

Синтез прооксидантов на основе отходов масложирового производства с использованием ультразвуковой технологии

Наталья В. Ерофеева¹ VGTA.Erofeeva@yandex.ru
Владимир И. Корчагин¹ kvi-vgta@rambler.ru
Артем В. Протасов² pav-vgta86@mail.ru

¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

² ООО «Вектор Полимир», ул. Кольцовская, 46а, офис 106, г. Воронеж, 394030, Россия

Реферат. Использование смеси жирных кислот (ЖК) без разделения при синтезе прооксидантов (ПО), представляющих собой соли металлов переменной валентности, позволяет реализовать эффективную утилизацию отходов со стадии рафинации растительных масел. Использование смеси ЖК при синтезе ПО обосновано схожестью ИК-спектров смеси ЖК и стеариновой кислоты (СК). Синтез ПО осуществляли по способу, включающему омыление смеси ЖК соединениями натрия с последующим взаимодействием с соединениями двух и трехвалентного железа. Применение ультразвукового воздействия высокой интенсивности 150÷200 Вт/дм³ при синтезе в расплаве способствует интенсификации процесса и обеспечивает проведение стадии омыления при температуре 150÷170 °С, а стадии синтеза ПО при температуре порядка 110 °С с выходом свыше 99,0% масс. при общей продолжительности менее 20 мин. Использование высокоэффективного ультразвукового воздействия при синтезе КЖ снижает выбросы загрязняющих веществ (ЗВ) в атмосферу через неплотности реактора, т.к. при синтезе стеарата железа (СЖ) отмечено уменьшение выбросов ЗВ в атмосферу более, чем в 13 раз, а при синтезе КЖ только в 5,5 раз, что обусловлено наличием низкокипящих ЖК, в том числе непредельных в смеси.

Ключевые слова: карбоксилаты железа, прооксиданты, оксибиоразлагаемый полиэтилен, жирные кислоты, выход продукта, синтез, ультразвуковое воздействие

Synthesis of Pro-oxidants based on waste oil and fat production

Natalia V. Erofeeva¹ VGTA.Erofeeva@yandex.ru
Vladimir I. Korchagin¹ kvi-vgta@rambler.ru
Artem V. Protasov² pav-vgta86@mail.ru

¹ Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19, Voronezh, 394036, Russia

² Vector Polimir, Koltsovskaya str., 46a, Voronezh, 394030, Russia

Summary. The use of a mixture of fatty acids (LC) without separation in the synthesis of Pro-oxidants (PO), which are salts of metals of variable valence, allows for the effective utilization of waste from the stage of refining vegetable oils. The use of the LC mixture in the synthesis of SOFTWARE is justified by the similarity of the IR spectra of the mixture of LC and stearic acid (SC). SOFTWARE synthesis was carried out by a method including saponification of the mixture with sodium compounds, followed by interaction with compounds of two and trivalent iron. The use of ultrasound exposure to high-intensity 150÷200 W/dm³ in the synthesis in the melt promotes the intensification of the process and ensures the implementation stage of the saponification at a temperature of 150÷170 °C, and the stage of synthesis at a temperature of about 110 °C with the release of more than 99,0% of the mass. with a total duration less than 20 min. Using highly efficient ultrasonic treatment during the synthesis of QOL reduces emissions of polluting substances (pollutants) into the atmosphere through leakage of the reactor, because in the synthesis of iron stearate (FW) observed decrease in emissions of SV into the atmosphere more than 13 times, and in the synthesis of QL only 5.5 times, due to the presence of low-boiling LC, including unsaturated in the mixture.

Keywords: iron carboxylates, prooxidants, oxo biodegradable polyethylene, fatty acids, product yield, synthesis, ultrasonic influence

Введение

Анализ литературных источников [1–4] показал, что карбоксилаты металлов переменной валентности являются эффективными прооксидантами (ПО) синтетических полимеров.

Цель работы – получение полимерных пленок, способных к ускоренному разрушению (окислению) под воздействием природных факторов, что позволит снизить негативное влияние на окружающую среду полимерных отходов. С этой целью в последнее время чаще

применяют биodeградируемые полипропиленовые пленки с добавкой стеарата железа (СЖ) [5].

