding and testing the effects of the pore system contributes to a better control of the adsorption activity of complex systems, so that radionuclide adsorbents with improved designs could become accessible. The live steam treatment of oil shale increases its efficiency as a sorbent only slightly. To obtain the most effective sorbents for the sorption of ¹³⁷Cs, ⁸⁵Sr, and ⁶⁰Co from LRW, it is recommended to process oil shale with the method indicated in the work at a heating rate of 5 deg/min without or with subsequent steam treatment. Steaming intensifies the removal of the organic component of oil shale, which leads to the increase of available surface area of the sorbent, as well as total volume of its pores.

References

1. Ryabchikov B. E. *Liquid radioactive waste treatment*. Moscow, DeLi print Publ., 2008. 516 p. (in Russian).
2. Milyutin V. V., Nekrasova N. A., Firsova L. A., Kozlitsin E. A. Sorption technology in modern applied radiochemistry. *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy = Sorption and chromatographic processes*, 2016, vol. 16, no. 3, pp. 313–322 (in Russian).
3. IAEA-TCS-27. *Technological and organizational aspects of radioactive waste management. A series of training courses*. Vienna, IAEA, 2005. 221 p. (in Russian).
4. Klyuchnikov A. A., Pazuhin E. M., Shigera Yu. M., Shigera V. Yu. *Radioactive waste of nuclear power plants and methods for their management*. Chernobyl, Institute for NPP Safety Problems of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2005. 487 p. (in Russian).
5. Lishtvan I. I., Dudarchik V. M., Kraiko V. M. Solid fossil fuels of Belarus and features of their deep processing. *Doklady Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi = Reports of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2015, vol. 59, no. 3, pp. 97–101 (in Russian).
6. Peshchenko A. D., Mychko D. I. Oil shales of Belarus: resources and prospects for use. *Himiya: prablemy vykladannya [Chemistry: teaching issues]*, 2011, no. 8, pp. 3–13 (in Russian).
7. Kasar S., Kumar S., Kar A., Bajpai R.K., Kaushik C. P., Tomar B. S. Retention behavior of Cs(I), Sr(II), Tc(VII) and Np(V) on smectite-rich clay. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2014. vol. 300, no. 1, pp. 71–75. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-2943-2>
8. Lishtvan P. L., Falyushin P. L., Dudarchik V. M., Kraiko V. M. Qualitative parameters of oil shale. *Prirodopolzovanie = Nature management*, 2012. vol. 22, no. 1, pp. 219–226 (in Russian).
9. Gorkii Y. I., Lukyanova Z. K., Stelmah, G. P. Yaremenko, I. A. *Problems of the complex use of oil shale of the Belarusian SSR*. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1983. 104 p. (in Russian).
10. Koren'kova O. B., Radkevich A. V., Toropova V. V., Saskovec V. V., Shcheblecova A. N., Kuznecova T. F., Ivanec A. I. Sorption of radionuclides ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co, and ⁸⁵Sr from aqueous solutions with heat treated oil shale. *Radiohimiya = Radiochemistry*, 2021, vol. 63, no. 5, pp. 606–612. <https://doi.org/10.1134/s1066362221050088>
11. Myasoedova G. V., Nikashina V. A. Sorption materials for the extraction of radionuclides from aqueous media. *Rossiiskii Himicheskii Zhurnal = Russian Chemical Journal*, 2006, vol. 50, no 5, pp. 55–63 (in Russian).
12. Grushicheva E. A., Bogdanovich N. G., Emelyanov V. P., Petruhina G. N., Starkov O. V. Inorganic sorbents: sorption properties of natural silicates. *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy = Sorption and chromatographic processes*, 2006. vol. 6, no. 6, pp. 922–927 (in Russian).
13. Nishi Y., Inagaki M. Gas adsorption/desorption isotherm for pore structure characterization. *Materials Science and Engineering of Carbon*, 2016, pp. 227–247. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-805256-3.00011-8>
14. Subhabrata R., Gargi D. Adsorption. *Process Equipment and Plant Design*. Principles and Practices, 2020, pp. 351–384. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814885-3.00012-9>
15. Kutarov V. V., Tarasevich Yu. I., Aksenenko E. V., Ivanova Z. G. Adsorption hysteresis for the model of slit pores. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2011, vol. 85, no. 7, pp. 1222–1227. <https://doi.org/10.1134/s0036024411070193>
16. Vyacheslavov A. S., Pomerantseva E. A. *Measurement of surface area and porosity by the method of capillary condensation of nitrogen: methodological development*. Moscow, Moscow State University, 2006. 55 p. (in Russian).

Information about the authors

Zaruba-Venhlinskaya Katsiaryna E. – Researcher. Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus (PO Box 119, 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: venhlinskaya.e@gmail.com

Shubarava Tatsiana L. – Technician. Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus (PO Box 119, 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: stepanchuk.tania@yandex.ru

Radkevich Artsiom V. – Scientific Secretary, Researcher. Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus (PO Box 119, 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: artem-rav@yandex.by

Kouznetsova Tatyana F. – 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: tatyana.fk@gmail.com

Ivanets Andrei I. – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), 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: andreiiivanets@yandex.by

Информация об авторах

Зарубо-Венглинская Екатерина Эдуардовна – науч. сотрудник. Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси (а/я 119, 220109, Минск, Республика Беларусь). E-mail: venlinskaya.e@gmail.com

Шубарова Татьяна Леонидовна – техник. Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси (а/я 119, 220109, Минск, Республика Беларусь). E-mail: stepanchuk.tania@yandex.ru

Радкевич Артем Валерьянович – ученый секретарь, науч. сотрудник. Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси (а/я 119, 220109, Минск, Беларусь). E-mail: artem-rav@yandex.by

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

Иванец Андрей Иванович – член-корреспондент НАН Беларуси, д-р хим. наук, профессор, вед. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, Минск, Беларусь). E-mail: andreiiivanets@yandex.by

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ
TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК 678.021
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-56-66>

Поступила в редакцию 16.09.2022
Received 16.09.2022

**А. Н. Трофимов², И. Д. Симонов-Емельянов¹, С. И. Шалгунов², В. И. Соколов²,
К. И. Харламова¹, Е. Р. Дергунова¹, А. А. Пыхтин¹**

¹*МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), Москва, Россия*

²*АО «НПО Стеклопластик», Солнечногорск, Россия*

**ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛЫХ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР
И ПРОЕКТИРОВАНИЕ ЛЕГКИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И ДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРЫ**

Аннотация. В настоящее время для получения легких полимерных композиционных материалов (КМ) с высокими прочностными характеристиками в качестве наполнителей используют полые микросферы различной природы (стекло, кварц, полимер и т. д.). Исследовали упаковки полых стеклянных микросфер разных марок (производства АО «НПО Стеклопластик») различными методами, описана дисперсная структура с помощью модели обобщенных параметров, произведена классификация легких дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) по структурному принципу, рассчитаны обобщенные и приведенные параметры, спроектированы структуры, составы легких КМ на полимерных матрицах различной природы.

Ключевые слова: обобщенные и приведенные параметры, максимальное содержание наполнителя, полые стеклянные микросферы, кривые уплотнения, маслосъемность, олигомеросъемность, дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы

Для цитирования. Характеристики полых стеклянных микросфер и проектирование легких полимерных композиционных материалов различного состава и дисперсной структуры / А. Н. Трофимов [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2023. – Т. 59, № 1. – С. 56–66. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-56-66>

**A. N. Trofimov², I. D. Simonov-Emelyanov¹, S. I. Shalgunov², V. I. Sokolov², K. I. Kharlamova¹,
E. R. Dergunova¹, A. A. Pykhtin¹**

¹*MIREA – Russian Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies named after M. V. Lomonosov),
Moscow, Russia*

²*JSC «SIO Stekloplastik», Solnechnogorsk, Russia*

**CHARACTERISTICS OF HOLLOW GLASS MICROSPHERES AND DESIGN OF LIGHT POLYMER
COMPOSITE MATERIALS OF DIFFERENT COMPOSITION AND DISPERSED STRUCTURE**

Abstract. Currently, to obtain light polymer composite materials with high strength characteristics, hollow microspheres of various nature (glass, quartz, polymer, etc.) are used as fillers. Hollow glass microspheres of different grades (manufactured by JSC «SIO Stekloplastik») were studied by various methods, the disperse structure was described using the generalized parameters model, the light dispersion-filled polymer composite materials (DFPCM) were classified according to the structural principle, generalized and reduced parameters were calculated, and the structure, compositions of light CMs on polymer matrices of various nature were designed.

Keywords: generalized and reduced parameters, maximum filler content, hollow glass microspheres, compaction curves, oil absorption, oligomeric capacity, dispersion-filled polymer composite material

For citation. Trofimov A. N., Simonov-Emelyanov I. D., Shalgunov S. I., Sokolov V. I., Kharlamova K. I., Dergunova E. R., Pykhtin A. A. Characteristics of hollow glass microspheres and design of light polymer composite materials of different composition and dispersed structure. *Vestsi Natsyyanal'nei akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 1, pp. 56–66 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-56-66>

Введение. Легкие высокомолекулярные полимерные композиционные материалы получают при введении в полимерные матрицы полых сферических наполнителей разной природы (металл, керамика, полимер). Большой марочный ассортимент полых стеклянных микросфер (ПСМС) выпускает АО «НПО Стеклопластик», основные характеристики которых приведены в работах [1–5]. По своим характеристикам ПСМС превосходят зарубежные аналоги. Свойства полых стеклянных сфер, их плотность, прочность, модуль упругости в основном зависят от состава стекла, диаметра частиц, толщины оболочки и гранулометрии наполнителя.

Большое распространение полые микросферы получили при создании легких дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) на основе олигомеров различной природы. На основе эпоксидных олигомеров и полых стеклянных микросфер создан новый вид наполненных материалов «Синлей», которые по прочности, модулю упругости при сжатии, прочности и модулю упругости при сдвиге в 2–2,5 раза превосходят пенопласты при равной плотности (400 кг/м^3) [6]. Нашли также применение ДНПКМ с полыми стеклянными микросферами на основе термопластичных полимерных матриц [7, 8]. Однако представленные работы по исследованию свойств полимерных композиционных материалов с полыми сферическими наполнителями не позволяют на количественном уровне проектировать и описывать их структуры и составы, а также находить связь типа и параметров дисперсной структуры со свойствами. При введении дисперсного наполнителя в ДНПКМ нельзя ограничиваться только его содержанием, как делает большинство исследователей, необходимо учитывать форму, размер, упаковку и распределение частиц по размерам.

В работах по структурообразованию в дисперсных системах [9–11] показано, что создание ДНПКМ начинается с проектирования их дисперсной структуры с использованием обобщенной модели и классификации по типу структуры. В этом случае дисперсная система описывается в обобщенных и приведенных параметрах, которые включают рассмотрение основных параметров дисперсной фазы (форма, размер, упаковка, гранулометрия, содержание), создающую гетерогенность в ДНПКМ и полимерную матрицу ($\varphi_{\text{п}}$) в виде трех функциональных элементов структуры – обобщенные параметры Θ , B и M ($\varphi_{\text{п}} = \Theta + B + M$; $\varphi_{\text{п}} + \varphi_{\text{м}} = 1$ или $(\Theta + B + M) + \varphi_{\text{м}} = 1$).

В работе [12] предложена обобщенная модель структуры в обобщенных и приведенных параметрах и классификация ДНПКМ по структурному принципу (обобщенный параметр Θ , об. д.): разбавленные (РС), низконаполненные (ННС), средненаполненные (СНС-1 и СНС-2) и высоконаполненные (ВНС). Классификация ДНПКМ позволяет на количественном уровне по обобщенному параметру Θ (Θ , об. д. – доля полимерной матрицы для формирования прослоек между частицами в ДНПКМ) проектировать для конкретного наполнителя тип структуры и рассчитывать содержание дисперсной фазы ($\varphi_{\text{п}}$) при известной плотности упаковки ($k_{\text{уп}}$) и максимальном содержании дисперсной фазы (параметр $\varphi_{\text{м}}$).

Цель настоящей работы – исследование упаковки полых стеклянных микросфер разных марок (АО «НПО Стеклопластик») различными методами, описание дисперсной структуры с помощью обобщенной модели, классификация легких ДНПКМ по структурному принципу, расчет обобщенных и приведенных параметров и проектирование структуры, составов легких композиционных материалов на полимерных матрицах разной природы.

Материалы и методы исследования. В качестве объектов исследования использовали полые стеклянные микросферы (ПСМС) различных марок с разной плотностью, толщиной стенки, распределением частиц по размерам, которые выпускаются по ТУ 6-48-91-92 на АО «НПО Стеклопластик». В табл. 1 представлены данные по комплексу свойств ПСМС согласно номенклатуре АО «НПО Стеклопластик».

Для расчета обобщенных и приведенных параметров дисперсной структуры и классификации дисперсных систем необходимы данные по упаковке и максимальному содержанию дисперсного наполнителя в ДНПКМ (параметр $\varphi_{\text{м}}$) [10]. В технической документации на ПСМС эти характеристики отсутствуют, что не позволяет проводить расчеты и проектировать составы ДНПКМ с заданным типом структуры и свойствами. Теоретически для идеальных сферических частиц одного размера параметр $\varphi_{\text{м}}$ можно связать с коэффициентом упаковки в объеме ($k_{\text{уп}} \approx 0,637–0,68$) и типом решетки [12]. Учитывая распределение полых стеклянных микросфер по размерам,

Т а б л и ц а 1. Характеристики полых стеклянных микросфер
 T a b l e 1. Characteristics of hollow glass microspheres

Характеристики стеклянных полых микросфер	Стеклянные полые стеклосферы (марки)						
	МС-В-1л	МС-ВП-А9(1л)	МС-ВП-А9(2л)	МС-В-2л	МС-ВП-А9(3)	МС-ВП-А9(4)	МС-ВП-А9(5)
Истинная плотность, 10^3 кг/м ³ (ГОСТ 18 995.1-73)	0,2	0,233	0,244	0,25	0,287	0,3	0,42
Насыпная плотность, 10^3 кг/м ³ (ГОСТ 11 035.1-93)	0,13	0,13	0,15	0,12	0,17	0,22	0,23
Истинная плотность стеклянной оболочки микросфер, 10^3 кг/м ³	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Форма частиц	Сфери-ческая	Сфери-ческая	Сфери-ческая	Сфери-ческая	Сфери-ческая	Сфери-ческая	Сфери-ческая
Коэффициент формы частиц, k_e	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Средний диаметр частиц, мкм	50	50	50	50	45	40	40
Параметр φ_m , об. д. по кривой уплотнения	0,63	0,6	0,62	0,62	0,62	0,63	0,62
Прочность полых микросфер (10 % уровень разрушения), не менее, МПа ГОСТ Р 57 963-2017	–	2,943	4,903	–	7,845	11,278	14,71
Содержание влаги, не более, % (ГОСТ Р 57 964-2017)	–	0,5	0,3	–	0,3	0,3	0,3

их плотность, толщину стенки, состояние поверхности частиц и т.д., параметр φ_m для реальных дисперсных наполнителей можно определить с большой достоверностью экспериментально по известным методикам: по насыпной плотности, кривой уплотнения, пористости ДНПКМ (метод трех концентраций), а также маслосемкости и олигомероемкости [13, 14].

В работах [1–5] приведены данные о размерах, а также кривые распределения полых стеклянных микросфер по размерам для всех марок, выпускаемых в АО «НПО Стеклопластик». Для частиц наполнителя с шарообразной формой с диаметром частиц более ~ 50 мкм, которые практически не агломерируют, параметр φ_m достаточно просто определить по данным насыпной и истинной плотности ($\rho_{\text{нас}}$) с использованием ГОСТ 11035.1-93:

$$\varphi_m = \rho_{\text{нас}} / \rho_{\text{ист}}, \quad (1)$$

где $\rho_{\text{ист}}$ – истинная плотность наполнителя.

Однако следует отметить, что легкие полые стеклянные сферы в определенной степени склонны к агломерации и это необходимо учитывать при нахождении параметра φ_m по данным насыпной плотности. Значение параметра φ_m ПСМС разных марок можно оценить по их уплотнению под давлением в области разрушения арочных структур и начала разрушения оболочек [15]. По кривым уплотнения можно определить максимальную упаковку (φ_m) частиц ПСМС и значение критического давления ($P_{\text{кр}}$), при котором они начинают разрушаться. На рис. 1 и 2 приведены кривые уплотнения ПСМС с разной плотностью под давлением.

Значение параметра φ_m для ПСМС разных марок фиксируется при критическом давлении $P_{\text{кр}}$ (табл. 2). Для всех марок ПСМС (с разной плотностью) характерна линейная зависимость изменения кажущейся плотности и упаковки частиц от давления. На кривой уплотнения ПСМС под давлением четко проявляется перегиб по давлению ($P_{\text{кр}}$), при котором полые стеклянные микросферы начинают разрушаться. С повышением значения истинной плотности ПСМС $P_{\text{кр}}$ линейно возрастает (рис. 2, *b*).

В табл. 2 приведены характеристики полых стеклянных микросфер разных марок и плотности, полученные по данным их уплотнения под давлением.

