

УДК 676.2.052, 621.3.048.1

## **ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ХИТИН-ГЛЮКАНОВОГО КОМПЛЕКСА *ASPERGILLUS NIGER* В КОМПОЗИЦИИ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ ВИДОВ БУМАГИ**

© Е.Г. Смирнова<sup>1\*</sup>, Н.М. Журавлева<sup>2</sup>, Д.В. Кизеветтер<sup>2</sup>, А.С. Резник<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095 (Россия), e-mail: smirnova@yandex.ru

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251 (Россия)

В работе представлены результаты экспериментов по улучшению эксплуатационных характеристик электроизоляционной бумаги, как компонента высоковольтной бумажно-пропитанной изоляции, за счет введения в бумажную массу модифицирующей добавки. Предложен экологически безопасный и экономически целесообразный способ получения модифицирующей добавки из хитин-глюканового комплекса *Aspergillus niger* (ХГК А.н.) – многотоннажного отхода производства лимонной кислоты. Модифицирующую добавку вводили в бумажную массу в количестве 5–10% к массе абсолютно сухого волокна сульфатной электроизоляционной целлюлозы. Образцы бумаги подвергали ускоренному термическому старению при температуре 140 °C в течение 250 ч. Значения кратковременной электрической прочности образцов бумаги с модифицирующей добавкой как в исходном, так и в состаренном состоянии превосходили аналогичную характеристику образца бумаги без добавок. Введение в состав целлюлозной основы модифицирующей добавки способствовало повышению нагревостойкости бумаги, сохраняя показатель механической прочности на высоком уровне в процессе длительного термического старения: у бумаги из 100% целлюлозы после 250 ч ускоренного термического старения предел механической прочности на разрыв снизился в 2.1 раза; у бумаги, содержащей 5% ХГК А.н. – в 1.5 раза, а у бумаги, в состав которой было введено 10% модифицирующей добавки, указанный показатель за время испытаний не изменился. Сравнительная оценка сорбционной активности целлюлозного компонента проводилась путем определения коэффициента светопропускания трансформаторного масла относительно эталона в процессе термического старения. Установлено, что модификация электроизоляционной бумаги биополимером также повышает ее сорбционную активность по отношению к продуктам деструкции компонентов бумажно-пропитанной изоляции в условиях каталитического влияния меди.

**Ключевые слова:** целлюлоза, электроизоляционная бумага, хитин-глюкановый комплекс *Aspergillus niger*, механическая прочность, кратковременная электрическая прочность.

### **Введение**

Мировой объем производства лимонной кислоты (ЛК) составляет 400 тыс. т в год. Ее основными производителями считаются такие страны, как КНР, США, Франция и Россия (ЗАО «Цитробел», Белгород). Объем российского рынка ЛК достиг 39 тыс. т в год [1], а годовой прирост спроса на продукт составляет порядка 15–20%.

К числу побочных продуктов данного производства, помимо безопасного гипсового шлама и цемента,

Смирнова Екатерина Григорьевна – доктор технических наук, профессор, e-mail: smirnova@yandex.ru

Журавлева Наталья Михайловна – кандидат технических наук, доцент, e-mail: Natalia-Zhurav@mail.ru

Кизеветтер Дмитрий Владимирович – доктор физико-математических наук, профессор, e-mail: dmitrykiesewetter@gmail.com

Резник Александр Сергеевич – кандидат технических наук, инженер, e-mail: alexxxandr2803@mail.ru

относится биомасса мицелия гриба *Aspergillus niger*: при получении 1 т ЛК в зависимости от условий ферментации образуется 120–230 кг а.с. мицелия. В случае хранения указанная биомасса становится источником загрязнения канцерогенами, иммуносупрессорами и аллергенами [2]. В то же время она является стабильным и дешевым источником хитинсодержащего сырья (рис. 1а, б).

\* Автор, с которым следует вести переписку.