Следует отметить, что железо является микроэлементом, содержащимся в почве и водных природных объектах. В связи с этим железо является приоритетным соединением при получении ПО, т. к. содержание его в оксибиоразлагаемом полиэтилене (ОБПЭ) ограничено. Промышленный синтез карбоксилатов металлов переменной валентности осуществляют с применением нефтехимических реагентов,

Для цитирования

Ерофеева Н.В., Корчагин В.И., Протасов А.В. Синтез прооксидантов на основе отходов масложирового производства с использованием ультразвуковой технологии // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80. № 3. С. 362–367. doi:10.20914/2310-1202-2018-3-362-367

For citation

Yerofeeva N.V., Korchagin V.I., Protasov A.V. Synthesis of Pro-oxidants based on waste oil and fat production. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2018. vol. 80. no. 3. pp. 362–367. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2018-3-362-367

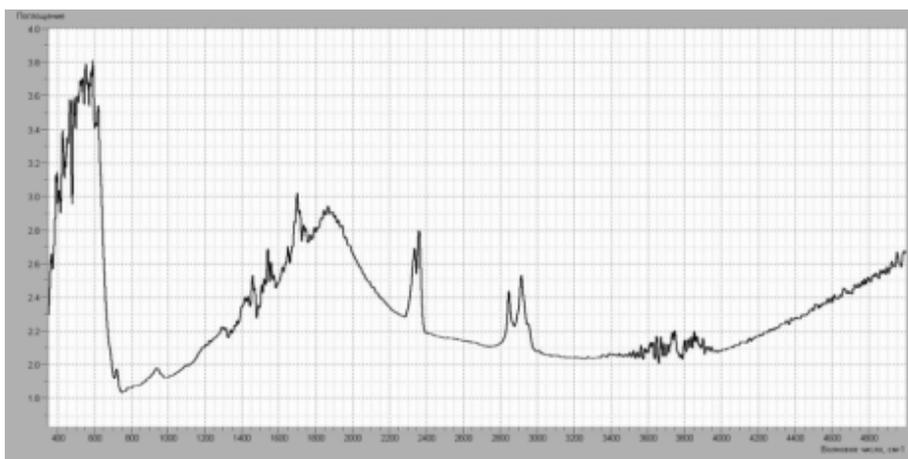
в частности, стеариновой кислоты и минеральных солей.

Ежегодно в России образуется более 150 тыс. т жидких отходов на стадии щелочной рафинации масел в виде соапстока, содержащего омыленные свободные жирные кислоты как, нейтральные жиры и нежировые вещества, являющиеся ценными компонентами [6].

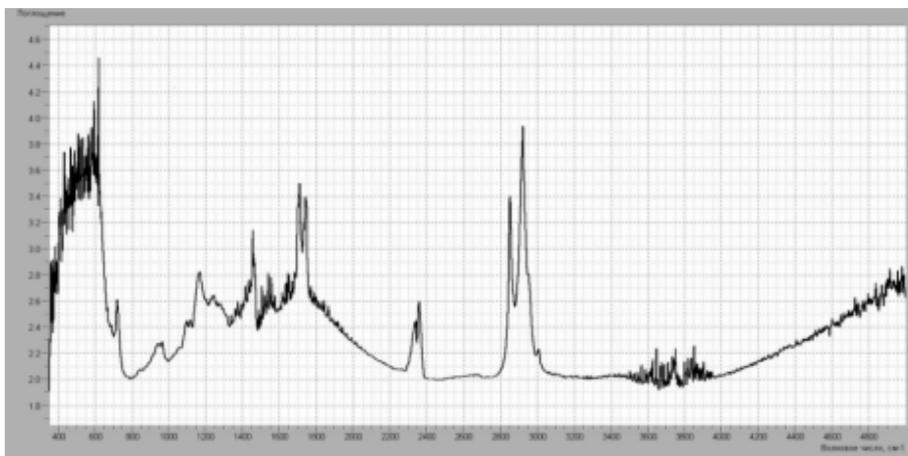
Синтез ПО с использованием смеси ЖК кислот без разделения, вместо стеариновой кислоты целесообразен также по эколого-

экономическим соображениям, т. к. утилизируются отходы со стадии рафинации растительных масел в качестве вторичных ресурсов, при этом исключается энергоемкая стадия вакуумной ректификации.