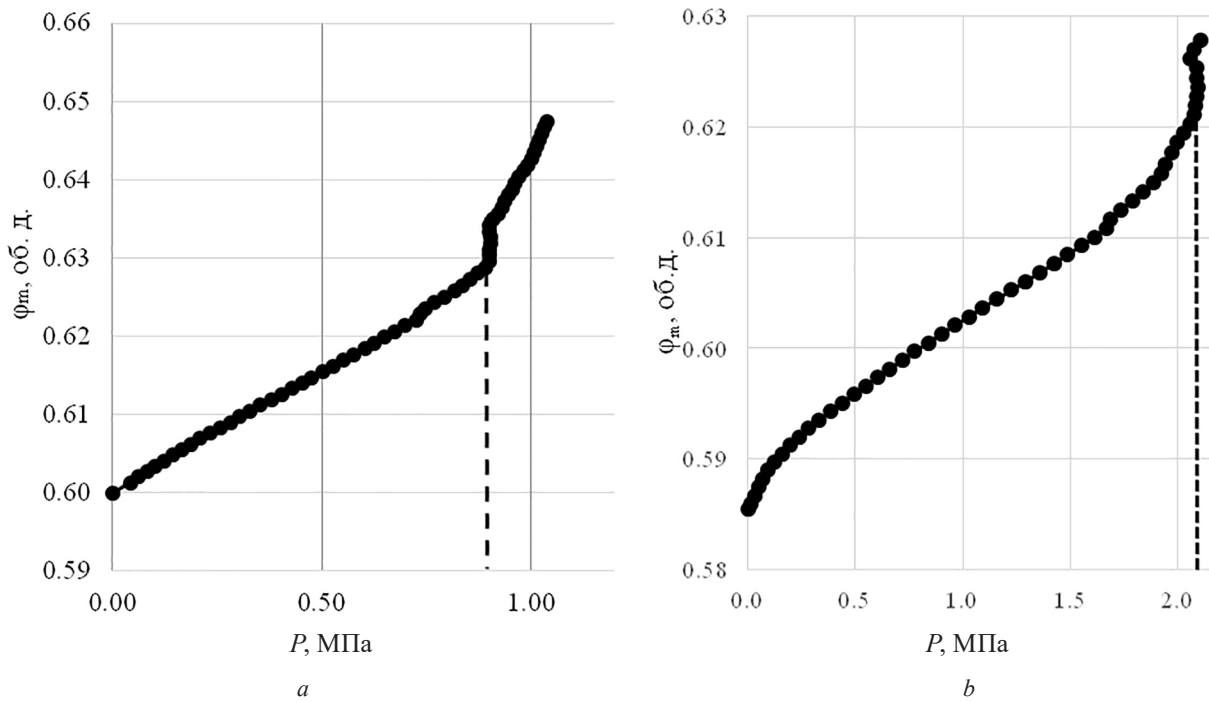


Рис. 1. Кривые уплотнения полых стеклянных микросфер марки MS-B-11 с плотностью 0,215 г/см³ (a) и марки MS-ВП-А9 с плотностью 0,287 г/см³ (b)

Fig. 1. Compaction curves of hollow glass microspheres of grade MS-B-11 with a density of 0.215 g/cm³ (a) and grade MS-ВП-А9 with a density of 0.287 g/cm³ (b)

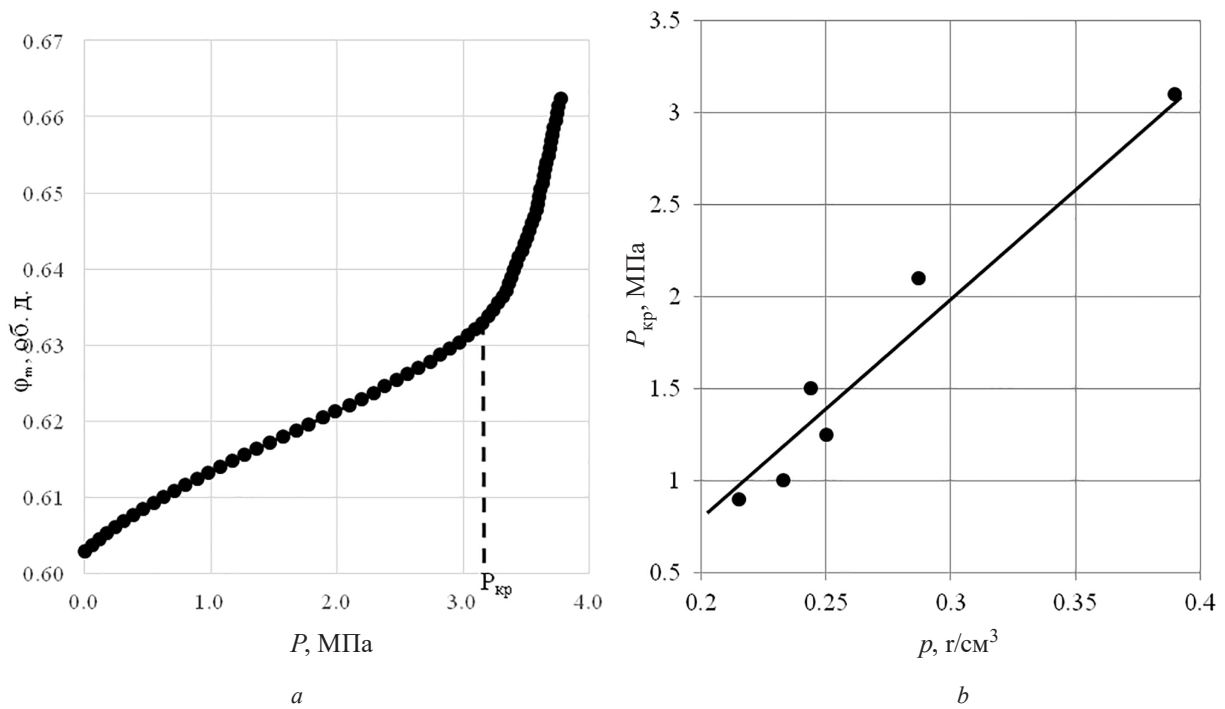


Рис. 2. Кривая уплотнения полых стеклянных микросфер марки MS-VL-A9 с плотностью 0,39 г/см³ (a) и зависимость $P_{кр}$ от плотности полых стеклянных микросфер (b)

Fig. 2. Compaction curve of hollow glass microspheres of MS-VL-A9 grade with a density of 0.39 g/cm³ (a) and the dependence of P_{cr} on the density of hollow glass microspheres (b)

Т а б л и ц а 2. Характеристики полых стеклянных микросфер разных марок по данным уплотнения под давлением

T a b l e 2. Characteristics of hollow glass microspheres of different grades according to pressure sealing data

Марка ПСМС	Средний размер частиц ПСМС, мкм	Истинная плотность ПСМС, г/см ³	Плотность ПСМС до уплотнения, г/см ³	Параметр φ_m , об. д.	Давление критическое, МПа
МС-В-1л	50	0,215	0,60	0,63	0,90
МС-ВП-А9 1л	50	0,233	0,57	0,60	1,0
МС-ВП-А9 2л	50	0,244	0,60	0,62	1,5
МС-В-2л	50	0,25	0,61	0,62	1,6
МС-ВП-А9 (3 группа)	45	0,287	0,60	0,62	2,1
МС-ВП-А9 (4 группа)	40	0,3	0,57	0,63	3,2
МС-ВП-А9 (5 группа)	40	0,36	0,58	0,63	2,15
Среднее значение				0,62	

В расчетах при проектировании составов ДНПКМ можно принять для полых стеклянных микросфер всех марок параметр $\varphi_m \approx 0,62$ об. д. (от 0,60 до 0,63 об. д.) и все исследуемые частицы ПСМС можно отнести к разряду крупных частиц. При получении лаков и красок для определения параметров порошковых наполнителей [13] предложена новая методика определения максимального содержания дисперсного наполнителя φ_m по маслосемкости. В отличие от ГОСТ 21119.8–75 в качестве критерия по маслосемкости рекомендовано использовать минимальный объем льняного масла необходимый и достаточный для формирования монолитного шара из дисперсных частиц наполнителя.

Для создания ДНПКМ с ПСМС в качестве компонента связующего часто используются жидкие низковязкие олигомеры, которые были предложены для замены льняного масла при определении маслосемкости и параметра φ_m [16]. Замена льняного масла на жидкий низковязкий олигомер (олигомеросемкость) позволил приблизить формируемую дисперсную систему к реальным условиям получения ДНПКМ и таким образом повысить надежность результатов [13].

По данным олигомеросемкости (Y) можно рассчитать значение параметра φ_m для дисперсных наполнителей (ПСМС):

$$\text{в объемных долях} - \varphi_m = \frac{100\rho_{\text{ол}}}{Y\rho_{\text{н}} + 100\rho_{\text{ол}}} [\text{об. д.}], \quad (2)$$

$$\text{в массовых долях} - \varphi_m = \frac{100}{Y + 100} [\text{мас. д.}]. \quad (3)$$

Аналогично рассчитаны значения параметра φ_m по маслосемкости (X) для исследуемых ПСМС разных марок. Метод определения параметра φ_m для ПСМС по пористости ДНПКМ при трех концентрациях, который используется в основном при создании композиционных материалов на термопластичной матрице, в данной работе не использовали, так как возможно разрушение полых частиц в процессе смешения. В табл. 3 представлены сводные данные по значениям параметра φ_m для ПСМС с разной плотностью, определенные по четырем разными методикам.

Анализ данных табл. 3 показал, что для крупных полых стеклянных сфер с диаметром более 50 мкм, для определения значения параметра φ_m можно использовать методику по насыпной плотности и уплотнение под давлением. Надежные результаты удается получать для частиц разных размеров, включая и наночастицы, методами масло- и олигомеросемкости, которые не требуют больших материальных и временных затрат.

Таким образом, по предлагаемым методикам можно получать надежные данные по значению максимального содержания (параметр φ_m) для ПСМС разных марок в ДНПКМ с минимальными затратами времени и ресурсов методами, которые практически доступны на любом промышленном предприятии. Следует отметить, что значение параметра φ_m , полученное в результате эксперимента для реального наполнителя учитывает форму, размер, упаковку, состояние поверхности частиц, распределение частиц по размерам и их максимальное содержание в монолитных ДНПКМ.

Т а б л и ц а 3. Значения параметра φ_m для ПСМС разных марокT a b l e 3. Values of φ_m for different grades of HGMS

Марка ПСМС	Средний диаметр, мкм	Плотность, г/см ³		Значения параметра φ_m , об. д. для полых стеклянных микросфер разных марок, полученные по различным методикам			
		$\rho_{\text{ист}}$	$\rho_{\text{нас}}$	по кривой уплотнения	по маслоемкости	по олигомероемкости	среднее значение φ_m , об. д.
МС-В-1л	50	0,215	0,13	0,63	0,63	0,63	0,63
МС-ВП-А9 1л*	50	0,233	0,13	0,60	0,60	0,58	0,59
МС-ВП-А9 2л*	50	0,244	0,15	0,62	0,63	0,63	0,63
МС-В 2л	50	0,25	0,15	0,62	0,62	0,60	0,61
МС-ВП-А9(3)*	45	0,287	0,17	0,62	0,60	0,60	0,61
МС-ВП-А9 4 группа *	40	0,3	0,22	0,63	0,63	0,64	0,63
МС-ВП-А9 5 группа*	40	0,36	0,20	0,63	0,62	0,62	0,62
Среднее значение параметра φ_m , об. д.				0,62	0,62	0,61	0,62

П р и м е ч а н и е. *Микросферы аппретированы γ -аминопропилтриэтоксиланом.

Проектирование составов легких ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС) с использованием экспериментальных данных по параметру φ_m приводится ниже.

По значению параметра φ_m для ПСМС можно рассчитать обобщенные (Θ , V и M) и приведенные ($a_{\text{ср}}/d$, Θ/V и $\Theta/S_{\text{н}}$) параметры дисперсной структуры ДНПКМ, провести их классификацию и связать свойства материала с типом и обобщенными, и приведенными параметрами структуры [9–12]. По известной формуле можно рассчитать обобщенный параметр Θ для ДНПКМ с полыми стеклянными микросферами:

$$\Theta = (\varphi_m - \varphi_{\text{н}}) / \varphi_m, \text{ об. д.} \quad (4)$$

Задавая содержание ПСМС в интервале от $\varphi_{\text{н, мин}}$ до φ_m , можно провести классификацию всех ДНПКМ с ПСМС (на любых матрицах – полимерных, металлических, керамических и т.д.) по структурному принципу:

разбавленные системы (РС)	$1,0 > \Theta < 0,90$, об. д.
низконаполненные системы (ННС)	$0,90 > \Theta < 0,75$, об. д.
средненаполненные системы (СНС)	$0,75 > \Theta < 0,20$, об. д.
СНС-1 (до предела текучести)	$0,75 > \Theta < 0,45$, об. д.
СНС-2 (с пределом текучести)	$0,45 > \Theta < 0,20$, об. д.
высоконаполненные системы (ВНС)	$0,20 > \Theta < 0,0$ об. д.
сверхвысоконаполненные системы (СВНС)	$\varphi_{\text{н}} > \varphi_m$.

Проектирование и расчет состава ДНПКМ с заданным типом структуры проводили по формуле

$$\varphi_{\text{н}} = (1 - \Theta) \varphi_m, \text{ об. д.} \quad (5)$$

На рис. 3 приведена зависимость содержания ПСМС в ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры от обобщенного параметра Θ при условии, что параметр φ_m для всех марок ПСМС принимается равным среднему значению $\sim 0,62$ об. д.

В табл. 4 приведены расчетные данные практически для всех возможных составов ДНПКМ с заданным типом дисперсной структуры и использованием полых стеклянных микросфер разной плотности. Причем параметр φ_m для полых стеклянных микросфер выбран в большом интервале значений от 0,50 (встречается на практике) до 0,64 и 0,74 об. д., что соответствует теоретической кубической и гексагональной упаковке шарообразных частиц соответственно и охватывает весь класс данных композиционных материалов.

Для ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС), зная плотность полимерной матрицы ($\rho_{\text{п}}$) и ПСМС ($\rho_{\text{н}}$), а также содержание ($\varphi_{\text{н}}$) наполнителя (табл. 4),

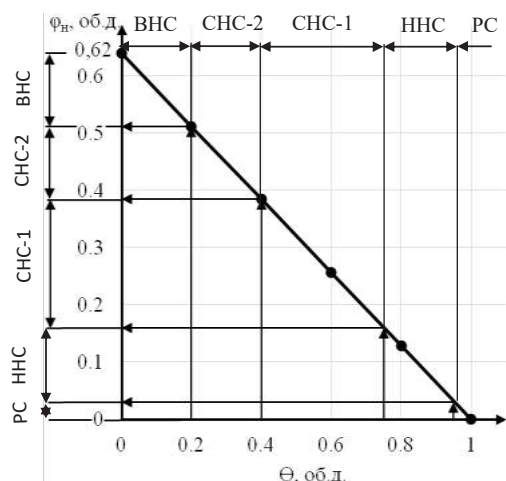


Рис. 3. Зависимость содержания ПСМС (φ_n) в ДНПКМ с разными типами дисперсной структуры от обобщенного параметра Θ для крупных частиц с $d = 50$ мкм и $\varphi_m \approx 0,62$ об. д.
 Fig. 3. Dependence of the HGMS content (φ_n) in DFPCM with different types of disperse structure on the generalized parameter Θ for large particles with $d = 50$ μm and $\varphi_m \approx 0.62$ volume ratio.

можно рассчитать значение плотности полимерных композитов для всех проектируемых составов и структур по известному уравнению: $\rho_{\text{км}} = \varphi_n \rho_n + (1 - \varphi_n) \rho_p$.

Минимальное значение плотности для легких ДНПКМ с ПСМС достигается при максимальном содержании наполнителя (параметр φ_m) для высоконаполненного типа дисперсной структуры (ВНС).

Для технологов и конструкторов инновационных полимерных композиционных материалов на примере композитов с полыми стеклянными микросферами представлена общая логистическая схема создания ДНПКМ с разными типами дисперсной структуры (проектирование составов) (рис. 4). Необходимо отметить, что при создании ДНПКМ с полыми стеклянными микросферами может происходить разрушение их оболочки в технологических процессах смешения на различном технологическом оборудовании. Это приводит к увеличению плотности ДНПКМ и образованию различных дефектов, снижающих физико-механические и другие характеристики. Одним из возможных путей решения данной проблемы может служить использование коротких стеклянных волокон, способных повысить прочностные характеристики полимерной матрицы

[10]. Оптимизация типа структур ДНПКМ с ПСМС и составов с технологической точки зрения требует дальнейших исследований.

Т а б л и ц а 4. Тип структуры и содержание ПСМС в ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры и упаковки частиц (φ_m , об. д.)

T a b l e 4. Structure type and HGMS content in DFPCM with different types of disperse structure and particle packing (φ_m , vol. ratio)

Тип структуры ДНПКМ	Обобщенный параметр Θ , об. д.	Содержание ПСМС (φ_n , об. д.) с разным значением параметра φ_m , об. д.						
		0,52	0,55	0,60	0,62	0,64	0,68	0,74
PC	0,99–0,90	0,005–0,052	0,0055–0,055	0,006–0,06	0,006–0,062	0,0064–0,064	0,0068–0,068	0,007–0,074
HHC	0,90–0,75	0,05–0,125	0,055–0,137	0,06–0,15	0,062–0,155	0,064–0,16	0,068–0,17	0,074–0,185
CHC-1	0,75–0,45	0,125–0,275	0,137–0,302	0,15–0,33	0,155–0,34	0,16–0,35	0,17–0,375	0,185–0,41
CHC-2	0,45–0,20	0,275–0,40	0,302–0,44	0,33–0,48	0,34–0,496	0,35–0,51	0,375–0,544	0,41–0,59
VHC	0,20–0,0	0,40–0,52	0,44–0,55	0,48–0,60	0,496–0,62	0,51–0,64	0,544–0,68	0,59–0,74

П р и м е ч а н и е. Расчеты выполнены для ПСМС с разным значением параметра φ_m .

Алгоритм проектирования составов легких ДНПКМ с ПСМС и разными типами структур

1. Обосновать выбор полимерной матрицы для создания ДНПКМ и исследовать необходимый и достаточный комплекс технологических и эксплуатационных характеристик.
2. Обосновать выбор дисперсного наполнителя и определить основные характеристики ПСМС (средний диаметр частиц, кривая распределения частиц по размерам, плотность оболочки, плотность сфер, насыпную и истинную плотность).
3. Определить значение плотности упаковки ($k_{уп}$) и максимального содержания ПСМС в ДНПКМ (параметр φ_m) по предлагаемым методикам.
4. Рассчитать обобщенные (Θ , B , M) и приведенные (a_{cp}/d , Θ/B , Θ/S_n) параметры структуры ДНПКМ с ПСМС и разными типами дисперсной структуры (PC, HHC, CHC-1, CHC-2 и VHC) по известным формулам [11].