Возможность использования смеси жирных кислот вместо стеариновой кислоты [7] может быть обосновано схожестью ИК-спектров – смеси жирных кислот и стеариновой кислоты (рисунок 1, а и б).



а



б

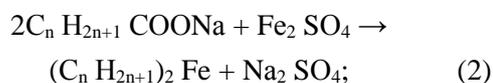
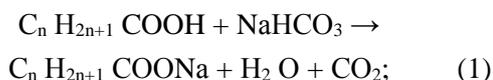
Рисунок 1. ИК-спектр: а – жирные кислоты, выделенные из соапстока; б – стеариновая кислота

Figure 1. IR spectrum: a – fatty acids isolated from the soapstock; b – stearic acid

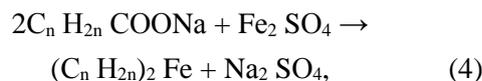
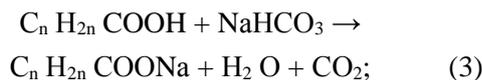
Материалы и методы

В работе ПО в виде КЖ (реакция 1–4) были получены в две стадии с использованием смеси ЖК по следующим реакциям:

для насыщенных кислот:



для ненасыщенных кислот:



где n – от 8 – 22.

Синтез ПО – КЖ осуществляли по способу [8], включающему омыление смеси жирных кислот соединениями натрия с последующим взаимодействием с соединениями металлов

переменной валентности. В качестве жирнокислотного компонента использовали смесь ЖК, выделенных из соапстока светлых растительных масел с кислотным числом $100 \div 120$ мг КОН/г. Процесс омыления проводили гидрокарбонатом или карбонатом натрия при непрерывном перемешивании в температурном диапазоне $190 \div 220$ °С до получения смеси карбоксилатов натрия с кислотным числом $1,0 \div 1,3$ мг КОН/г. После чего в эту смесь равномерно подавали неорганические соединения двух- или трехвалентного железа, сернокислое железо и оксид железа в мольном соотношении 2:1 для соединений двухвалентного железа или 3:1 для соединений трехвалентного железа. Полученную смесь нагревали до температуры $105 \div 160$ °С при непрерывном перемешивании до превращения карбоксилатов натрия в КЖ железа с кислотным числом до 1,0 мг КОН/г. Затем агломерат в виде соединения сульфата натрия удаляли из реакционной смеси промывкой. Использование гидроксида железа при синтезе ПО позволяет исключить стадию промывки, но использование сульфата железа может быть продиктовано доступностью.

Использование хлорида железа при синтезе ПО было исключено из-за высокой коррозионной активности и образования хлористых соединений, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду.

Изучение процесса омыления смеси ЖК, выделенных из соапстока, проводили в сравнении со стеариновой кислотой при непрерывном перемешивании и в температурном интервале $190 \div 210$ °С с использованием в качестве омыляющего агента гидроксида натрия и гидрокарбоната натрия. В результате были получены карбоксилаты и стеарат натрия с кислотным числом $1,0 \div 1,3$ мг КОН/г.

Из рисунка 2 видно, что выход карбоксилата натрия – 91,4% (масс.) достигается с использованием омыляющего агента гидроксида натрия в течение 60 мин при температуре 190 °С. Повышение температуры с 190 до 210 °С способствует максимальному выходу карбоксилата натрия порядка 95,3% (масс.). Использование стеариновой кислоты обеспечивает выход стеарата натрия при температуре 210 °С не менее 98,0% (масс.), что несколько выше по отношению к смеси ЖК. Наличие примесей в смеси ЖК снижает выход целевого продукта при омылении. Проведение процесса омыления при синтезе КЖ ограничено температурой кипения низкокипящих компонентов смеси кислот,

в частности, пальмитиновой кислоты (температура кипения – 215 °С), содержание которой в смеси составляет порядка 6,0% (масс.).

Использование стеариновой кислоты позволяет достичь максимального значения выхода ПО, но с учетом эколого-экономической целесообразности рекомендуется использовать смесь ЖК, выделенных из соапстока без разделения.

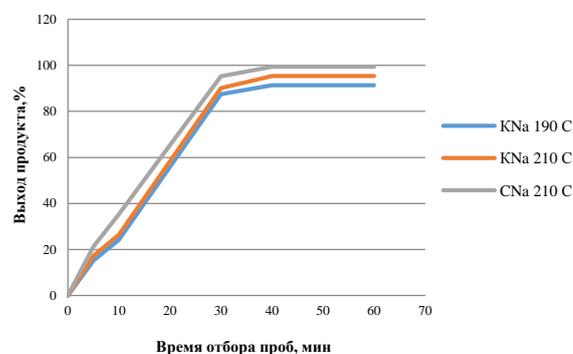


Рисунок 2. Выход смеси карбоксилатов натрия и стеарата натрия в зависимости от продолжительности синтеза в присутствии NaOH при температуре – 190 и 210 °С

Figure 2. The yield of a mixture of sodium carboxylates and sodium stearate depending on the duration of synthesis in the presence of NaOH at a temperature of 190 and 210 °С

Влияние омыляющего агента на выход натриевых солей ЖК, выделенных из соапстока производства растительных масел, представлено на рисунке 3.

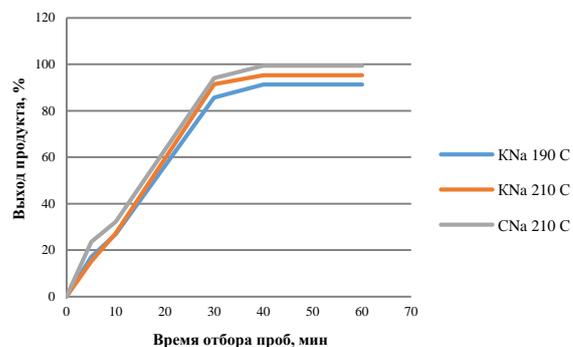


Рисунок 3. Выход смеси карбоксилатов натрия и стеарата натрия в зависимости от продолжительности синтеза в присутствии NaHCO₃ при температуре 190 и 210 °С

Figure 3. Yield of a mixture of sodium carboxylate and sodium stearate depending on the duration of synthesis in the presence of NaHCO₃ at 190 and 210 °С

Из рисунка 3 видно, что выход карбоксилата натрия – 91,4% (масс.) достигается с использованием омыляющего агента гидрокарбоната натрия в течение 40 мин при температуре 190 °С. Повышение температуры с 190 до 210 °С способствует выходу смеси карбоксилата натрия

не менее 96,0% (масс.). Использование в качестве омыляющего агента при синтезе ПО гидрокарбоната натрия обеспечивает максимальный выход карбоксилатов натрия при температуре 210 °С свыше 99,0% (масс.), что несколько выше по отношению к гидроксиду натрия. Повышение выхода карбоксилатов натрия при омылении смеси ЖК, выделенных из соапстока, при использовании гидрокарбоната натрия обусловлено интенсификацией процесса за счет равномерного выделения диоксида углерода из реакционного объема.

Из рисунка 4 видно, что выход КЖ – 91,3% (масс.) достигается с использованием сульфата железа в реакционной системе в виде расплава карбоксилата натрия при продолжительности процесса 40 мин. и температуре 190 °С. Повышение температуры с 190 до 210 °С способствует максимальному выходу – 94,8% (масс.), при этом отмечается начало газообразования, связанное с кипением пальмитиновой кислоты, содержание которой составляет порядка 6,0% (масс.). Проведение процесса синтеза КЖ ограничено температурой кипения низкокипящих компонентов смеси жирных кислот.

Использование гидроксида железа при синтезе ПО позволяет достичь более высокого показателя выхода целевого продукта – КЖ и исключить стадию промывки. Однако, исходя из доступности реагента, т. е. экономической целесообразно, предпочтение было отдано сульфату железа.

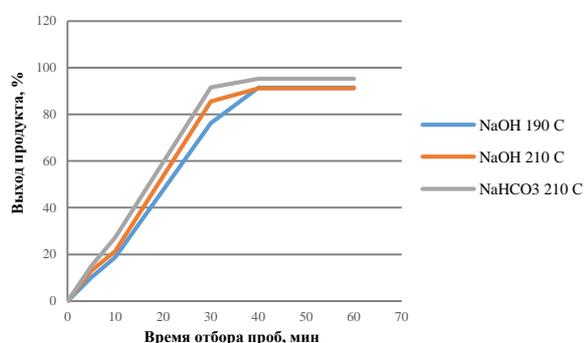


Рисунок 4. Выход СЖ и КЖ в зависимости от продолжительности синтеза при температурах, °С: 1 – КЖ – 190; 2 – КЖ – 210; 3 – СЖ – 210