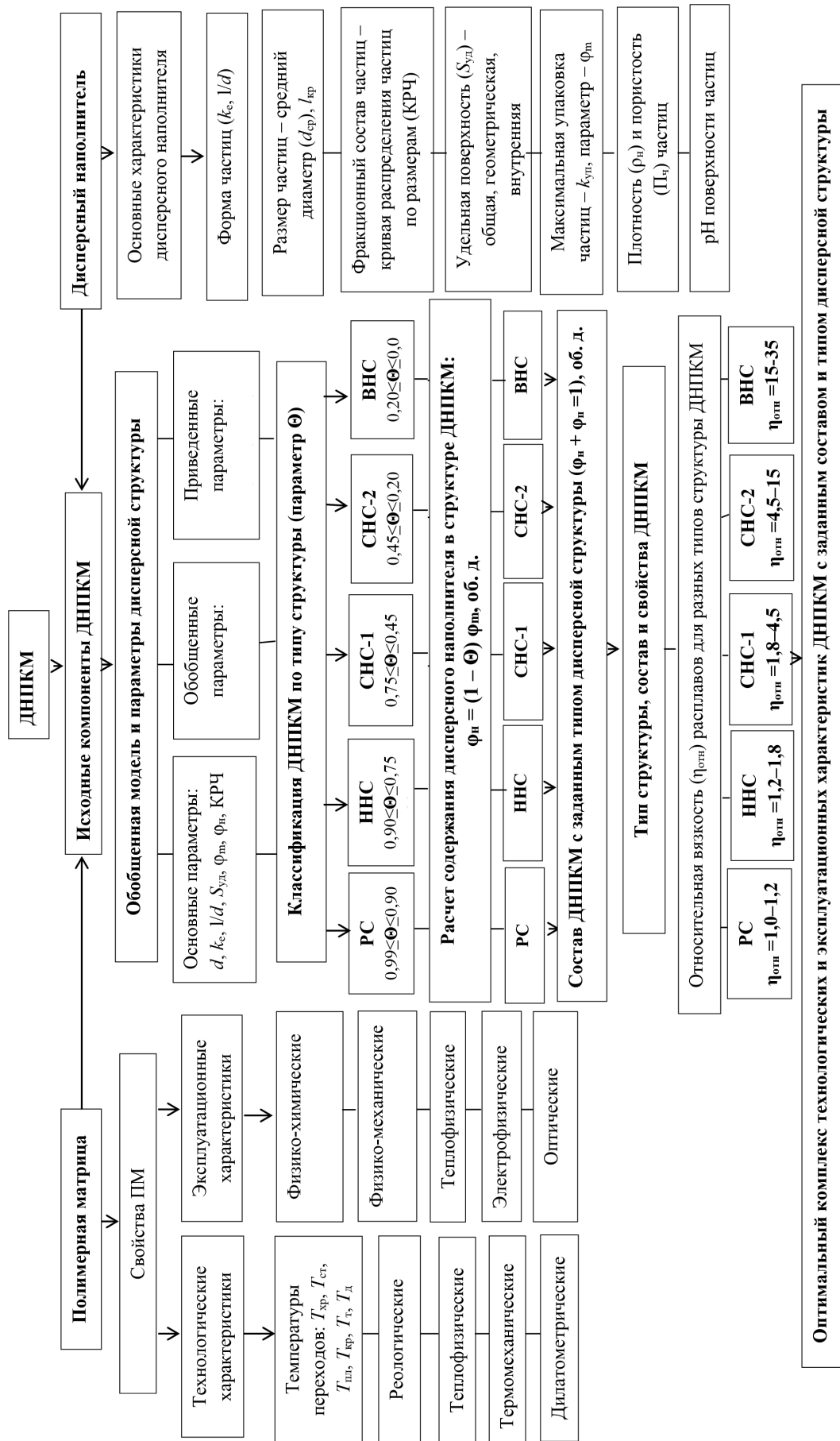


Рис. 4. Схема создания ДНПКМ с разными типами дисперсной структуры
 Fig. 4. Scheme for creating DFPCM with different types of disperse structure

5. Провести классификацию ДНПКМ с полыми стеклянными микросферами, определить параметры для разных типов дисперсной структуры (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС) на основе практически любой полимерной матрицы [11].

6. Рассчитать содержание (φ_n , об. д.) ПСМС разных марок в ДНПКМ для каждого типа дисперсной структуры (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС) по формуле

$$\varphi_n = (1 - \Theta) \varphi_m. \quad (5)$$

7. Определить состав ДНПКМ с ПСМС (φ_n и φ_p) для каждого типа структуры (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС) как: $\varphi_n + \varphi_p = 1,0$ об. д.

8. Рассчитать навески для разных составов ДНПКМ в массовых единицах, согласно формуле

$$\varphi_{\text{мас. н}} = \varphi_{\text{об. н}} / [\varphi_{\text{об. н}} (1 - \rho_p / \rho_n) + \rho_p / \rho_n], \text{ мас. д. или мас.}\%. \quad (6)$$

В работах [9–13] показано, что тип дисперсной структуры и ее параметры определяют комплекс технологических и эксплуатационных свойств ДНПКМ.

Заключение. Впервые для полых стеклянных микросфер с использованием нескольких методик определено значение их максимального содержания в ДНПКМ (параметр φ_m), что позволяет рассчитать обобщенные и приведенные параметры структуры, провести классификацию по структурному принципу (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС) и рассчитывать составы легких композитов с заданной плотностью и другими свойствами. Рассчитаны практически все возможные составы ДНПКМ с ПСМС и разным типом дисперсной структуры (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС).

Впервые приведена полная схема создания ДНПКМ на любой матрице (полимер, металл, керамика) с заданным типом дисперсной структуры и свойствами. Представлен алгоритм проектирования составов легких ДНПКМ с ПСМС и разными типами структур и свойствами.

Список использованных источников

1. Численное моделирование упругого поведения синтактовых композитов на основе полых стеклянных микросфер при растяжении / А. В. Байков [и др.] // Проблемы прочности и пластичности. – 2021. – № 1. – С. 22–34. <https://doi.org/10.32326/1814-9146-2021-83-1-22-34>
2. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. часть 1. О размерах промышленных полых стеклянных микросфер / А. Н. Трофимов [и др.] // Пластические массы. – 2020. – № 11–12. – С. 15–19. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-11-12-15-19>
3. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. часть 2. о взаимосвязи геометрии полых стеклянных микросфер и их потребительских свойств / Л. В. Плешков [и др.] // Пластические массы. – 2021. – № 1–2. – С. 33–37. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-1-2-33-37>
4. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Ч. 3. О толщине стенок промышленных полых стеклянных микросфер / А. Я. Горенберг [и др.] // Пластические массы. – 2021. – № 3–4. – С. 32–36. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-3-4-32-36>
5. Трофимов, А. Н. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Ч. 4. О кинетике разрушения полых стеклянных микросфер под действием гидростатического давления и методах повышения их прочности / А. Н. Трофимов, Л. В. Плешков, А. В. Байков // Пластические массы. – 2021. – № 5–6. – С. 44–46. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-5-6-44-46>
6. Trofimov, A. N. Hollow glass microspheres for high strength composite cores / A. N. Trofimov, L. V. Pleshkov, Back Haslen // Reinforced Plastics. – 2006. – Vol. 50, Iss. 7. – P. 44–50. [https://doi.org/10.1016/s0034-3617\(06\)71074-8](https://doi.org/10.1016/s0034-3617(06)71074-8)
7. Фам, К. З. Реологические свойства расплавов дисперсно-наполненных композиционных материалов на основе полиэтилена, содержащего стеклянные микрошарики / К. З. Фам, П. В. Суриков // Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ: материалы конф. «ПОЛИМЕРЫ-2020», Москва, 9–13 ноября 2020 г. – М., 2020. – С. 136.
8. Лопасть воздушного винта летательного аппарата и способ ее изготовления : Пат. № RU 2749051 C1 (2021) / А. Н. Галиев, Д. Н. Махотин, В. Н. Мымрин, А. В. Козловский ; опубл.: 19.08.2020.
9. Симонов-Емельянов, И. Д. Структура и расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов в массовых и объемных единицах / И. Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. – 2019. – № 5–6. – С. 9–10. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2019-5-6-9-10>
10. Структура, составы и получение литьевых композиционных материалов на основе стеклонанополненного полисульфона / А. Б. Баранов [и др.] // Тонкие химические технологии. – 2019. – Т. 14, № 4. – С. 39–44. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-4-39-44>
11. Симонов-Емельянов, И. Д. Расчет составов наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур / И. Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. – 2020. – № 1–2. – С. 4–7. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-1-2-4-7>

12. Симонов-Емельянов, И. Д. Размер частиц наполнителя, упаковка и составы наполненных полимерных композитов с разным типом структуры и свойствами / И. Д. Симонов-Емельянов, К. И. Харламова // Теоретические основы химической технологии. – 2020. – Т. 54, № 6. – С. 768–774. <https://doi.org/10.31857/S0040357120060214>
13. Симонов-Емельянов, И. Д. Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств / И. Д. Симонов-Емельянов // Конструкции из композиционных материалов. – 2019. – № 3. – С. 37–46.
14. Симонов-Емельянов, И. Д. Маслосмкость дисперсных порошков и определение максимального содержания наполнителей в полимерных композиционных материалах / И. Д. Симонов-Емельянов, К. И. Харламова, Е. Р. Дергунова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2022. – № 3. – С. 18–24.
15. Харламова, К. И. Олигомеросмкость дисперсных наполнителей и расчет их максимального содержания в полимерных композиционных материалах / К. И. Харламова, Е. Р. Дергунова, И. Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. – 2022. – № 3–4. – С. 21–24. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2022-3-4-21-24>
16. Симонов-Емельянов, И. Д. Кривая уплотнения порошкообразных наполнителей и расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композитов с разной структурой и свойствами / И. Д. Симонов-Емельянов, А. А. Пыхтин // Материаловедение. – 2020. – № 6. – С. 37–44.

References

1. Baykov A. V., Turusov R. A., Trofimov A. N., Pleshkov L. V. Numerical simulation of the elastic behavior of syn-cycle composites based on hollow glass microspheres under tension. *Problemy prochnosti i plastichnosti = Problems of strength and plasticity*, 2021, no. 1, pp. 22–34 (in Russian). <https://doi.org/10.32326/1814-9146-2021-83-1-22-34>
2. Trofimov A. N., Pleshkov L. V., Baykov A. V., Stogova I. V. Morphology and properties of hollow glass microspheres. Part 1. On the dimensions of industrial hollow glass microspheres. *Plasticheskie massy*, 2020, iss. 11–12, pp. 15–19 (in Russian). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-11-12-15-19>
3. Pleshkov L. V., Trofimov A. N., Baykov A. V., Smirnov A. A. Morphology and properties of hollow glass microspheres. Part 2. On the relationship between the geometry of hollow glass microspheres and their consumer properties. *Plasticheskie massy*, 2021, iss. 1–2, pp. 33–37 (in Russian). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-1-2-33-37>
4. Gorenberg A. Ya., Trofimov A. N., Ivanova-Mumzchieva V. G., Pleshkov L. V., Baikov A. V. Morphology and properties of hollow glass microspheres. Part 3. On the wall thickness of industrial hollow glass microspheres. *Plasticheskie massy*, 2021, no. 3–4, pp. 32–36 (in Russian). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-3-4-32-36>
5. Trofimov A. N., Pleshkov L. V., Baykov A. V. Morphology and properties of hollow glass microspheres. Part 4. On the kinetics of the destruction of hollow glass microspheres under the action of hydrostatic pressure and methods for increasing their strength. *Plasticheskie massy*, 2021, no. 5–6, pp. 44–46. (in Russian). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-5-6-44-46>
6. Trofimov A. N., Pleshkov L. V., Back H. Hollow glass microspheres for high strength composite cores. *Reinforced Plastics*, 2006, vol. 50, iss. 7, pp. 44–50. [https://doi.org/10.1016/s0034-3617\(06\)71074-8](https://doi.org/10.1016/s0034-3617(06)71074-8)
7. Fam K. Z., Surikov P. V. Rheological properties of melts of particulate-filled composite materials based on polyethylene containing glass microballoons. *Polimery v strategii nauchno-tehnicheskogo razvitiya RF: materialy konf. «POLIMERY-2020», Moskva, 9–13 noyabrya 2020 g.* [Polymers in the strategy of scientific and technological development of the Russian Federation. Proceedings of the conference “POLYMERS-2020”, Moscow, November 9-13, 2020]. Moscow, 2020, pp. 136 (in Russian).
8. Galiev A. N., Makhotin D. N., Mymrin V. N., Kozlovsky A. V. *The blade of the aircraft propeller and the method of its manufacture*. Patent RU 2749051 C1 (2021). Publ. date 19.08.2020 (in Russian).
9. Simonov-Emelyanov I. D. Structure and calculation of filler content of particulate-filled polymer composites in mass and volume units. *Plasticheskie massy*, 2019, no. 5–6, pp. 9–10 (in Russian). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2019-5-6-9-10>
10. Baranov A. B., Andreeva T. I., Simonov-Emelyanov I. D., Peksimov O. E. The structure, compositions and preparation of injection-molded composite materials based on glass-filled polysulfone. *Tonkie Khimicheskie Tekhnologii = Fine Chemical Technologies*, 2019, vol. 14, no. 4, pp. 39–44 (in Russian). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-4-39-44>
11. Simonov-Emelyanov I. D. Calculation of compositions of dispersed-filled polymer composites with different structures and properties. *Plasticheskie massy*, 2020, no. 1–2, pp. 4–7 (in Russian). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-1-2-4-7>
12. Simonov-Emelyanov I. D., Kharlamova K. I. Filler particle size, packaging and compositions of filled polymer composites with different structure types and properties. *Theoretical foundations of chemical engineering*, 2020, vol. 54, no. 6, pp. 1290–1296. <https://doi.org/10.1134/s0040579520060214>
13. Simonov-Emelyanov I. D. Parameters of lattices and structure of particle-filled polymer composites with adjustable complex of properties. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov = Composite materials constructions*, 2019, no. 3, pp. 37–46 (in Russian).
14. Simonov-Emelyanov I. D., Kharlamova K. I., Dergunova E. R. Oil absorption of dispersed fillers and determination of the maximum filler fraction in polymer composite materials. *Polymer Science, Series D*, 2022, vol. 15, no. 4, pp. 503–508. <https://doi.org/10.1134/s1995421222040256>
15. Kharlamova K. I., Dergunova E. R., Simonov-Emelyanov I. D. Oligomer absorption and calculation of the maximum content of dispersed particles in dispersed filled polymer composites. *Plasticheskie massy*, 2022, no. 3–4, pp. 21–24 (in Russian). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2022-3-4-21-24>
16. Simonov-Emelyanov I. D., Pykhtin A. A. C Compaction Curve of Powdered Fillers and Calculation of Composition of Dispersion-Filled Polymer Composites with Various Structure and Properties. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2021, vol. 12, no. 1, pp. 151–158. <https://doi.org/10.1134/s2075113321010391>

Информация об авторах

Трофимов Александр Николаевич – д-р техн. наук, ген. директор АО «НПО Стеклопластик» (п. г. т. Андреевка, 3А, 141551, Солнечногорский р-н, Московская обл., Российская Федерация). E-mail: a.trofimov@npostek.ru

Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич – д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой. МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), (пр. Вернадского, 86, 119571, Москва, Российская Федерация). E-mail: igor.simonov1412@gmail.com

Шалгунов Сергей Иосифович – канд. хим. наук, доцент, директор НИИ стеклопластика и стекловолокна (п. г. т. Андреевка, 29, 141551, Солнечногорский р-н, Московская обл., Российская Федерация). E-mail: shsi@aha.ru

Соколов Владимир Иванович – д-р техн. наук, начальник отдела НИИ стеклопластика и стекловолокна (п. г. т. Андреевка, 29, 141551, Солнечногорский р-н, Московская обл., Российская Федерация). E-mail: vniispv@npostek.ru

Харламова Ксения Ивановна – ассистент кафедры. МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), (пр. Вернадского, 86, 119571, Москва, Российская Федерация). E-mail: kharlamki@gmail.com

Дергунова Екатерина Романовна – студентка. МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), (пр. Вернадского, 86, 119571, Москва, Российская Федерация). E-mail: dergunova.kat2017@yandex.ru

Пыхтин Александр Алексеевич – канд. техн. наук, доцент. МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), (пр. Вернадского, 86, 119571, Москва, Российская Федерация). E-mail: nanocntpolimer@gmail.com

Information about the authors

Trofimov Alexander N. – D. Sc. (Engineering), General Director of JSC NPO Steклоplastik (settlement Andreevka, 3A, 141551, Solnechnogorsk, Moscow region, Russian Federation). E-mail: a.trofimov@npostek.ru

Simonov-Emelyanov Igor D. – D. Sc. (Engineering), Professor, Head of the Department. MIREA – Russian Technological University (Vernadski Ave., 86, 119571, Moscow, Russian Federation). E-mail: igor.simonov1412@gmail.com

Shalgunov Sergey I. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Director of the Research Institute for Fiberglass plastic and Fiberglass (settlement Andreevka, 3A, 141551, Solnechnogorsk, Moscow region, Russian Federation). E-mail: shsi@aha.ru

Sokolov Vladimir I. – D. Sc. (Engineering), Head of Department of the Research Institute for Fiberglass plastic and Fiberglass (settlement Andreevka, 3A, 141551, Solnechnogorsk, Moscow region, Russian Federation). E-mail: vniispv@npostek.ru

Kharlamova Xenia I. – Assistant of the Department. MIREA – Russian Technological University (Vernadski Ave., 86, 119571, Moscow, Russian Federation). E-mail: kharlamki@gmail.com

Dergunova Ekaterina R. – Student of the Department. MIREA – Russian Technological University (Vernadski Ave., 86, 119571, Moscow, Russian Federation). E-mail: dergunova.kat2017@yandex.ru

Pykhtin Alexander A. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor. MIREA – Russian Technological University (Vernadski Ave., 86, 119571, Moscow, Russian Federation). E-mail: nanocntpolimer@gmail.com

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 676.22.017
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-4-67-77>

Поступила в редакцию 06.06.2022
Received 06.06.2022

**Х. А. Бабаханова¹, А. А. Садриддинов¹, Д. И. Абдирахманова¹,
И. И. Исмаилов², М. А. Бабаханова³**

¹Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности, Ташкент, Узбекистан

²Наманганский инженерно-строительный институт, Наманган, Узбекистан

³Ташкентский государственный технический университет ГУП «Фан ва тараккиет»,
Ташкент, Узбекистан

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ И УПРОЧНЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ

Аннотация. Исследовано влияние проклеивающего вещества и наполнителя на физико-механические и поверхностные свойства бумаги из целлюлозной массы внутреннего слоя коры веток тутового дерева. По стандартным методикам изучены механическая прочность и впитывающая способность. Поверхностную впитываемость при одностороннем смачивании определяли по методу Кобб₍₃₀₎ путем определения массы воды, поглощенной поверхностью бумаги при смачивании одной стороны испытуемого образца. Выявлено, что целесообразно добавление проклеивающего вещества в пределах от 1 до 1,5 г на 100 г сухого целлюлозного сырья, так как увеличение добавки до 2 г способствует уменьшению межволоконных сил связи на 21 %. Добавление каолина в количестве 6 г влияет на расстояние между волокнами, что уменьшает механические силы сцепления на 12,5 %. В ходе анализа поверхностных свойств образцов бумаги определена эффективность проклейки от 22,5 до 30 % с увеличением проклеивающего вещества, что можно объяснить уплотнением структуры, которая препятствует проникновению водных растворов. Добавление каолина от 2 до 6 г также повышает стойкость к воде от 17,5 до 25 %. С помощью математической модели показаны рациональные значения впитывающей способности при составе бумажной массы 92 % при проклеивающем веществе 1,5 г и количестве наполнителя 4 г. Полученная математическая модель может быть положена в основу управления поверхностных характеристик бумаги в процессе ее производства.

Ключевые слова: бумага, целлюлозная масса, внутренний слой коры веток, проклейка в массу, канифольный клей, механическая прочность, впитывающая способность

Для цитирования. Гидрофобизация и упрочнение целлюлозных материалов из вторичных ресурсов / Х. А. Бабаханова [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 4. – С. 67–77. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-4-67-77>

Kh. A. Babakhanova¹, A. A. Sadriddinov¹, D. I. Abdiraxmanova¹, I. I. Ismailov², M. A. Babakhanova³

¹Tashkent Institute of Textile and Light Industry, Tashkent, Uzbekistan

²Namangan Civil Engineering Institute, Namangan, Uzbekistan

³Tashkent State Technical University State Unitary Enterprise “Fan va tarakkiet”, Tashkent, Uzbekistan

HYDROPHOBIZATION AND STRENGTHENING OF CELLULOSE MATERIALS FROM SECONDARY RESOURCES

Abstract. The influence of the sizing agent and filler on the physical-mechanical and surface properties of paper from the cellulose mass of the inner layer of the bark of mulberry tree branches has been studied. According to standard methods, the mechanical strength and absorbency were studied. Surface absorbency for one-side wetting was determined by the method of Cobb₍₃₀₎ by determining the mass of water absorbed by the paper surface when wetting one side of the test sample. It was found that it is advisable to add a sizing agent in the range from 1 to 1.5 g per 100 g of dry cellulose raw materials, since an increase in the additive to 2 g helps to reduce the interfiber bonding forces by 21 %. The addition of 6 g of kaolin affects the distance between the fibers, which reduces the mechanical adhesive forces by 12.5 %. During the analysis of the surface properties of paper samples, the sizing efficiency was found to be from 22.5 to 30 % with an increase in the addition of sizing glue, which can be explained by densification of the structure, which prevents the penetration of aqueous solutions. The addition of 2 to 6 g of kaolin also increases water resistance from 17.5 to 25 %. With the help of a mathematical model, rational values of absorbency were revealed with a composition of 92 %, with a sizing agent of 1.5 g and an amount of filler of 4 g. The resulting mathematical model can be used as the basis for controlling the surface characteristics of paper during its production.

Keywords: paper, pulp, inner bark of branches, sizing in the mass, rosin glue, mechanical strength, absorbency

For citation. Babakhanova Kh. A., Sadriddinov A. A., Abdiraxmanova D. I., Ismailov I. I., Babakhanova M. A. Hydrophobization and strengthening of cellulose materials from secondary resources. *Vesti Natsyyanal' nai akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2022, vol. 58, no. 4, pp. 67–77 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-4-67-77>

Введение. Во всех странах мира одним из актуальных направлений является разработка и развитие ресурсосберегающих технологий по использованию в качестве сырья отходов производства, имеющихся в огромных количествах и не нашедших промышленного применения [1–6].

Экономика Республики Узбекистан является одной из самых крупных в центрально-азиатском регионе. В последние годы она динамично и стабильно развивается и растет. Достаточно отметить, что республика занимает третье место по изготовлению шелка в мире после Китая и Индии. Согласно постановлению Президента Республики Узбекистан от 31.07.2019 г. № ПП-4411 в стране реализуется комплекс мер по дальнейшему развитию шелковой отрасли, расширению видов производимой продукции, а также всесторонней поддержке экспортной и инвестиционной деятельности предприятий шелковой отрасли, для чего выделяются дополнительно более 12 тыс. га земельной площади на создание тутовых плантаций для шелководческих кластеров [7].

Успешное промышленное развитие шелковой промышленности наряду с позитивными результатами порождает серьезные экологические проблемы за счет увеличения объема отходов, а именно веток тутового дерева. Поэтому возникает важная научно-техническая задача, заключающаяся в разработке технологических процессов с использованием веток тутового дерева после удаления листьев, являющихся источником питания личинок шелкопряда, куколка которого необходима для производства шелка. В Ташкентском институте текстильной и легкой промышленности ведутся научные работы по получению бумаги из целлюлозной массы внутренней коры веток тутового дерева и комплексному изучению их свойств [8–11].

Печатно-технические свойства, а именно красковосприятие бумаги, в составе которой целлюлозная масса из веток тутового дерева, определены по результатам микроскопического и денситометрического анализов. Выявлено, что данные образцы бумаги можно использовать при современной Ink-jet технологии, но при этом желательнее использовать пигментные чернила, менее требовательные к впитывающей способности бумаги или при способах печати, не использующих маловязкие печатные краски [12].

Для того чтобы бумага была пригодна для печати чернилами любой вязкости, применяют гидрофобизирующие проклеивающие вещества [13, 14]. В качестве таких материалов наиболее эффективным является обычная канифоль из сосновой живицы, что является дефицитом для Республики Узбекистан. В связи с этим поиск альтернативного сырья для получения клея на канифольной основе является актуальным. Поэтому цель работы – повышение показателей качества бумаги из целлюлозной массы веток тутового дерева путем проклейки в массу канифольным клеем, полученным из живицы черешневого дерева.

Экспериментальная часть. Для обеспечения гидрофобности бумаги из целлюлозной массы веток тутового дерева использовали канифольный клей из живицы черешневого дерева. Для достижения цели решались следующие задачи: получали образцы бумаги из целлюлозной массы веток тутового дерева при проклейке в массу канифольным клеем из живицы черешневого дерева; исследовали степень влияния проклеивающего вещества и наполнителя на механические и поверхностные свойства бумаги; для выявления рациональных значений композиционного состава, количества проклеивающего вещества и наполнителя вычисляли математически; изучали свойства бумаги и предложили рекомендации по их применению.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования использовали образцы бумаги из целлюлозной массы внутренней коры веток тутового дерева, свойства которой изучены авторами ранее [8–10].

Исследуемый клей получали из сырой смолы (живицы) черешневого дерева. Затем при температуре 85–95 °С выпаривали для очистки от скипидара и других летучих веществ, которых в сырой смоле 25 %. В полученном без использования химических средств натуральном продукте содержание воды не более 0,5 % при остаточной кислотности последней не более 0,3 %. Проклейку бумажной массы проводили в нейтральной среде при pH 6,5–7,2. В качестве коагулянта использовали серноокислый алюминий.

На листоотливном аппарате Rapid-Ketten (фирма ErnstHaage, Германия) по стандартной методике получены бумажные образцы массой 80 ± 2 г/м², в качестве наполнителя использовали каолин (расход – 2, 4, 6 г по отношению к 100 г сухого целлюлозного сырья). Для проклейки

в массе использовали канифольный клей из живицы черешневого дерева и клей из сосновой живицы, взятый для сравнения.

Свойства бумаги исследовали по стандартным методикам: ГОСТ Р ИСО 536-2013 определяли массу, ГОСТ 27015-86 – толщину и плотность. Свойства образцов бумаги приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Свойства проклеенной бумаги из целлюлозной массы внутренней коры веток тутового дерева

Table 1. Properties of sized paper from the pulp of the inner bark of mulberry branches

Номер образца	Добавление в 100 г сухого целлюлозного сырья, г			Масса, г/м ²	Толщина, мм	Плотность, г/см ³
	клей из живицы черешневого дерева	клей из живицы сосны	каолин			
1	1,0	–	2	80	2,980	0,653
2	1,0	–	4	80	3,033	0,660
3	1,0	–	6	78	3,017	0,664
4	1,5	–	2	78	3,020	0,668
5	1,5	–	4	80	2,933	0,668
6	1,5	–	6	81	3,000	0,668
7	2,0	–	2	82	2,980	0,684
8	2,0	–	4	81	3,080	0,680
9	2,0	–	6	81	3,157	0,674
10	–	1,0	2	80	2,930	0,654
11	–	1,0	4	81	3,090	0,670
12	–	1,0	6	79	2,890	0,666
13	–	1,5	2	78	3,080	0,657
14	–	1,5	4	81	3,113	0,660
15	–	1,5	6	81	3,040	0,667
16	–	2,0	2	80	3,047	0,678
17	–	2,0	4	81	3,110	0,670
18	–	2,0	6	80	3,100	0,684

Результаты исследования и их обсуждение. Определяли ГОСТ 13525.1-79 прочность на разрыв при растяжении на вертикальной разрывной машине типа Testometric V 350-5 СТ. Согласно данного метода образец закрепляли в зажимах разрывной машины, не касаясь его испытуемой части, с силой натяжения не более 0,3 Н (0,03 кгс) и определяли усилие, вызывающее разрушение образца и его удлинение до момента разрыва.

Разрывную длину L в метрах вычисляли по следующей формуле:

$$L = \frac{l_0 F}{m},$$

где F – разрушающее усилие, Н; l_0 – номинальное расстояние между зажимами, мм; m – масса образца, г.

Предел прочности при растяжении, σ МПа (кгс/мм), рассчитывали по формуле

$$\sigma = \frac{F}{bn},$$

где b – ширина, мм; h – толщина образца, мм.

Относительная погрешность определения предела прочности при растяжении не превышает $\pm 10\%$ при доверительной вероятности 0,95. Механические свойства образцов бумаги приведены в табл. 2.

В ходе анализа механических свойств образцов бумаги (табл. 2) выявлено, что целесообразно добавление проклеивающего вещества в пределах от 1 до 1,5 г на 100 г сухого целлюлозного сырья, так как увеличение добавки до 2 г способствует уменьшению межволоконных сил связывания на 21 %. Добавление каолина в количестве 6 г влияет на расстояние между волокнами, что уменьшает механические силы сцепления на 12,5 %.

Т а б л и ц а 2. Механические свойства бумаги из целлюлозной массы внутренней коры веток тутового дерева

T a b l e 2. Mechanical properties of pulp paper from the inner bark of mulberry branches

Номер образца	Масса вводимого связующего на 100 г сухого целлюлозного сырья, г			Разрушающее усилие, Н	Разрывная длина, м	Прочность на изгиб	Предел прочности, МПа
	клей		каолин				
	из живицы черешневого дерева	из живицы сосны					
1	1,0	–	2	69	5600	1395	55,667
2	1,0	–	4	64	5200	1192	51,433
3	1,0	–	6	61	4900	1162	48,900
4	1,5	–	2	65	5300	1203	52,200
5	1,5	–	4	62	5000	1045	49,533
6	1,5	–	6	61	4900	1006	48,600
7	2,0	–	2	55	4400	1180	44,300
8	2,0	–	4	51	4100	970	40,767
9	2,0	–	6	50	4000	862	40,300
10	–	1,0	2	69	5600	1394	56,033
11	–	1,0	4	64	5200	1181	51,633
12	–	1,0	6	61	4900	1152	48,733
13	–	1,5	2	65	5300	1205	51,833
14	–	1,5	4	62	5000	1045	49,467
15	–	1,5	6	61	4900	991	48,667
16	–	2,0	2	55	4400	1164	43,833
17	–	2,0	4	51	4100	960	40,633
18	–	2,0	6	50	4000	854	40,167

Для выявления степени влияния проклеивающего вещества и каолина на гидрофобность бумаги определяли поверхностную впитываемость при одностороннем смачивании (ГОСТ 12605-97 (ISO535-91)) по методу Кобб₍₃₀₎, путем определения массы воды (г), поглощенной поверхностью бумаги при смачивании одной стороны испытуемого образца, по следующей формуле:

$$\text{Кобб}_{(30)} = 100 (m_2 - m_1),$$

где m_2 – масса образца после испытания, г; m_1 – масса образца до испытания, г.

Результаты исследований зависимости свойств бумаги от вида проклеивающего вещества и содержания наполнителя приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3. Зависимость свойств бумаги от вида и содержания проклеивающих веществ и наполнителя

T a b l e 3. Dependence of paper properties on the type and content of sizing agents and fillers

Номер образца	Добавление в 100 г сухого целлюлозного сырья, г			Поверхностная впитываемость, г/м ²	Влажность, %
	клей из живицы черешневого дерева	клей из живицы сосны	каолин		
1	1,0	–	2	40	9,3
2	1,0	–	4	33	9,1
3	1,0	–	6	30	9,0
4	1,5	–	2	31	8,8
5	1,5	–	4	29	8,7
6	1,5	–	6	25	8,6
7	2,0	–	2	28	8,2
8	2,0	–	4	23	7,8
9	2,0	–	6	21	7,7
10	–	1,0	2	41	9,2
11	–	1,0	4	37	9,1
12	–	1,0	6	28	9,0

Окончание табл. 3

Номер образца	Добавление в 100 г сухого целлюлозного сырья, г			Поверхностная впитываемость, г/м ²	Влажность, %
	клей из живицы черешневого дерева	клей из живицы сосны	каолин		
13	–	1,5	2	30	8,8
14	–	1,5	4	28	8,7
15	–	1,5	6	23	8,5
16	–	2,0	2	25	8,1
17	–	2,0	4	21	7,7
18	–	2,0	6	19	7,6

В ходе анализа поверхностных свойств образцов бумаги (табл. 3) выявлена эффективность проклейки от 22,5 до 30 % с увеличением добавления проклеивающего клея, что можно объяснить уплотнением структуры, которая препятствует проникновению водных растворов. Добавление каолина от 2 до 6 г также увеличивает стойкость к воде от 17,5 до 25 %.

На следующем этапе для выявления рациональных параметров с помощью метода математического моделирования получена математическая модель, адекватно описывающая степень зависимости поверхностных свойств от количества проклеивающих веществ и наполнителя. Применяя многофакторное планирование, выделены следующие варьируемые факторы: состав бумажной массы, %; проклеивающее вещество, г; наполнитель, г. Объектом исследования служила бумага из целлюлозной массы внутренней коры веток тутового дерева, а критерием оптимизации \bar{y}_i – поверхностные свойства бумаги, а именно впитывающая способность. Уровни и интервалы варьирования этих факторов представлены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4. Основные факторы и уровни варьирования

Table 4. Main factors and levels of variation

Наименование фактора	Обозначения		Уровни варьирования			Интервал варьирования фактора Δ
	натуральный	нормальный	нижний (-) x_{\min}	верхний (+) x_{\max}	основной (0) x_0	
Состав бумажной массы, %	С	x_1	92	96	94	2,0
Проклеивающее вещество, г	П	x_2	1,0	2,0	1,5	0,5
Наполнитель, г	Н	x_3	2,0	6,0	4,0	2,0

Рабочая матрица многофакторного эксперимента 2-го порядка для трехфакторного процесса представлена в табл. 5.

Т а б л и ц а 5. Матрица планирования

Table 5. Planning matrix

Номер опыта	Матрица планирования			Наблюдаемые физические величины				
				значения физических величин (отклики)				
	x_1	x_2	x_3	y_{ui}	Среднее \bar{y}_i	S_u^2	\bar{y}_u	$R_0(\%)$
1	+	+	+	40	40,5	1,0	39,625	2,14
				41				
				39				
2	–	+	+	32	35,0	5,25	34,123	2,57
				31				
				36				
3	+	–	+	28	29,0	0,75	31,309	–7,37
				30				
				32				

Окончание табл. 5

Номер опыта	Матрица планирования			Наблюдаемые физические величины				
				значения физических величин (отклики)				
	x_1	x_2	x_3	y_{ui}	Среднее \bar{y}_i	S_u^2	\bar{y}_u	$R_0(\%)$
4	–	–	+	31	31,0	0,25	33,311	-6,94
				33				
				32				
5	+	+	–	29	28,5	0,25	29,061	-1,93
				28				
				30				
6	–	+	–	25	24,0	3,25	24,559	-2,28
				23				
				27				
7	+	–	–	28	26,5	4,0	25,935	2,18
				30				
				26				
8	–	–	–	22	22,0	0,75	21,433	2,64
				23				
				24				

В соответствии с матрицей планирования проведено 8 опытов в трехкратной повторности. Выполнена статистическая обработка результатов. Сначала определяли ошибки повторных (параллельных) опытов. Среднеквадратичное отклонение находили по формуле:

$$S_i^2 = \frac{\sum_1^n (y_u - \bar{y}_u)^2}{n-1},$$

где \bar{y}_i – среднее арифметическое значение параметра оптимизации трехкратного опыта (значения приведены в табл. 5). Данные расчетов представлены в табл. 6.

Т а б л и ц а 6. Результаты статистической обработки эксперимента

T a b l e 6. Results of statistical processing of the experiment

Номер опыта	1	2	3	4	5	6	7	8
S_i^2	1,0	5,25	0,75	0,25	0,25	3,25	4,0	0,75
S_i	1,0	2,29	0,87	0,5	0,50	1,80	2,0	0,87

Пример проверки однородности ряда дисперсий во всех вариантах эксперимента с помощью G-критерия Кохрена:

$$G = \frac{S_{\max}^2}{\sum_1^N S_i^2} = \frac{5,25}{15,5} = 0,34,$$

$$G = 0,34 < 0,516 = G_{0,05}.$$

Сравнение с табличным $G_{0,05} \{f_N = N = 8, f_m = m - 1 = 3 - 1 = 2\} = 0,516$ показало, что расчетное значение критерия Кохрена меньше табличной величины, поэтому дисперсия считается однородной, а процесс воспроизводимым.