Figure 4. The output of iron stearate and iron carboxylates depending on the duration of synthesis at temperatures, °С: 1 – iron carboxylates - 190; 2 – iron carboxylates - 210; 3 – iron stearate - 210

Интенсификация процесса двухстадийного синтеза ПО была достигнута при использовании ультразвуковой технологии по разработанному способу [9]. Синтез экспериментальных образцов ПО проводили на опытно-промышленной установке, снабженной ультразвуковыми датчиками, с использованием гидрокарбоната натрия в качестве омыляющего агента. Синтез проводили в инертной среде во избежание термоокисления

непредельных жирных кислот. На первой стадии омыление смеси жирных кислот проводили с использованием перемешивающего устройства с числом оборотов 60 об/мин и при воздействии ультразвукового генератора с удельной мощностью 200 Вт/дм³ в течение 10 мин. При этом температуру поддерживали порядка 160±10 °С, а показатель рН среды на уровне 9,0±0,25. После чего полученные карбоксилаты натрия обрабатывали сульфатом или гидроксидом железа при воздействии ультразвуковым генератором с удельной мощностью 200 Вт/дм³ в течение 10 мин до достижения кислотного числа не более 0,5 мг КОН/г.

В результате на первой стадии (омыления) при температуре не более 170 °С продолжительность составила не более 10 мин. На второй стадии при начальной температуре синтеза 110 °С продолжительность сократилась с 75 до 10 мин. При этом было отмечено повышение температуры на 10÷15 °С за счет ультразвукового воздействия.

На рисунке 5 представлены зависимости выхода СЖ и КЖ, которые идентичны, но отличаются по внешнему виду.

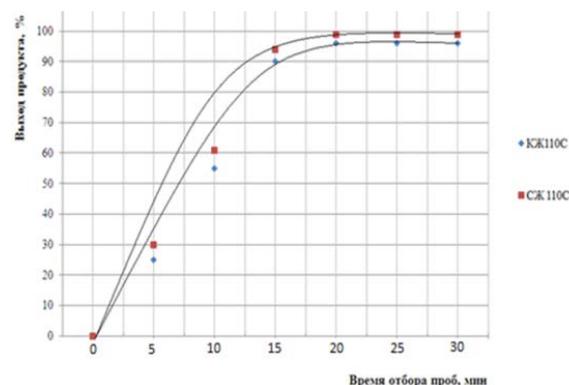


Рисунок 5. Выход СЖ и КЖ в зависимости от продолжительности синтеза ПО при температуре 110 °С с использованием ультразвукового воздействия: 1) карбоксилат железа; 2) стеарат железа

Figure 5. Output of coolant and coolant depending on the duration of synthesis AT a temperature of 110 °С using ultrasonic action: 1) iron carboxylate; 2) iron stearate



Рисунок 6. Внешний вид синтезированных СЖ и КЖ

Figure 6. Appearance of synthesized iron stearate and iron carboxylate

Образцы СЖ и КЖ, синтезированные с использованием ультразвука, представлены на рисунке 6.

Применение ультразвукового воздействия высокой интенсивности 150÷200 Вт/дм³ при синтезе в расплаве позволяет проводить процесс при температуре 150÷170 °С с выходом ПО свыше 99,0% масс. при общей продолжительности менее 20 мин.

В таблице 1 представлено расчетное количество загрязняющих веществ, выделяющихся через неплотности реактора, при синтезе СЖ и КЖ, которое было получено с использованием методики «Расчета количества вредных веществ, поступающих из трубопроводов и оборудования, находящегося под давлением» [10].

Таблица 1.

Количество загрязняющих веществ, выделяющихся через неплотности реактора, при синтезе СЖ и КЖ

Table 1.