Уравнение математической модели с учетом парных взаимодействий имеет вид:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3.$$

Коэффициенты регрессии при полном факторном эксперименте (табл. 7) рассчитаны по следующим формулам:

$$b_0 = \frac{\sum_1^N \hat{y}}{N},$$

$$b_{ij} = \frac{\sum_1^N x_{iu} x_{ju} \hat{y}}{N},$$

$$b_{ij} = \frac{\sum_1^N x_{iu} x_{ju} x_{ku} \hat{y}}{N},$$

где u – порядковые номера вариантов; i – порядковые номера факторов; (iu) , (ju) , (ku) – условные обозначения сумм.

Т а б л и ц а 7. Рассчитанные коэффициенты регрессии

T a b l e 7. Calculated regression coefficients

b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{123}	b_{23}
29,56	1,56	2,44	4,31	0,94	-0,69	0,94	1,44

П р и м е ч а н и е. b_0 – свободный член; b_1, b_2, b_3 – линейные коэффициенты; b_{12}, b_{13}, b_{23} – коэффициенты двойного взаимодействия факторов; b_{123}, \dots – коэффициенты тройного взаимодействия факторов.

Теперь уравнение математической модели имеет следующий вид:

$$\hat{y} = 29,56 + 1,56x_1 + 2,44x_2 + 4,31x_3 + 0,94x_1x_2 - 0,69x_1x_3 + 1,44x_2x_3 + 0,94x_1x_2x_3.$$

Вычисляем теоретические значения параметра оптимизации \hat{y} , величину ошибки $\Delta y = \bar{y} - \hat{y}$, результаты представлены в табл. 8.

Т а б л и ц а 8. Результаты статистической обработки эксперимента

T a b l e 8. Results of statistical processing of the experiment

Номер опыта	1	2	3	4	5	6	7	8
\bar{y}_i	40,500	35,000	29,000	31,00	28,50	24,0	26,50	22,0
\hat{y}	39,625	34,123	31,309	33,311	29,061	24,559	25,935	21,433
Δy	0,875	0,877	-2,309	-2,311	-0,561	-0,559	0,565	0,567
Δy^2	0,772	0,769	5,331	5,341	0,3140	0,312	0,319	0,321
R_0	2,140	2,570	-7,370	-6,940	-1,930	-2,280	2,180	2,640

Далее по формуле определим следующие относительные величины R_0 расхождения фактических \bar{y}_u и расчетных данных (%) по следующей формуле:

$$R_0 = \frac{\hat{y} - \bar{y}}{y} 100.$$

Рассчитаем дисперсию адекватности

$$S_{ad}^2 = \frac{\sum_1^N \Delta y_i^2}{f},$$

где $f = N - (k + 1)$ – число степеней свободы.

Для проверки адекватности линейной модели по критерию Фишера находим дисперсию неадекватности или остаточную дисперсию, сам критерий Фишера:

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{ad}^2}{S_y^2},$$

где S_y^2 – дисперсия воспроизводимости, найденная по формуле

$$S_y^2 = \frac{1}{N} \sum_{u=1}^N S_u^2 = \frac{1}{N(m-1)} \sum_{u=1}^N \sum_{p=1}^m (\bar{y}_{up} - \bar{y}_u)^2.$$

При уровне значимости $\beta = 0,05$ критерий Фишера $F_{0,05}$ (число степеней свободы дисперсии неадекватности $f_{\text{на}} = N - k - 1 = 8 - 3 - 1 = 4$ и числа степеней свободы $f_y = N(m-1)$) по табличным данным равен 64. Поскольку $F_{\text{расч}} = 0,216 < 6,4 = F_{0,05}$, то с 95 %-ной доверительной вероятностью можно утверждать, что полученное уравнение регрессии является математической моделью исследуемого объекта. Для оценки значимости коэффициентов регрессионного уравнения вычислим доверительные интервалы по формуле:

$$\Delta b = t_{\alpha, N(m-1)} \frac{S_y}{\sqrt{N}},$$

здесь $t_{\alpha, N(m-1)}$ – критерий Стьюдента, числовые значения которого вычисляются по формуле:

$$\Delta b_i = t_{0,05} \{f_y\} \frac{S_y}{\sqrt{N}} = 2,09 \frac{15,5}{\sqrt{8}} = \pm 1,03.$$

Сравнивая значения коэффициентов регрессии с границами доверительных интервалов видим, что коэффициенты b_{12} , b_{13} , b_{123} незначимы.

$$y = 29,56 + 1,56x_1 + 2,44x_2 + 4,31x_3 + 1,44x_2x_3.$$

Переходя от кодированных x_1, x_2, x_3 значений факторов к натуральным, получим зависимость поверхностных свойств, а именно впитывающей способности $V_{\text{спос}}$ бумаги от приведенных факторов. Кодированные значения факторов связаны с натуральными следующими зависимостями:

$$x_1 = \frac{C - C_0}{\varepsilon_1} = \frac{C - 94}{2}; \quad x_2 = \frac{\Pi - \Pi_0}{\varepsilon_2} = \frac{\Pi - 1,5}{0,5}; \quad x_3 = \frac{H - H_0}{\varepsilon_3} = \frac{H - 4}{2},$$

где C_0, Π_0, H_0 – основные уровни факторов в натуральных выражениях; $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ – интервалы варьирования факторов.

Подставив выражения в уравнение, получим

$$V_{\text{спос}} = 29,56 - 1,56 \frac{C - 94}{2} + 2,44 \frac{\Pi - 1,5}{0,5} + 4,31 \frac{H - 4}{2} + 1,44 \left(2,44 \frac{\Pi - 1,5}{0,5} \cdot 4,31 \frac{H - 4}{2} \right)$$

и после преобразований представим в окончательном виде

$$V_{\text{спос}} = 30,97 + 0,78C - 55,56\Pi - 20,52H - 15,11\Pi H.$$

Это уравнение можно использовать как интерполяционную формулу для вычисления впитывающей способности $V_{\text{спос}}$. Таким образом, при исследовании поверхностных свойств бумаги полученное уравнение можно применить для установления рациональных значений состава бумажной массы, количества проклеивающего вещества и наполнителя (табл. 9).

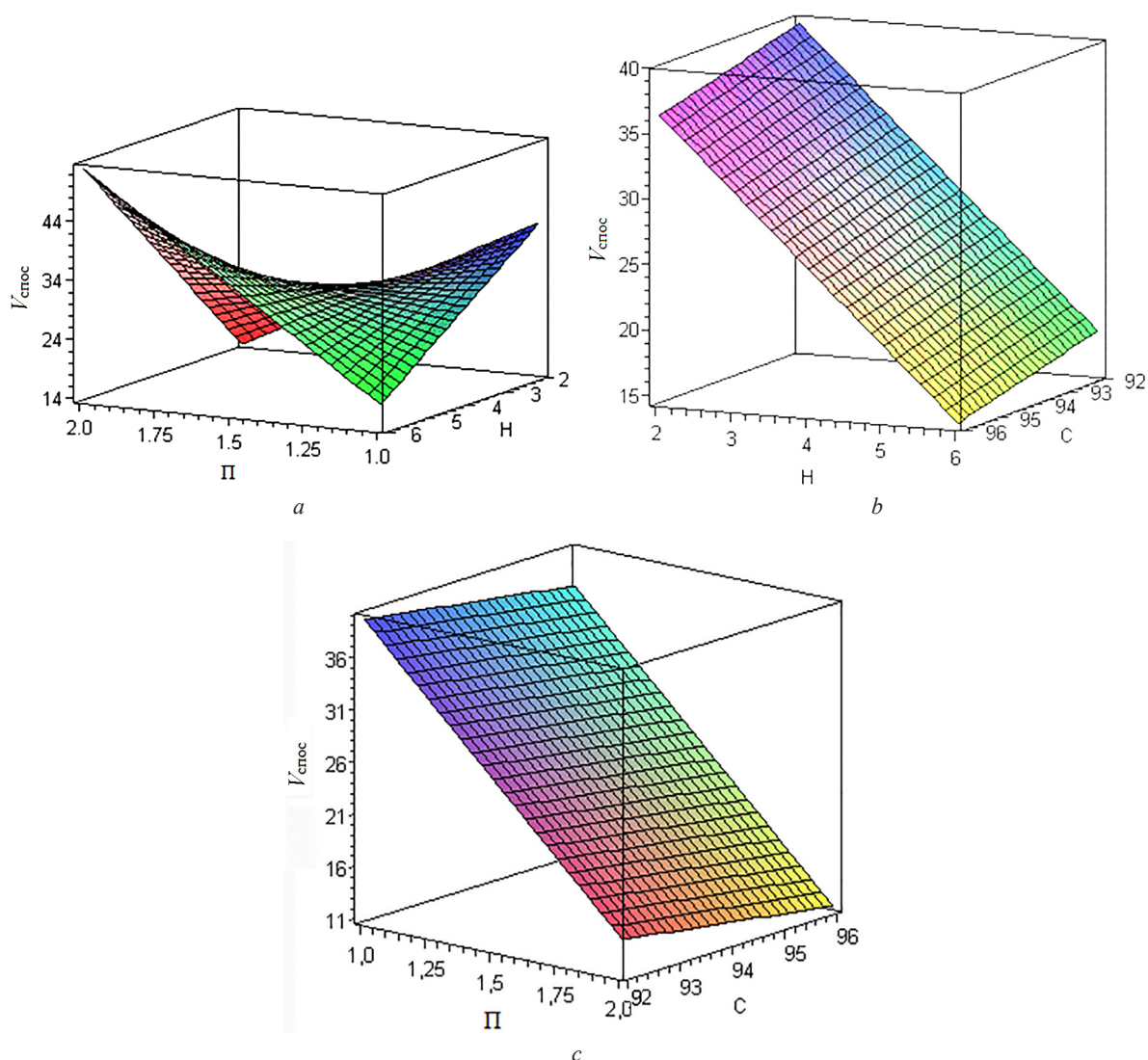
Используя полученное уравнение функции отклика, в программе Mapple для оценки влияния состава бумажной массы (С), количества проклеивающего вещества (Π), наполнителя (Н) на поверхностные характеристики построены поверхности отклика в трехмерной системе координат (рисунок).

Наглядное представление о влиянии состава бумажной массы С на отклик показана на рисунке, а. Как видно, с ростом значений количества проклеивающего вещества и наполнителя наблюдается уменьшение впитывающей способности, а затем увеличение.

Таблица 9. Изменение впитывающей способности бумаги от состава бумажной массы, количества проклеивающего вещества и наполнителя

Table 9. Change in absorbency of paper depending on the paper pulp composition, amount of sizing agent and filler

С	П	Н	$V_{\text{спос}}$	С	П	Н	$V_{\text{спос}}$
92	1,0	2,0	36,35	96	1,0	2,0	39,47
	1,5	4,0	27,97		1,5	4,0	31,09
	2,0	6,0	49,81		2,0	6,0	52,93
1,0	92	2,0	36,35	2,0	92	2,0	11,01
	94	4,0	27,09		94	4,0	31,97
	96	6,0	17,83		96	6,0	52,93
2	92	1,0	36,35	6	92	1,0	14,71
	94	1,5	25,24		94	1,5	33,82
	96	2,0	14,13		96	2,0	52,93



Зависимость впитывающей способности от технологических параметров отлива при фиксированных значениях:
a – состава бумажной массы, *b* – количества проклеивающего вещества, *c* – количества наполнителя

Dependence of absorbency on technological parameters of casting: *a* – at fixed values of the composition of the paper pulp, *b* – at fixed values of the amount of sizing agent, *c* – at fixed values of the amount of filler

Для рассмотрения влияния факторов состава бумажной массы С и наполнителя Н и их взаимодействия построена поверхность отклика при фиксированных значениях проклеивающего вещества П. Чем больше значения факторов С и Н, тем меньше значения впитывающей способности $V_{\text{спос}}$. Но при больших значениях проклеивающего вещества П влияние как состава, так и количества наполнителя на впитывающую способность возрастает.

График на рисунке, с дает возможность проанализировать взаимодействие факторов С и П. Выявлено, что при увеличении этих значений усиливается влияние наполнителя Н на впитывающую способность.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что рациональные значения впитывающей способности при составе бумажной массы 92 % обеспечиваются при проклеивающем веществе 1,5 г и количестве наполнителя 4 г.

Заключение. Экспериментально выявлено, что целесообразно добавление проклеивающего вещества в пределах от 1 до 1,5 г на 100 г сухого целлюлозного сырья, так как увеличение добавки до 2 г способствует уменьшению межволоконных сил связывания на 21 %. Добавление каолина в количестве 6 г влияет на расстояние между волокнами, что уменьшает механические силы сцепления на 12,5 %. В ходе анализа поверхностных свойств образцов бумаги выявлена эффективность проклейки от 22,5 до 30 % с увеличением добавления проклеивающего клея, что можно объяснить уплотнением структуры, препятствующим проникновению водных растворов. Добавление каолина от 2 до 6 г также увеличивает стойкость к воде от 17,5 до 25 %. С помощью математической модели выявлены рациональные значения впитывающей способности при составе бумажной массы 92 %, при проклеивающем веществе 1,5 г и количестве наполнителя 4 г. Полученная математическая модель может быть положена в основу управления поверхностных характеристик бумаги в процессе ее производства.

Список использованных источников

1. Расширение сырьевой базы при использовании вторичной массы при производстве древесноволокнистых плит / Н. А. Петрушева [и др.] // Проблемы экологии и развития городов. – Красноярск, 2001. – С. 227–232.
2. Кулешов, А. В. Бумагообразующие свойства вторичных растительных волокон / А. В. Кулешов, А. С. Смолин // Химия раст. сырья. – 2008. – № 2. – С. 109–112.
3. Вураско, А. В. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозы при переработке отходов сельскохозяйственных культур / А. В. Вураско, А. Р. Галимова (Минакова), Б. Н. Дрикер // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2007. – № 1. – С. 16–19.
4. Бабаханова, Х. А. Использование фармоотходов в бумажной отрасли Республики Узбекистан / Х. А. Бабаханова, З. К. Галимова, М. М. Абдуназаров // Химия раст. сырья. – 2020. – № 3. – С. 285–290. <https://doi.org/10.14258/Jcrpm.2020037298>
5. Петрушева, Н. А. Математическая модель процесса обработки вторичного волокна в производстве древесноволокнистых плит / Н. А. Петрушева, Ю. Д. Алашкевич, Н. Г. Чистова // Химия раст. сырья. – 2002. – № 4. – С. 49–53.
6. Поверхностные и оптические свойства бумаги из карбоната кальция / Х. А. Бабаханова [и др.] // Вес. Нац. акад. наук. Сер. хим. наук. – 2021. – № 4. – С. 473–480. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-4-473-480>
7. О дополнительных мерах по развитию кормовой базы тутового шелкопряда в шелководческой отрасли [Электронный ресурс] : постановление Президента Респ. Узбекистан № ПП-4567, 17.01.2020. – Режим доступа: <https://lex.uz/docs/4456802>. – Дата доступа: 17.02.2020.
8. Свойства бумаги, в составе которой целлюлозная масса из веток тута / Х. А. Бабаханова [и др.] // Высшая школа: научные исследования : Материалы Межвузовского научного конгресса, Москва, 30 апреля 2020 года. – М.: Инфинити, 2020. – С. 118–122.
9. Структура бумаги с добавлением целлюлозной массы из коры веток тутового дерева / Х. А. Бабаханова [и др.] // Химия раст. сырья. – 2020. – № 4. – С. 261–266. <https://doi.org/10.14258/jcrpm.2020047761>
10. Целлюлозная масса из коры веток тутовника для бумажной отрасли / Х. А. Бабаханова [и др.] // Лесной журн. – 2020. – № 5. – С. 193–200. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2020-5-193-200>
11. Исследование микрогеометрии поверхности бумаги из коры веток тутовника / Х. А. Бабаханова [и др.] // Лесной вестн. – 2022. – № 1. – С. 84–90. <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2022-1-84-90>
12. Исследование красковосприятости бумаги с добавлением целлюлозной массы из коры веток тутовника / Х. А. Бабаханова [и др.] // Лесной вестн. – 2021. – Т. 25, № 5. – С. 97–105. <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2021-5-97-105>
13. Влияние химической природы проклеивающих компонентов на гидрофильные и гидрофобные свойства целлюлозных материалов / Э. Р. Муллина [и др.] // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6. – С. 250.
14. Повышение качества бумаги из макулатуры химическими функциональными веществами / А. А. Остапенко [и др.] // Химия раст. сырья. – 2012. – № 1. – С. 187–190.

References

1. Petrusheva N. A., Alashkevich Yu. D., Chistova N. G., Zaripov Z. Z. Expansion of the raw material base when using recycled pulp in the production of fibreboard. *Problems of ecology and urban development*. Krasnoyarsk, 2001, pp. 227–232 (in Russian).
2. Kuleshov A. V., Smolin A. C. Paper-forming properties of recycled plant fibers. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya = Chemistry of plant raw materials*, 2008, no. 2, pp. 109–112 (in Russian).
3. Vurasko A.V., Galimova (Minakova) A. R., Driker B. N. Resource-saving technology for the production of cellulose in the processing of crop waste. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton* [Cellulose. Paper. Cardboard], 2007, no. 1, pp. 16–19 (in Russian).
4. Babakhanova Kh. A., Galimova Z. K., Abdunazarov M. M. Use of pharmaceutical waste in paper industry of the Republic of Uzbekistan. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya = Chemistry of plant raw materials*, 2020, no. 3, pp. 285–290. <https://doi.org/10.14258/Jcprm.2020037298> (in Russian).
5. Petrusheva N. A., Alashkevich Yu. D., Chistova N. G. Mathematical model of the processing of recycled fiber in the production of fibreboard. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya = Chemistry of plant raw materials*, 2002, no. 4, pp. 49–53 (in Russian).
6. Babakhanova Kh. A., Ismailov I. I., Sadridinov A. A., Babakhanova M. A., Saidova D. Sh. Surface and Optical Properties of Calcium Carbonate Paper. *Vestsi Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*, 2021, vol. 57, no. 4, pp. 473–480 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-4-473-480>
7. On additional measures to develop the fodder base of the silkworm in the sericulture industry. Decision of the President of the Republic of Uzbekistan № 4567 from 17.01.2020. Available at: <https://lex.uz/docs/4456802> (in Russian).
8. Babakhanova Kh. A., Galimova Z. K., Abdunazarov M. M., Ismailov I. I. Properties of paper containing pulp from mulberry branches. *Vyssshaya shkola: nauchnye issledovaniya : Materialy Mezhvuzovskogo nauchnogo kongressa, Moskva, 30 aprelya 2020 goda* [Graduate School: Scientific Research. Materials of the Interuniversity Scientific Congress, Moscow, April 30, 2020]. Moscow, Infiniti Publ., pp. 118–122 (in Russian).
9. Babakhanova Kh. A., Galimova Z. K., Abdunazarov M. M., Ismailov I. I. Texture of paper with the addition of cellulose pulp from the bark of mulberry tree branches. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya = Chemistry of plant raw materials*, 2020, no. 4, pp. 261–266 (in Russian). <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020047761>.
10. Babakhanova H. A., Galimova Z. K., Abdunazarov M. M., Ismailov I. I. Pulp mass from the bark of mulberry branches for the paper industry. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Lesnoy zhurnal = Lesnoy Zhurnal (Russian Forestry Journal)*, 2020, no. 5, pp. 193–200 (in Russian). <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2020-5-193-200>
11. Babakhanova Kh. A., Galimova Z. K., Sadridinov A. A., Ismailov I. I. Study of the microgeometry of the surface of paper from the bark of mulberry branches. *Lesnoy vestnik = Forestry bulletin*, 2022, no. 1, pp. 84–90 (in Russian). <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2022-1-84-90>
12. Babakhanova Kh. A., Galimova Z. K., Abdunazarov M. M., Ismailov I. I. Study of ink perception of paper with the addition of pulp from the bark of mulberry branches. *Lesnoy vestnik = Forestry bulletin*, 2021, vol. 25, no. 5, pp. 97–105 (in Russian). <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2021-5-97-105>
13. Mullina E. R., Mishurina O. A., Chuprova L. V., Ershova O. V. Influence of sizing compounds chemistry on hydrophilic and hydrophobic properties of cellulosic materials. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya = Modern problems of science and education*, 2014, no. 6, pp. 250 (in Russian).
14. Ostapenko A. A., Moroz V. N., Barbash V. A., Kozhevnikov S. Yu., Dubovy 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).

Информация об авторах

Бабаханова Халима Абишевна – д-р техн. наук, профессор. Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности (ул. Шохжапон, 5, 100100, Ташкент, Республика Узбекистан). E-mail: halima300@inbox.ru

Садриддинов Акмал Абдулло угли – докторант. Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности (ул. Шохжапон, 5, 100100, Ташкент, Республика Узбекистан). E-mail: sadriddinovakmal0777@mail.ru

Абдирахманова Доно Икрамовна – докторант. Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности (ул. Шохжапон, 5, 100100, Ташкент, Республика Узбекистан). E-mail: donoabdiraxmanova@mail.ru

Исмаилов Икромжон Иброхим угли – докторант. Наманганский технологический институт (ул. Касансай, 7, 160115, Наманган, Республика Узбекистан). E-mail: ikromzhon.ismailov@bk.ru

Бабаханова Мадина Авазовна – д-р хим. наук. Ташкентский государственный технический университет ГУП «Фан ва тараккиет» (ул. Мирзо Голиб, 7а, 100174, Ташкент, Республика Узбекистан). E-mail: madina89@mail.ru

Information about the authors

Babakhanova Khalima Ab. – D. Sc. (Engineering), Professor. Tashkent Institute of Textile and Light Industry (5, Shokhjakhon str., 100100, Tashkent, Republic of Uzbekistan). E-mail: halima300@inbox.ru

Sadriddinov Akmal Ab. – Doctoral Student. Tashkent Institute of Textile and Light Industry (5, Shokhjakhon str., 100100, Tashkent, Republic of Uzbekistan). E-mail: sadriddinovakmal0777@mail.ru

Abdiraxmanova Dono I. – Doctoral Student. Tashkent Institute of Textile and Light Industry (5, Shokhjakhon str., 100100, Tashkent, Republic of Uzbekistan). E-mail: donoabdiraxmanova@mail.ru

Ismailov Ikromjon Ib. – Doctoral Student. Namangan Technological Institute (7, Kasansay str., 160115, Namangan, Republic of Uzbekistan). E-mail: ikromzhon.ismailov@bk.ru

Babakhanova Madina Av. – Ph. D. (Chemistry), Tashkent State Technical University State Unitary Enterprise “Fan va tarakkiet” (7a, Mirzo Golib str., 100174, Tashkent, Republic of Uzbekistan). E-mail: madina89@mail.ru

ISSN 1561-8331 (Print)
 ISSN 2524-2342 (Online)
 УДК 536.66
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-78-88>

Поступила в редакцию 06.10.2022
 Received 06.10.2022

Yu. V. Maksimuk, V. N. Kursevich, A. S. Korsakova, M. V. Antonava, V. S. Krouk

Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus

HEATING VALUE OF AGRICULTURAL BIOMASS: THE BASIC VALUE AND INTERVALS FOR CERTAIN TYPES

Abstract. Higher heating value (HHV) on a dry and ash free basis (daf) is a convenient platform for comparing the energy content in various types of agricultural biomass. HHV and ash content for 90 samples of straw, seed, husk, meal, its waste, etc. were experimentally determined. HHV_{daf} for 80 samples from different regions were calculated by the literature data. The basic value of HHV_{daf} agricultural biomass at 19.6 MJ kg⁻¹ was recommended for verifying data on solid biofuels. The intervals of variation of HHV_{daf} for sugar beet pulp, straw, meal, flax shives and sunflower husk are established. The deviations from the base value of HHV_{daf} and from intervals of variation of HHV_{daf} for certain types of agricultural biomass are discussed.

Keywords: higher heating value, agricultural biomass, straw, sugar beet pulp, flax shives, sunflower husk

For citation. Maksimuk Yu. V., Kursevich V. N., Korsakova A. S., Antonava M. V., Krouk V. S. Heating value of agricultural biomass: the basic value and intervals for certain types. *Vestsi Natsyyanal'най akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 1, pp. 78–88 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-78-88>

Ю. В. Максимук, В. Н. Куревич, А. С. Корсакова, М. В. Антонова, В. С. Крук

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь

ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ БИОМАССЫ: БАЗОВОЕ ЗНАЧЕНИЕ И ИНТЕРВАЛЫ ДЛЯ ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ

Аннотация. Высшая теплота сгорания (ВТС) в пересчете на сухое и обеззоленное состояние (daf) является удобной платформой для сравнения энергоемкости различных видов сельскохозяйственной биомассы. Экспериментально определены ВТС и зольность для 90 образцов соломы, семян, лузги, шрота и т.д. На основании литературных данных рассчитаны значения ВТС_{daf} для 80 образцов из разных регионов. Предложено базовое значение ВТС_{daf} сельскохозяйственной биомассы равно 19,6 МДж кг⁻¹ для верификации данных по твердому биотопливу. Установлены интервалы варьирования ВТС_{daf} для свекловичного жома, соломы, шрота, льнокостры и лузги подсолнечника. Обсуждены отклонения ВТС_{daf} от базового значения и интервалов варьирования для отдельных видов сельскохозяйственной биомассы.

Ключевые слова: высшая теплота сгорания, сельскохозяйственная биомасса, солома, жом сахарной свеклы, льнокостра, лузга подсолнечника

Для цитирования. Теплота сгорания сельскохозяйственной биомассы: базовое значение и интервалы для отдельных видов / Ю. В. Максимук [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2023. – Т. 59, № 1. – С. 78–88. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-78-88>

Introduction. The use of agricultural residues as solid biofuel is one of the trends to curb climate change, as well as the final stage of comprehensive waste recycling. Heating value is the main consumer characteristic of fuel, which is necessary to assess the efficiency of boilers, mutual calculations for supplies, etc. At the same time, higher heating value (HHV) is a fundamental characteristic of organic matter, which reflects the amount of internal energy. Its value is determined by the bonding energies of the structural components that make up the substance. Water is an integral, but non-combustible component, so the HHV for biomass is most often presented on a dry basis (HHV_d). For 1000 samples of plant biomass [1], HHV_d values are in the range 5.7 (14.8 to 20.5) MJ kg⁻¹, and equal, on average, to 18.1 ± 1.4 MJ kg⁻¹. Conversion of HHV_d to dry and ash free basis (daf) taking into account ash content on a dry basis (A_d) [1] results in HHV_{daf} values, which are in the narrower interval 3.3 (17.9 to 21.2) MJ kg⁻¹, and equal, on average, to 19.9 ± 0.7 MJ kg⁻¹. The 1.7-fold narrowing of the interval HHV_{daf} compared to HHV_d indicates a tendency for HHV_{daf} values to be constant across biomass species. It is logical to assume that the interval HHV_{daf} will be even narrower for the same biomass species.

The external trigger for this study was the work [2], which compiled HHV values for wheat straw from Mexico, Canada, and Turkey in the interval 5.4 (14.9 to 20.3) MJ kg⁻¹. Such a wide interval creates a false impression of a significant difference in HHV for the same biomass species in different regions.

In fact, this is explained by the fact that the values of HHV refer to different bases. Analysis of references shows that the value (in MJ kg⁻¹) 14.86 is obtained on a wet basis (w) [2], the value 17.00 on a dry basis (d) [3], the value 18.55 on an extractive free, dry and ash-free basis (ef, daf) [4]; and the value 20.3 is an error [5].

Literature HHV data is given for different parts of plants belonging to different crops and grown in different regions: Canada [5], Greece [6], Spain [7], Cuba [8], Portugal [9], China [10] and others. In many papers [6–8, 11–13], HHV values are presented without a basis, which is a problem when comparing data and creates a risk of their erroneous interpretation. For example, in [7] for 100 samples HHV values are given probably as HHV_w. This is confirmed by the very low value of HHV = 15.16 MJ kg⁻¹ for wood chips, which, taking into account moisture content (W) of 25.6 %, gives the typical wood HHV_d value = 20.38 MJ kg⁻¹. However, is this true for all samples? For example, the similarly calculated HHV_d value equals to 20.04 MJ kg⁻¹ for oats bran no longer looks “typical”. The source of uncertainties may be the authors’ use of different experimental and/or data presentation techniques. For example, in [10] for 784 crop straw samples the HHV values “on a dry basis” obtained by drying at 45 °C according to ASTM E 1757 and W values “on a dry basis” obtained by drying at 103 °C according to ASTM E 871 are presented. For comparison, we present two data sets for samples from [10]. Based on the literature values of W, A_d, HHV_w or HHV_d using ISO 16993, the HHV_{daf} values were calculated and represented in Table 1. Their values vary in the following intervals (in MJ kg⁻¹): 2.1 (18.16 to 20.28) for wheat straw; 2.7 (16.85 to 19.55) for straw rice; 2.7 (17.81 to 20.51) for straw rye, rape, barley, mustard, flax. Such wide intervals and, accordingly, high error (5.5–14.8 %) of average HHV_{daf} values for the same type of biomass (in this case, straw) cannot be considered acceptable.

Table 1. Calculated higher heating values on dry and ash free basis (HHV_{daf} MJ kg⁻¹) for the literature agricultural biomass

Sample	Origin	W, %	A _d , %	HHV _w	HHV _d	Ref.	HHV _{daf}	
Wheat straw	South Asian region	8.45	4.99		17.25	[14]	18.16	
	Turkey		8.0		16.80	[15]	18.26	
	mainland China			9.24		16.65	[10]	18.35
		5.36	9.78	16.65	17.59	19.50		
	n.d.			7.70		17.355	[16]	18.80
				6.40		18.905		20.20
		8.87	6.90		17.988	[17]		19.32
	Baja California, Mexico	5.58	17.04	14.86	15.74	[2]	18.97	
	India	6.40	12.59		(16.63)	[11]	19.03	
	California, USA		8.90		17.51	[18], [19]	19.22	
	USA			6		18.44	[20]	19.73
				7.02		17.94	[21]	19.29
	Denmark	7.9	5.8		18.4	[22]	19.4	
	Dnipro region, Ukraine	10.06	7.1			[23]	19.568	
10.83		3.2			19.968			
Tomsk region, Russia			6.35		18.50	[24]	19.75	
			8.55		18.55	[25]	20.28	
Spain	7.7	5.3	(17.344)	18.79	[7]	19.84		
Rye straw		8.7	3.2	(17.113)	18.74		19.36	
Spelt straw	n.d.		7.1		18.7	[1]	19.79	
Rice straw	South Asian region	6.96	20.02		13.48	[14]	16.85	
	Mainland China		12.21		15.50	[10]	17.65	
		4.04	12.72	15.50	16.15		18.62	
	n.d.	8.10	20.38		14.85	[17]	18.65	
	California, USA			13.42		16.28	[18]	18.80
				24.36		14.56		19.25
	USA			18.67		15.09	[21]	18.55
Japan	9.41	14.21			16.30	[26]	19.00	

The end of the table 1

Sample	Origin	W, %	A _d , %	HHV _w	HHV _d	Ref.	HHV _{daf}
	Cambodia		16.11		16.40	[27]	19.55
corn straw	South Asian region	8.78	5.95		17.08	[14]	18.16
	Novosibirsk region, Russia		8.52		16.65	[25]	18.20
				7.18		18.14	[24]
	mainland China	4.22	7.00		17.00	[10]	18.28
				7.31	17.00		17.75
n.d.		7.44	7.65		17.68	[28]	19.14
barley straw	Canada	6.9	10.52	(15.7)	16.86	[5]	18.85
	California, USA		10.30		17.31	[18]	19.30
	Novosibirsk region, Russia		8.85		17.87	[24]	19.61
	Spain	9.8	6.1	(17.369)	19.26	[7]	20.51
rape stalk	mainland China		6.64		16.63	[10]	17.81
		4.61	6.96	16.63	17.43		18.74
mustard straw	India	6.86	14.98		(16.12)	[11]	18.96
rape straw	n.d.	8.68	4.65		18.34	[28]	19.23
rapeseed straw			6.7		18.4	[1]	19.72
	Czech Republic	9.37	4.98	16.71	18.44	[29]	19.61
rape straw pellets		8.03	4.57	17.36	18.88		19.93
oat straw	Poland	12.5	(9.2)		(17.6)	[30]	19.38
	Novosibirsk region, Russia		10.21		17.87	[24]	19.90
flax straw	Canada	7.9	3.26	17.00	18.46	[5]	19.08
	n.d.		3.5		19.1	[1]	19.79
wheat husk	India	5.98	12.1		(16.42)	[11]	18.68
wheat bran	Spain	9	3.5	(17.370)	19.09	[7]	19.78
rice husk/hulls	South Asian region	7.88	14.02		15.45	[14]	18.27
	India	4.65	9.29		16.93	[11]	18.66
	n.d.	8.47	21.24		14.693	[17]	18.66
		8.48	18.64		15.29		18.79
	Brasil	6.89	13.43	16.50	16.50	[31]	19.06
	Krasnodar Region, Russia	21.91			15.33	[25]	19.63
			17.82		16.20	[24]	19.71
	USA		17.86		16.14	[18]	19.65
				20.26		15.84	[21]
	Spain	7.27	13.7	(15.899)	17.15	[7]	19.87
buckwheat husk	Novosibirsk region, Russia		2.05		19.87	[24]	20.29
sunflower husk	Zaporizhzhya region, Ukraine	9.45	3.8			[23]	21.169
	Krasnodar Region, Russia		2.92		25.73	[24]	26.50
corncoobs	Turkey		1.00		17.00	[15], [16]	17.17
	n.d.		1.10		18.795	[16]	19.00
	California		1.36		18.77	[16], [18]	19.03
	Novosibirsk region, Russia		4.86		18.10	[24]	19.03
	Spain	7	2.4	(17.692)	19.02	[7]	19.49
	South Asian region	11.74	10.67		18.36	[14]	20.55
rye cereals	Spain	10.76	1.8	(16.141)	18.09	[7]	18.42
wheat grain		10.3	2.8	(16.325)	18.20		18.72
barley grain		9.9	3	(16.519)	18.33		18.90
oat grain	Poland	10.7	(2.5)		(19.4)	[30]	19.90
flax shive	Novosibirsk region, Russia		3.01		19.75	[24]	20.36
			6.84		19.65	[25]	21.09
olive stone	Spain	11	1.4	(17.884)	20.09	[7]	20.38
	Andalusia, Spain		0.77		20.46	[32]	20.62
olea wastes	northern Portugal		4.0		(21.09)	[9]	21.97
olive pits	California, USA		3.16		21.39	[18]	22.09
beetroot pellets	Spain	12.5	9	(15.095)	17.25	[7]	18.96

In parentheses are the values for which Ref. is not given the basis; n.d. no date.

The aim of this work is to establish the basic value and intervals of HHV_{daf} for agricultural biomass, which can be used to verify data on solid biofuels. The use of such an approach for agricultural biomass seems most appropriate, since it is characterized by high values of A_{d} and, accordingly, a wide interval of variation of HHV_{d} . It is reasonable to estimate the basic value on the basis of a critical review of the literature and experimental studies for certain types of agricultural biomass.

Another important indicator of the quality of solid biofuel is the ash content (A), which, in contrast to HHV, depends on the experimental conditions. Thus, A is determined for solid biofuel according to ISO 18122 at (550 ± 10) °C, for biomass according to ASTM E 1755 at (575 ± 25) °C, for wood according to ASTM D 1102 from 580 to 600 °C. Therefore, a related task of the work was to determine A_{d} for agricultural biomass at different temperatures and evaluate its effect on the HHV_{daf} value.

Materials and methods. Initial samples were taken from industrial batches of agricultural biomass from Belarus, Ukraine and Russia, mainly used as solid biofuel. Laboratory experiments were carried out for general analysis samples with the particle sizes of no more than 1.0 mm prepared according to ISO 14780. The measurements of HHV_{w} and A_{w} were carried out in parallel with the measurements of W according to ISO 18122. W was determined by drying 1–2 g of the sample at (105 ± 2) °C in the aluminum cylindrical container of 70 cm³ to a constant weight for at least 3 h (ISO 18134-3). A_{w} was determined by baking of ~1 g of preliminarily carbonized sample at 550 °C for 120 min in porcelain crucibles (ISO 18122). The hot crucibles were kept in the air for 5 minutes after being removed from the oven, then placed in the desiccator and weighed after 15 min. In W determining the drying oven SNOL 24/200 (AB UMEGA, Lithuania) was used, in the case A the muffle furnace MIMP-3P (LLC MIUS, Russia) was applied. The accuracy of temperature maintenance in the test chambers was no worse than ± 2 °C. Three parallel determinations were made during the measurements, with the maximum difference between the determinations not exceeding 0.2 %. HHV_{w} was determined according to ISO 18125 using the bomb isoperibolic calorimeter BIC 100 (CJSC BMC, Belarus) with the water jacket [33]. Calibration of the calorimeter was carried out with benzoic acid K-3 (certified reference material from VNIIM, St. Petersburg) which has a certified value of the specific energy of combustion equal to 26.454 ± 0.005 MJ kg⁻¹, when weighing in the air [34]. General analysis samples weighing of 1.0–1.2 g were obtained with an accuracy of 0.1 mg with a DV215CD balance (Ohaus, USA) and burned as air-pressed pellets in heat-resistant stainless steel crucible. Copper wire of 0.5 mm diameter was used as a fuse. The initial pressure of oxygen in the calorimeter bomb was 3 MPa. The repeatability of the measurement results averaged 0.05, with a maximum discrepancy not exceeding 0.10 MJ kg⁻¹.