The amount of pollutants released through the reactor leaks in the synthesis of iron stearate and iron carboxylate

Наименование Name		Кол-во ЗВ, выделяющихся при различной температуре, мг/ч Amount of pollutants released at different temperatures, mg / h			
Преооксидант Prooxidant	ЗВ (кислота) Pollutants (acid)	На 1-й стадии Stage 1		На 2-й стадии Stage 2	
		210 °С	170 °С (с УЗ)	160 °С	110 °С (с УЗ)
Стеарат железа Iron stearate	Стеариновая Stearic	1,990	0,1500	0,0800	0,0013
	Итого Total	1,990	0,1500	0,0800	0,0013
Смесь карбоксилатов железа The mixture of iron carboxylates	Каприловая Caprylic	8,350	1,7200	1,1440	0,0850
	Олеиновая Oleic	0,068	0,0037	0,0017	0,00001
	Стеариновая Stearic	0,840	0,0680	0,0360	0,0006
	Итого Total	9,258	1,7917	1,1817	0,0856

Примечание. Среднее содержание органических кислот в смеси при синтезе прооксиданта составляло % (масс.): низкокипящие – 13; предельные – 53 и непредельных – 34.

Note. The average content of organic acids in the mixture in the synthesis of Prooksidanta was % (masses): boiling – 13; Limit – 53 and unlimited – 34.

Из таблицы 1 следует, что использование ультразвуковой технологии при синтезе СЖ, снижает выбросы в атмосферу более, чем в 13 раз, однако при синтезе КЖ только в 5,5, что обусловлено наличием низкокипящих жирных кислот, в том числе непредельных.

Заключение

Использование высокоэффективного ультразвукового воздействия при синтезе КЖ

с использованием смеси ЖК, выделенных из отхода стадии рафинации растительных масел, обеспечивает следующие преимущества процесса:

- повышение экологической безопасности;
- сокращение продолжительности;
- снижение энергоемкости;
- уменьшение металлоемкости реакционного оборудования;
- регулирование технологических параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1 Roy P.K., Surekha P., Raman R., Rajagopal C. Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behaviour of LDPE // Polymer Degradation and Stability. 2009. V. 94. № 7. P. 1033–1039.

2 Sheikh K.A., Kang Y.B., Rouse J.J., Eccleston G.M. Influence of hydration state and homologous composition of magnesium stearate on the physical chemical properties of liquid paraffin lipogels // International Journal of Pharmaceutics. 2011. V. 4. № 1–2. P. 121–127.

3 Zhou Q.T., Qu L., Larson I. et al. Improving aerosolization of drug powders by reducing powder intrinsic cohesion via a mechanical dry coating approach // International Journal of Pharmaceutics. 2010. V. 394. № 1–2. P. 50–59.

4 Kuchmenko T.A., Korchagin V.I., Drozdova E.V., Yerofeeva N.V. et al. Assessment of the degree of destruction of biodegradable polyethylene films due to UV radiation according to an «electronic nose» // Moscow University Chemistry Bulletin. 2017. V. 72. № 5. P. 227–235.

5 Кучменко Т.А., Корчагин В.И., Дроздова Е.В., Ерофеева Н.В. и др. Оценка степени деструкции пленок из оксобиоразлагаемого полиэтилена под действием УФ-излучения по информации «электронного носа» // Вестник Московского университета. Серия 2: химия. 2017. № 5. P. 240–249.

6 Vijayakumar C.T., Chitra R., Surender R., Pitchaimari G. et al. Development of photodegradable environment friendly polypropylene films // Plastic and Polymer Technology. 2013. V. 2. P. 22–34.

7 Пояркова Т.Н., Сотникова Е.В., Сотников В.С. Направление ресурсосбережения в процессах рафинации и переработки жидких отходов масложировой промышленности // Экология промышленного производства. 2013. С. 40–43.

8 Корчагин В.И., Ерофеева Н.В., Протасов А.В. Биодegradация модифицированных прооксидантами полиэтиленовых пленок // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. № 1. С. 14–19.

9 Пат. № 2607207, RU, C09F9/00. Способ получения карбоксилатов железа / Корчагин В.И., Протасов А.В., Ерофеева Н.В., Суркова А.М. Заявл. 2015126307; Опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1.

10 Пат. № 2618858, RU, C09F9/00. Способ получения карбоксилатов металлов переменной валентности / Корчагин В.И., Ерофеева Н.В., Протасов А.В., Енютина М.В. Заявл. 2016116838; Опубл. 11.05.2017, Бюл. № 14.

11 Тищенко Н.Ф. Охрана атмосферного воздуха. Расчет содержания вредных веществ и их распределение в воздухе. М.: Химия, 1991. 368 с.