Results and Discussion. Experimental values of HHV_{w} , A_{w} have been recalculated to HHV_{d} , A_{d} and HHV_{daf} according to ISO 16993 (Table 2). The literature and experimental HHV_{daf} values for selected groups of agricultural biomass are combined in Fig. 1, except for the minimum value for straw rice. The results of the ash content determination tests are presented in Table 3. The values of A_{d} obtained at 600 °C are lower than those at 550 °C, but the difference between them does not exceed the ISO 18122 repeatability limit.

Prerequisites for the existence of the basic value of HHV for plants. The plant is an organomineral nanocomposite, the main organic part of which is a lignin-carbohydrate matrix. This matrix is considered from the standpoint of physical chemistry as a quasi-equilibrium, thermodynamically limited ordered system of biopolymers: cellulose, hemicelluloses and lignin [35], which are “soaked” with extractives. The composition, structure, and ratio of matrix components and extractives in plants vary depending on the species, habitat, environmental conditions, and stage of development. However, a comparative analysis of the HHV and biomass composition diagrams [1, 10] indicates that the variability of plant HHV is much lower than the diversity and variability of its constituents. Plant growth and development processes are characterized by a dynamic equilibrium in which the content of some components changes at the expense of others, while HHV remains almost constant. That is, a plant substance is considered “as a thermodynamically self-organizing nanobiocomposite system” [35], in which the main changing parameter is entropy. The existence of such a system allows us to propose a unified value of HHV_{daf} for the plant kingdom. The variation of this value is ± 10 %, and for certain types of biomass, for example, for hardwood or softwood, ± 5 % [36]. The constancy of HHV_{daf} means that variation in plant components has an energy limit, which is probably regulated during evolution. On the other hand, the lability of HHV_{daf} is the energetic basis of the biodiversity generation mechanism to ensure survival

Table 2. Ash content (A , %) and higher heating value (HHV, MJ kg⁻¹) of the studied samples

Sample	Origin	n	A_d	ΔA_d	HHV _d	Δ HHV _d	HHV _{daf}	Δ HHV _{daf}
Rape straw	Minsk region, Belarus	2	5.85	5.8–5.9	18.40	18.1–18.7	19.54	19.2–19.9
Rape straw pellets	Gomel region, Belarus	5	6.01	4.0–8.4	18.61	18.3–18.9	19.80	19.6–20.0
	Brest region, Belarus	3	6.60	2.7–8.8	18.40	17.8–19.2	19.70	19.5–19.8
	Grodno region, Belarus	2	4.52	4.4–4.7	18.78	18.7–18.9	19.66	19.6–19.8
Rape straw pellets (with additives)		2	4.13	3.7–4.6	18.97	18.9–19.0	19.79	19.7–19.9
Wheat straw	Minsk region, Belarus	5	5.08	3.5–7.7	19.73	18.8–20.5	20.78	20.4–21.3
Wheat straw pellets		1	9.55		17.72		19.60	
Triticale straw		1	5.24		18.69		19.73	
Triticale straw pellets		1	6.82		18.21		19.54	
Rye straw pellets	Mogilev region, Belarus	1	3.63		18.98		19.69	
Corn straw	Krasnodar region, Russia	3	5.68	4.2–8.3	18.63	18.2–18.9	19.75	19.7–19.8
Oat husk	Belarus	1	4.51		18.35		19.21	
Rice husk pellets	n.d.	1	2.81		19.07		19.63	
Buckwheat husk pellets	Belarus	1	18.67		16.13		19.84	
Soybean husk pellets	Kursk region, Russia	3	2.82	1.6–4.1	19.46	19.2–19.7	20.02	20.0–20.1
Rye seeds	Minsk region, Belarus	1	3.14		19.50		20.13	
Small barley seeds		1	1.81		18.42		18.76	
Grain hulling waste		1	2.84		18.53		19.08	
Grain wastes from malting production	Belsolod JSC, Belarus	1	3.66		18.42		19.12	
Malt polishing waste		2	2.46	3.9–4.9	18.00	17.9–18.1	18.83	18.8–18.9
Malt sprouts		1	5.73		18.53		19.66	
Grain processing waste / pellets	bakery plants / elevators, Belarus	1	6.95		18.99		20.41	
Grain waste / sawdust pellets		7	11.54	5.9–19.6	17.65	16.1–18.9	19.95	19.9–20.1
Rapeseed oil cake	Minsk region, Belarus	2	7.03	4.5–9.6	19.03	18.7–19.4	20.47	20.3–20.7
Rapeseed spring		1	3.92		30.21		31.44	
		1			28.39		29.53	

Rapeseed meal spring	1	7.02		20.47		22.02	
Rapeseed winter	1			29.29		30.51	
Rapeseed meal winter	1	7.67		19.44		21.06	
Rapeseed meal	1	7.53		19.61		21.21	
Soybean meal	1	5.47		19.92		21.08	
Sunflower meal	1	5.86		19.79		21.00	
Sunflower husk / pellets	3	4.52	3.1–7.1	20.03	19.5–20.3	20.98	20.9–21.0
Sunflower husk	5	2.97	2.6–3.5	20.81	20.6–21.0	21.51	21.2–21.8
Sunflower husk pellets	1	5.99		20.54		21.85	
Sunflower husk oilseed	1	5.98		21.55		22.93	
Flax shive / sunflower husk (50 %)	1	5.29		20.34		21.48	
Flax shive / sunflower husk (30 %)	1	4.46		20.19		21.13	
Flax shives spinning waste / briquettes	3	8.48	7.1–10.9	20.77	20.0–21.9	22.69	22.0–23.7
Flax shives	1	2.03		19.56		19.97	
Pruzhany flax mill, Belarus	1	1.85		20.35		20.74	
Slonim flax mill, Belarus	1	13.85		17.21		19.98	
Postavy flax plant, Belarus	1	1.97		20.01		20.42	
Grogno/Vitebsk region, Belarus	6	6.56	2.7–19.9	19.23	16.7–20.3	20.59	19.7–20.9
Orsha boiler-house, Belarus	1	3.89		20.27		21.09	
Gorodeya / Skidel sugar factory, Belarus	6	3.61	3.2–4.2	17.79	17.6–18.1	18.40	18.2–18.8
Olive stone shells	2	0.67	0.6–0.7	20.34	20.3–20.4	20.48	20.5–20.5

n.d. no date, n number of samples, Δ the interval from minimum to maximum values.

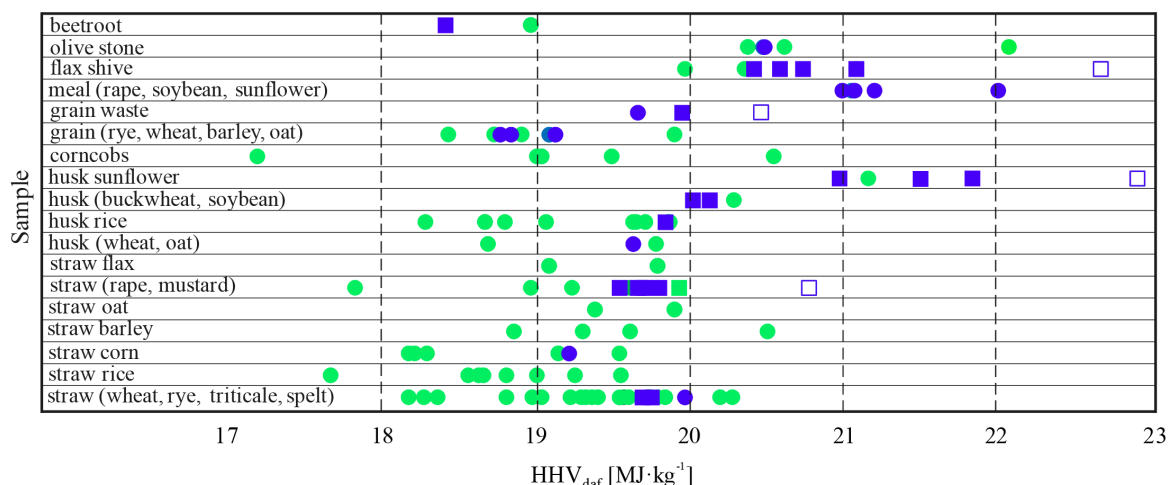


Fig. 1. Higher heating value on dry and ash free basis. Experimental data (●), (■) pellets/ briquettes, (□) with additives. Literature data (●), (■) pellets

T a b l e 3. Ash content on dry basis (A_d , %)

Sample	550 °C, 4 h	600 °C, 4 h	Difference	Repeatability limit ISO 18122
Flax shives	5.88 (0.11)	5.32 (0.20)	-0.56	0.56
	3.44 (0.03)	3.34 (0.03)	-0.10	0.34
Rape straw	7.38 (0.09)	6.82 (0.12)	-0.56	0.71
Wheat straw	9.56 (0.09)	9.29 (0.01)	-0.27	0.94
Sugar beet pulp	3.81 (0.07)	3.52 (0.17)	-0.29	0.37

In parentheses are the repeatability values.

and/or adaptation in changing environmental conditions. The highest variability of HHV_{daf} is observed for individual plant parts: bark, leaves, fruits (seeds, shells), through which communication with the environment is translated. The smallest variation in HHV_{daf} accounts for the largest part of the plant, i.e. the trunk or stem.

The values of HHV_{daf} for agricultural biomass, short rotation forestry, hardwood and softwood, calculated according to [37] are (19.46 ± 1.12) , (20.13 ± 0.80) , (20.16 ± 0.56) and (20.53 ± 0.80) $MJ\ kg^{-1}$, respectively. It can be seen that in the series agricultural biomass – short rotation forestry – hardwood the value of HHV_{daf} increased by $0.7\ MJ\ kg^{-1}$, which is due to the accumulation of carbon during the life of the plant. The high variability of the average value (20.1 ± 1.7) $MJ\ kg^{-1}$ confirms that it is impossible to establish the basic value of HHV_{daf} for all types of biomass with an error of less than $\pm 8\ %$.

Galhano dos Santos et al. [38] proposed a hierarchical cluster analysis based on the ultimate data (C, H, O, N, S), which then used to estimate the HHV of a sample according to its position within the cluster. The samples are grouped in clusters in terms of their “similarity”. In the present work, we will take as the basis the HHV_{daf} , the value of which for agricultural biomass will be estimated in different ways.

The basic value of HHV_{daf} for agricultural biomass. The HHV_{daf} value = (19.46 ± 1.12) $MJ\ kg^{-1}$ for 23 agricultural biomass calculated from [37] data correlates with the similar value (19.7 ± 2.0) $MJ\ kg^{-1}$ for 128 agricultural wastes of northern Portugal calculated from [9].

The HHV_{daf} value is a free term in the equations from Table 4. For different types of biomass, HHV_{daf} values vary between 2.1 (18.96 to 21.04) $MJ\ kg^{-1}$, which is, on average, (19.88 ± 0.60) $MJ\ kg^{-1}$.

The aim of the work was to calculate HHV_{daf} as the sum of HHV_{daf} of the main components of biomass, taking into account their percentage content. For this purpose there were used HHV_{daf} (in $MJ\ kg^{-1}$) for cellulose (17.36), hemicelluloses (17.54) and lignin (25.0) [43] taking into account their content, normalized to 100 % [44]. Thus, for 115 samples of 53 species of herbaceous and agricultural biomass containing (in %) 46.1 of cellulose, 30.2 of hemicelluloses and 23.7 of lignin [44], the calculated average $HHV_{ef,daf}$ value was 19.23 $MJ\ kg^{-1}$. The calculated $HHV_{ef,daf}$ values for straw of most crops are the same (in $MJ\ kg^{-1}$): barley straw (19.08), oat

Table 4. Equations for higher heating value calculation on dry basis (HHV_d , MJ kg^{-1})

$\text{HHV}_d = \text{HHV}_{\text{daf}} - aA_d$	R^2	Sample	Ref.
$\text{HHV}_d = 18.960 - 0.22527A_d$	0.88	Rice straw and wheat straw	[39]
$\text{HHV}_d = 19.24 - 0.22A_d$	0.58	Biomass	[40]
$\text{HHV}_d = 19.246 - 0.196A_d$	0.89	Field crops (straws)	[18]
$\text{HHV}_d = 19.914 - 0.2324A_d$	0.63	Biomass	[41]
$\text{HHV}_d = 20.067 - 0.234A_d$	0.73	All biomass	[18]
$\text{HHV}_d = 20.086 - 0.261A_d$	0.91	Greenhouse crop	[42]
$\text{HHV}_d = 21.042 - 0.282A_d$	0.71	Food and fibre processing wastes	[18]

straw (19.10), rape straw (19.09), rye straw (18.99), triticale straw (19.00), wheat straw (19.13), corn stovers (19.13) coincide with the experimental value (19.03) for rape straw [43]. The lowest (18.57) and the highest (20.13) $\text{HHV}_{\text{ef,daf}}$ values were obtained for rice straw and legume straw, respectively. This is due to the lowest (14.9 %) and highest (35.3 %) lignin content, on the one hand, and the highest A and lowest extractives content, on the other hand, respectively. Most importantly, the average value of $\text{HHV}_{\text{ef,daf}}$ for straw of 19.19 MJ kg^{-1} is the same as the average value for herbaceous and agricultural biomass of 19.23 MJ kg^{-1} . Adding to which the contribution of extractives 0.38 MJ kg^{-1} taken from [43] gives $\text{HHV}_{\text{daf}} = 19.6 \text{ MJ kg}^{-1}$.

The average value of HHV_{daf} for agricultural biomass samples from Fig. 1, except for samples with additives, is $(19.58 \pm 0.91) \text{ MJ kg}^{-1}$. The frequency histogram HHV_{daf} for the same samples indicates that 11% of them are between 18.15 and 18.65 MJ kg^{-1} , and 82 % are between 18.65 and 20.61 MJ kg^{-1} (Fig. 2, above). This asymmetry in the probability density of the distribution is especially noticeable for straw samples (Fig. 2, below), which is related to the prevalence of “underestimated” values of HHV_{daf} in the literature and “overestimated” values of HHV_{daf} for pellets.

This analysis allows us to take the basic value HHV_{daf} for agricultural biomass equal to $(19.6 \pm 0.6) \text{ MJ kg}^{-1}$. The maximum error of the experimental determination of HHV_{daf} is $\pm 0.3 \text{ MJ kg}^{-1}$. It is calculated based on the reproducibility limit from ISO 18125 for HHV_d , equal to 0.4 MJ kg^{-1} and the reproducibility limit from ISO 18122 for A_d , equal to 2.0 at $A_d = 10 \%$.

The basic value is the average HHV_{daf} value for all agricultural biomass species or the plant as a whole. At the same time, individual species of agricultural biomass or plant parts have HHV_{daf} that differ from the basic value and are conveniently represented as intervals of variation of HHV_{daf} . Differences are due to a change in the ratio of components in the lignin-carbohydrate matrix or in the extract during crop processing. Thus, HHV_{daf} is reduced by the mono-, di and polysaccharides such as fructose, sucrose, glucose, cellulose, starch, pectin, but is increased by lignin, proteins, oils, resin acid, terpenes and et al. For example, from the flax straw with $\text{HHV}_{\text{daf}} = 19.8 \text{ MJ kg}^{-1}$ [1], the flax fiber (richer in cellulose) with $\text{HHV}_{\text{daf}} = 17.8 \text{ MJ kg}^{-1}$ is separated and the flax shive (richer in lignin) with $\text{HHV}_{\text{daf}} = 20.5 \text{ MJ kg}^{-1}$ is remained.

HHV_{daf} variation for certain types of agricultural biomass. In practice, the value of HHV_{daf} is a benchmark for identifying and verifying data on solid biofuels from agricultural biomass. For a more accurate estimation, the HHV_{daf} intervals for certain types of agro-residues should be established.

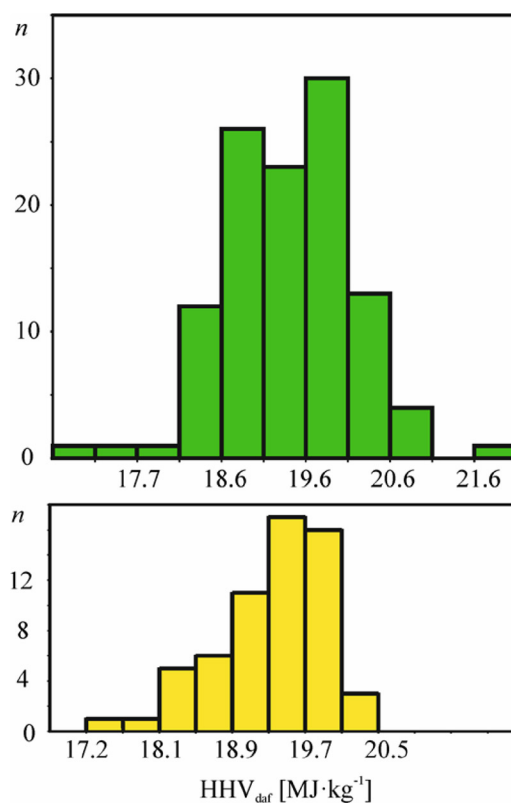


Fig. 2. Higher heating value on dry and ash-free basis. Histogram for samples ($n = 112$) of agricultural biomass (higher) and for samples ($n = 60$) of straw (below)

The literature values of HHV_{daf} for straw vary in the wide range 3.7 (16.85 to 20.55) MJ kg^{-1} (Table 1) and average $(19.13 \pm 0.72) \text{ MJ kg}^{-1}$. Experimental values for straw rape, wheat, rye, corn, triticale from Belarus vary in the narrow range 0.7 (19.21 to 19.90) MJ kg^{-1} (Table 2) and average $(19.47 \pm 0.35) \text{ MJ kg}^{-1}$. The proposed range of HHV_{daf} variation for straw is from 19 to 20 MJ kg^{-1} . The HHV_{daf} values for straw (rape, wheat, triticale) pellets are 0.13–0.20 MJ kg^{-1} higher than for straw (rape, wheat, triticale), respectively (Table 2). A similar difference (0.19 MJ kg^{-1}) can be traced from the literature data for rapeseed straw and rape straw pellets (Table 1). The higher values of HHV_{daf} for pellets are due to “light” carbonization (carbon content increased by 0.2–0.5 %) of raw materials in the process of pelletizing. The HHV_{daf} values for the 12 straw rape pellets (Table 2) vary within a narrow range of 19.5 to 20.0 MJ kg^{-1} . Going beyond the upper limit of the HHV_{daf} interval for 5 similar samples 20.4–21.3 MJ kg^{-1} indicates that they contain rapeseed oil cake with $\text{HHV}_{\text{daf}} = 31.4 \text{ MJ kg}^{-1}$.

The $\text{HHV}_{\text{daf}} = 18.40 \text{ MJ kg}^{-1}$ for sugar beet pulp pellets derived from waste sugar production is lower than the basic value due to the high content (up to 50 %) of pectins having a low $\text{HHV}_d = 13.73 \text{ MJ kg}^{-1}$ [20] or $\text{HHV}_{\text{daf}} = 14.9\text{--}16.3 \text{ MJ kg}^{-1}$ [46]. Rye seed (18.76) and small barley seed (19.12), as well as grains of other cereals, have HHV_{daf} values at the lower limit of the basic value range, which is associated with high (over 50 %) content in the endosperm of seeds of starch with $\text{HHV}_{\text{daf}} = 17.1\text{--}17.3 \text{ MJ kg}^{-1}$ [46]. The values of HHV_{daf} (in MJ kg^{-1}) for grain hulling waste (19.12), oat husk (19.63) and mail polishing waste (19.66), rice husk pellets (19.84) correspond to the basic value. The slight increase in HHV_{daf} for buckwheat husk pellets (20.02) and soybean pellets (20.12) is explained by pelletizing of husks with higher lignin content (buckwheat) with $\text{HHV}_d = 25.0 \text{ MJ kg}^{-1}$ [43] or proteins (soybean) with $\text{HHV}_d = 24.1 \text{ MJ kg}^{-1}$ [46], respectively. The overestimated HHV_{daf} values for malt sprouts (20.41 MJ kg^{-1}) are explained by the high (over 30 %) protein content. Even higher HHV_{daf} values of 21.0–22.0 MJ kg^{-1} are observed for meals (rape, soybean, sunflower), which, with a similar protein content, contain significantly less mono- and disaccharides compared to sprouts. Abnormally high HHV_{daf} values for rapeseed spring (29.53) and rapeseed winter (30.51) are directly proportional to their oil content of 41.64 and 48.32 %, respectively, having $\text{HHV}_{\text{daf}} = 39.59 \text{ MJ kg}^{-1}$ [45].

Flax shives are the residue after separation of low-energy cellulose fibers, which has an increased lignin content and corresponding values of $\text{HHV}_{\text{daf}} = 20.0\text{--}21.1 \text{ MJ kg}^{-1}$ (Tables 1, 2) exceeding the upper limit of the basic value. Adding 50% sunflower husk to flax shives increases the HHV_{daf} value to 21.5 MJ kg^{-1} . Values above 22.0 MJ kg^{-1} for industrial flax shive spinning waste indicate the ingress of oiling agents used in the spinning machines into the flax shives.

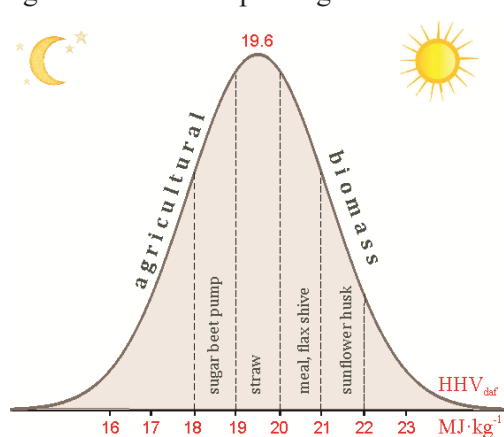


Fig. 3. Higher heating value on dry and ash-free basis. The basic value and intervals for certain types

Acknowledgments This work was supported by the State program of scientific research of Belarus «Chemical processes, reagents and technologies, bio-regulators and bio-organic chemistry» (2021–2025), subprogram «Woodchemistry-2», project 2.4.03.03. Authors are grateful to M.S. Elena Petrova for the English version of the manuscript.

The sunflower husk is characterized by abnormally high HHV_{daf} values from 21.2 to 21.9 MJ kg^{-1} , which is explained by the presence of wax. A further increase in HHV_{daf} to 22.9 MJ kg^{-1} is explained by the residual content of sunflower oil in the husk. And the value of $\text{HHV}_{\text{daf}} = 26.5 \text{ MJ kg}^{-1}$ [24] from Table 1 means that it is not sunflower husk but sunflower cake.

Conclusions. The concept of a unified value of HHV_{daf} for plants was proposed. It is substantiated to take the average value $\text{HHV}_{\text{daf}} = 19.6 \text{ MJ kg}^{-1}$ for agricultural biomass as a baseline for identifying or verifying data on solid bio-fuel. The intervals of HHV_{daf} variation (in MJ kg^{-1}) from 18 to 19 for sugar beet pulp, from 19 to 20 for straw (wheat, rye, corn, barley, rape, oat, flax), from 20 to 21 for meal (rape, soybean, sunflower) and flax shives, from 21 to 22 for sunflower husk, were established (Fig. 3).

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биорганическая химия» (2021–2025 гг.), подпрограмма «Лесохимия-2», проект 2.4.03.03. Авторы признательны Е. Г. Петровой за английскую версию рукописи.

References

1. Godin B., Lamaudière S., Agneessens R., Schmit T., Goffart J. P., Stilmant D., Gerin P. A., Delcarte J. Chemical composition and biofuel potentials of a wide diversity of plant biomasses. *Energy and Fuels*, 2013, vol. 27, no. 5, pp. 2588–2598. <https://doi.org/10.1021/ef3019244>
2. Montero G., Coronado M. A., Torres R., Jaramillo B. E., García C., Stoytcheva M., Vázquez A. M., León J. A., Lambert A. A., Valenzuela E. Higher heating value determination of wheat straw from Baja California, Mexico. *Energy*, 2016, vol. 109, pp. 612–619. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.05.011>
3. Demirbaş A. Calculation of higher heating values of biomass fuels. *Fuel*, 1997, vol. 76, no. 5, pp. 431–434. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)85520-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)85520-2)
4. Demirbaş A. Relationships between lignin contents and heating values of biomass. *Energy Conversion Management*, 2001, vol. 42, no. 2, pp. 183–188. [https://doi.org/10.1016/S01968904\(00\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S01968904(00)00050-9)
5. Naik S., Goud V. V., Rout P. K., Jacobson K., Dalai A. K. Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel. *Renewable Energy*, 2010, vol. 35, no. 8, pp. 1624–1631. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.08.033>
6. Gravalos I., Xyradakis P., Kateris D., Gialamas T., Bartzialis D., Giannoulis K. An experimental determination of gross calorific value of different agroforestry species and bio-based industry residues. *Natural Resources*, 2016, vol. 7, no. 1, pp. 57–68. <https://doi.org/10.4236/nr.2016.71006>
7. García R., Pizarro C., Lavín A. G., Bueno J. L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource Technology*, 2012, vol. 103, no. 1, pp. 249–258. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.004>
8. Suárez J. A., Luengo C. A., Felfli F. F., Bezzon G., Beatón P. A. Thermochemical properties of Cuban biomass. *Energy Sources*, 2000, vol. 22, no. 10, pp. 851–857. <https://doi.org/10.1080/00908310051128156>
9. Enes T., Aranha J., Fonseca T., Lopes D., Alves A., Lousada J. Thermal properties of residual agroforestry biomass of Northern Portugal. *Energies*, 2019, vol. 12, no. 8, pp. 1418. <https://doi.org/10.3390/en12081418>
10. Wang X., Yang Z., Liu X., Huang G., Xiao W., Han L. The composition characteristics of different crop straw types and their multivariate analysis and comparison. *Waste Management*, 2020, vol. 110, pp. 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.05.018>
11. Singh H., Sapra P. K., Sidhu B. S. Evaluation and characterization of different biomass residues through proximate and ultimate analysis and heating value. *Asian Journal Engineering and Applied Technology*, 2013, vol. 2, no. 2, pp. 6–10.
12. Prem Ananth Surendran C., Shanmugam P. Correlation between empirical formulae based stoichiometric and experimental methane potential and calorific energy values for vegetable solid wastes. *Energy Reports*, 2021, vol. 7, pp. 19–31. <https://doi.org/10.1016/j.egypr.2020.10.071>
13. Adapa P., Tabil L., Schoenau G., Opoku A. Pelletting characteristics of selected biomass with and without steam explosion pretreatment. *International Journal Agricultural and Biological Engineering*, 2010, vol. 3, no. 3, pp. 62–79. <https://doi.org/10.3965/j.issn.1934-6344.2010.03.062-079>
14. Danish M., Naqvi M., Farooq U., Naqvi S. Characterization of South Asian agricultural residues for potential utilization in future 'energy mix'. *Energy Procedia*, 2015, vol. 75, pp. 2974–2980. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.604>
15. Demirbas A., Gullu D., Çağlar A., Akdeniz F. Estimation of calorific values of fuels from lignocellulosics. *Energy Sources*, 1997, vol. 19, no. 8, pp. 765–770. <https://doi.org/10.1080/00908319708908888>
16. Parikh J., Channiwala S. A., Ghosal G. K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel*, 2005, vol. 84, no. 5, pp. 487–494. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.010>
17. Channiwala S. A., Parikh P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, 2002, vol. 81, no. 8, pp. 1051–1063. [https://doi.org/10.1016/S00162361\(01\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S00162361(01)00131-4)
18. Ebeling J. M., Jenkins B. M. Physical and chemical properties of biomass fuels. *Transaction of the American Society of Agricultural Engineers (ASAE)*, 1985, vol. 28, no. 3, pp. 898–902. <https://doi.org/10.13031/2013.32359>
19. Gaur S., Reed T. B. *Thermal Data for Natural and Synthetic Fuels*. New York: Marcel Dekker Inc., 1998.
20. Ioelovich M. Y. Study of thermal energy of alternative solid fuels. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*, 2018, vol. 8, no. 4, pp. 117–124. <http://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-4-117-124>
21. Blunk S. L., Jenkins B. M. Combustion properties of lignin residue from lignocellulosics fermentation. CA, Davis: University of California., 2000, pp. 1385–1391.
22. Trinh T. N., Jensen P. A., Dam-Johansen K., Knudsen N. O., Sørensen H. R., Hvilsted S. Comparison of lignin, macroalgae, wood, and straw fast pyrolysis. *Energy and Fuels*, 2013, vol. 27, no. 3, pp. 1399–1409. <https://doi.org/10.1021/ef301927y>
23. Ryztsov V. F., Matvejchik A. C., Chernyavskij N. V., Rudavina E. V. Experimental research of mineral composition of straw and husks on their thermal performance. *Alternativnaya Energetika i Ekologiya = Alternative Energy and Ecology*, 2012, vol. 7, pp. 94–100 (in Russian).
24. Bychkov A. L., Denkin A. I., Tikhova V. D., Lomovsky O. I. Prediction of higher heating values of plant biomass from ultimate analysis data. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, vol. 130, no. 3, pp. 1399–1405. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6350-0>
25. Bychkov A. L., Denkin A. I., Tihova V. D., Lomovsky O. I. Prediction of higher heating values of lignocellulose from elemental analysis. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya = Chemistry of Plant Raw Material*, 2014, no. 3, pp. 99–104 (in Russian). <https://doi.org/10.14258/jcpr.1403099>
26. Phayom W., Umezaki C., Tanaka M. Relationships between major constituents, storage conditions, and higher heating values of rice straw. *Engineering in Agriculture, Environment and Food*, 2012, vol. 5, no. 2, pp. 76–82. [https://doi.org/10.1016/S1881-8366\(12\)80018-8](https://doi.org/10.1016/S1881-8366(12)80018-8)
27. Chaloupková V., Ivanova T., Hutla P., Špunarová M. Ash melting behavior of rice straw and calcium additives. *Agriculture*, 2021, vol. 11, no. 12, p. 1282. <https://doi.org/10.3390/agriculture11121282>
28. Tortosa Masiá A. A., Buhre B. J. P., Gupta R. P., Wall T. F. Characterising ash of biomass and waste. *Fuel Processing Technology*, 2007, vol. 88, no. 11–12, pp. 1071–1081. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.06.011>
29. Bradna J., Malaták J., Velebil J. Impact of differences in combustion conditions of rape straw on the amount of flue gases and fly ash properties. *Agronomy Research*, 2017, vol. 15, no. 3, pp. 649–657.

30. Górnicki K., Kaleta A., Winiczenko R. Prediction of higher heating value of oat grain and straw biomass. *ICoRES 2019 in E3S Web of Conferences*, 2020, vol. 154, no. 01003, p. 1–7. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202015401003>
31. Virmond E., De Sena R. F., Albrecht W., Althoff C. A., Moreira R. F. P. M., José H. J. Characterisation of agroindustrial solid residues as biofuels and potential application in thermochemical processes. *Waste Management*, 2012, vol. 32, no. 10, pp. 1952–1961. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.014>
32. Mata-Sánchez J., Pérez-Jiménez J. A., Díaz-Villanueva M. J., Serrano A., Núñez-Sánchez N., López-Giménez F. J. Statistical evaluation of quality parameters of olive stone to predict its heating value. *Fuel*, 2013, vol. 113, pp. 750–756. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.06.019>
33. Maksimuk Yu., Ponomarev D., Sushkova A., Krouk V., Vasarenko I., Antonava Z. Standard molar enthalpy of formation of vanillin. *Journal of the Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, vol. 131, no. 2, pp. 1721–1733. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6651-3>
34. Korchagina E. N. Metrological characteristics of K-1 and K-3 reference benzoic acids. *Measurement Techniques*, 2001, vol. 44, no. 11, pp. 1138–1142. <https://doi.org/10.1023/A:1014021519763>
35. Bogolitsyn K. G., Gusakova M. A., Krasikova A. A. Molecular self-organization of wood lignin–carbohydrate matrix. *Planta*, 2021, vol. 254, no. 30, pp. 1–21. <https://doi.org/10.1007/s00425021-03675-4>
36. Maksimuk Yu. V., Ponomarev D. A., Kursevich V. N., Fes'ko V. V. Calorific value of wood fuel. *Lesnoy zhurnal = Forestry journal*, 2017, vol. 4, pp. 116–129 (in Russian). <https://doi.org/10.17238/issn0536-1036.2017.4.116>
37. Peduzzi E., Boissonnet G., Maréchal F. Biomass modelling: Estimating thermodynamic properties from the elemental composition. *Fuel*, 2016, vol. 181, pp. 207–217. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2016.04.111>
38. Galhano dos Santos R., Bordado J. C., Mateus M. M. Estimation of HHV of lignocellulosic biomass towards hierarchical cluster analysis by Euclidean's distance method. *Fuel*, 2018, vol. 221, pp. 72–77. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.092>
39. Huang C., Han L., Liu X., Yang Z. Models predicting calorific value of straw from the ash content. *International Journal Green Energy*, 2008, vol. 5, no. 6, pp. 533–539. <https://doi.org/10.1080/15435070802498507>
40. Jain A. K. Correlation models for predicting heating value through biomass characteristics. *Journal of Agricultural Engineering*, 1997, vol. 34, no. 3, pp. 12–25.
41. Sheng C., Azevedo J. L. T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Biomass and Bioenergy*, 2005, vol. 28, no. 5, pp. 499–507. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2004.11.008>
42. Callejón-Ferre A. J., Velázquez-Martí B., López-Martínez J. A., Manzano-Agugliaro F. Greenhouse crop residues: Energy potential and models for the prediction of their higher heating value. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, vol. 15, no. 2, pp. 948–955. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2010.11.012>
43. Maksimuk Yu., Antonava Z., Krouk V., Korsakova A., Kursevich V. Prediction of higher heating value (HHV) based on the structural composition for biomass. *Fuel*, 2021, vol. 299, no. 120860, pp. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120860>
44. Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L. K., Vassileva C. G., Morgan T. J. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*, 2012, vol. 94, pp. 1–33. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.030>
45. Maksimuk Yu. V., Antonova Z. A., Fes'ko V. V., Kursevich V. N. Diesel biofuel viscosity and heat of combustion. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2009, vol. 45, no. 5, pp. 343–348. <https://doi.org/10.1007/s10553-009-0147-1>
46. Kienzle E., Schrag I., Butterwick R., Opitz B. Calculation of gross energy in pet foods: new data on heat combustion and fibre analysis in a selection of foods for dogs and cats. *Journal Animal Physiology and Animal Nutrition*, 2001, vol. 85, no. 5–6, pp. 148–157. <https://doi.org/10.1046/j.14390396.2001.00311.x>

Information about the authors

Maksimuk Yury 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: maksimuk@bsu.by

Kursevich Vera N. – Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str, 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kursevich@bsu.by

Korsakova Alina S. – Junior Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str, 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.korsakova@mail.ru

Antonova Maria V. – Ph. D. (Biology), Senior Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str, 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mariantonova@gmail.com

Krouk Vladimir S. – Ph. D. (Chemistry), Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, (14, Leningradskaya Str, 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krouk@bsu.by

Информация об авторах

Максимук Юрий Владимирович – канд. хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник. НИИ физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: maksimuk@bsu.by

Курсевич Вера Николаевна – науч. сотрудник. НИИ физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krouk@bsu.by

Корсакова Алина Сергеевна – мл. науч. сотрудник. НИИ физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: a.korsakova96@mail.ru

Антонова Мария Викторовна – канд. биол. наук, ст. науч. сотрудник. НИИ физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mariantonova@gmail.com

Крук Владимир Сергеевич – канд. хим. наук, науч. сотрудник. НИИ физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krouk@bsu.by