REFERENCES

1 Roy P.K., Surekha P., Raman R., Rajagopal C. Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behaviour of LDPE. *Polymer Degradation and Stability*. 2009. vol. 94. no. 7. pp. 1033–1039.

2 Sheikh K.A., Kang Y.B., Rouse J.J., Eccleston G.M. Influence of hydration state and homologous composition of magnesium stearate on the physical chemical properties of liquid paraffin lipogels. *International Journal of Pharmaceutics*. 2011. vol. 4. no. 1–2. pp. 121–127.

3 Zhou Q.T., Qu L., Larson I. et al. Improving aerosolization of drug powders by reducing powder intrinsic cohesion via a mechanical dry coating approach hit. *International Journal of Pharmaceutics*. 2010. vol. 394. no. 1–2. pp. 50–59.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Наталья В. Ерофеева соискатель, кафедра промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, VGTA.Erofeeva@yandex.ru

Владимир И. Корчагин д.т.н., профессор, кафедра промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, kvi-vgta@rambler.ru

Артем В. Протасов к.т.н., доцент, кафедра промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, pav-vgta86@mail.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Наталья В. Ерофеева написала рукопись, отредактировала её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат

Владимир И. Корчагин предложил методику проведения эксперимента и организовал производственные испытания

Артем В. Протасов консультация в ходе исследования

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 01.07.2018

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 20.08.2018

4 Kuchmenko T.A., Korchagin V.I., Drozdova E.V., Yerofeeva N.V. et al. Assessment of the degree of destruction of biodegradable polyethylene films due to UV radiation according to an «electronic nose». *Moscow University Chemistry Bulletin*. 2017. vol. 72. no. 5. pp. 227–235.

5 Kuchmenko T.A., Korchagin V.I., Drozdova E.V., Yerofeeva N.V. et al. *Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 2: Khimiya* [Bulletin of Moscow University. Series 2: Chemistry]. 2017. no. 5. pp. 240–249. (in Russian)

6 Vijayakumar C.T., Chitra R., Surender R., Pitchaimari G. et al. Development of photodegradable environment friendly polypropylene films. *Plastic and Polymer Technology*. 2013. vol. 2. pp. 22–34.

7 Pojarkova T.N., Sotnikova E.V., Sotnikov V.S. Direction of resource saving in the processes of refining and processing of liquid waste oil and fat industry. *Ehkologiya promyshlennogo proizvodstva* [Ecology of industrial production]. 2013. pp. 40–43. (in Russian)

8 Korchagin V.I., Erofeeva N.V., Protasov A.V. Biodegradation of polyethylene films modified with prooxidants. *Ehkologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and industry of Russia]. 2018. vol. 22. no. 1. pp. 14–19. (in Russian)

9 Korchagin V.I., Protasov A.V., Erofeeva N.V., Surkov A.M. Sposob polucheniya karboksilatov zheleza [A method of obtaining carboxylates of iron]. Patent RF, no. 2607207, 2017. (in Russian)

10 Korchagin V.I., Erofeev N.V., Protasov A.V., Tutina M.V. Sposob polucheniya karboksilatov metallov peremennoj valentnosti [A method of obtaining carboxylates of metals of variable valency]. Patent RF, no. 2618858. 2017. (in Russian)

11 Tishchenko N.F. Oхрана атмосферного воздуха. Расчет содержания вредных веществ и их распределение в воздухе [Protection of atmospheric air. Calculation of the content of harmful substances and their distribution in the air]. Moscow, Chemistry, 1991. 368 p. (in Russian)

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Natalia V. Erofeeva applicant, industrial ecology, equipment of chemical and petrochemical industries department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, VGTA.Erofeeva@yandex.ru

Vladimir I. Korchagin Dr. Sci. (Engin.), professor, industrial ecology, equipment of chemical and petrochemical industries department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, kvi-vgta@rambler.ru

Artem V. Protasov Cand. Sci. (Engin.), assistant professor, industrial ecology, equipment of chemical and petrochemical industries department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, pav-vgta86@mail.ru

CONTRIBUTION

Natalia V. Erofeeva proposed a scheme of the experiment and organized production trials

Vladimir I. Korchagin proposed a scheme of the experiment and organized production trials

Artem V. Protasov consultation during the study

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 7.1.2018

ACCEPTED 8.20.2018