Рис. 1. ХГК *Aspergillus niger* – отход производства лимонной кислоты: *а* – в гранулах; *б* – в виде порошка

Исследования показали [3], что из множества мицелиальных грибов самое высокое содержание хитин-глюкановых комплексов (ХГК) – 45–49% обнаружено именно в *Aspergillus niger*, причем оно зависит от способа культивирования и состава питательной среды. В состав ХГК из *Aspergillus niger* входят: хитин – 81.6–90.4% (который, в отличие от хитина ракообразных, образует с глюканом трудноразрушаемые комплексы); глюкан – 0.5–15.1%; меланин – 2.1–3.3%.

В настоящее время все более актуальными становятся задачи рационального использования природных и энергетических ресурсов, а также – утилизации промышленных отходов, которые могут нанести вред окружающей среде. Поиск способов применения ХГК *Aspergillus niger* (в дальнейшем – ХГК А.н.) может решить часть указанных проблем, связанных с недостатком хитинового сырья и опасными отходами производства лимонной кислоты, а физико-химические и биологические свойства ХГК А.н. предопределяют широкие возможности его эффективного использования, в том числе для повышения работоспособности электроизоляционной бумаги [4, 5] (как базового компонента высоковольтной бумажно-пропитанной изоляции [6]).

Действительно, в процессе эксплуатации электротехнических устройств с бумажно-пропитанной изоляцией (БПИ) электроизоляционная бумага (ЭИБ) и компоненты изоляционной системы неизбежно деградируют вследствие развития термоокислительных процессов [7–9]. Результатом «старения» материалов являются (прежде всего) снижение средней степени полимеризации макромолекул целлюлозы и механической прочности бумаги [4, 7, 10–12], а также рост диэлектрических потерь электроизоляционной жидкости (что приводит к дальнейшему росту температуры) [6].

Хорошо известно [4, 7, 11–17], что ресурс электротехнического оборудования с указанным видом изоляции зачастую зависит именно от работоспособности бумаги. Поэтому комплекс мер по стабилизации характеристик ЭИБ в процессе эксплуатации, направленных на повышение механической и электрической прочности целлюлозного материала, а также его сорбционной активности (способствующей замедлению разрушения компонентов БПИ за счет связывания продуктов деструкции и ионогенных примесей), позволит увеличить срок службы дорогостоящих электротехнических устройств. В первую очередь сказанное относится к силовым трансформаторам, для которых данный вид изоляции до настоящего времени незаменим [4, 11, 16–19].

Согласно [20, 21], модификация целлюлозной основы ЭИБ биополимером хитозан в количестве 0.5–2.0% от массы а.с. волокна обеспечивает повышение кратковременной электрической и механической прочности, а также сорбционной способности бумаги по отношению к продуктам деструкции компонентов изоляции. Однако «чистый» хитозан, выделенный из ракообразных, является дефицитным и дорогостоящим продуктом, и по этой причине мало пригоден для бумажной промышленности. Поэтому изучение возможности и целесообразности использования с указанной целью ХГК А.н. в качестве модифицирующей добавки в композицию ЭИБ представляется актуальной и практически полезной задачей, имеющей не только экологическую составляющую, но и направленной на повышение энергоэффективности высоковольтной техники.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В настоящем исследовании модификация целлюлозной основы электроизоляционной бумаги осуществлялась структурообразующим компонентом – ХГК *Aspergillus niger* (отход производства лимонной кислоты). Гранулы ХГК А.п. измельчались до состояния порошка со средним диаметром частиц 20–50 мкм. Порошок отличался низкой смачиваемостью водой (частицы порошка ХГК А.п. находятся на поверхности жидкости даже после 24 ч выдержки в водной среде при периодическом перемешивании), вследствие чего проводилась предварительная подготовка модифицирующей добавки. В работе [22] (авторами которой предложен способ получения добавки из ХГК *Aspergillus niger*, используемой при производстве бумаги для повышения механической прочности бумажного листа, а также – удержания наполнителей и мелких волокон) ХГК *Aspergillus niger* предварительно выдерживается в концентрированном растворе гидроксида натрия или гидроксида калия (10–50%) при температуре 80–90 °C в течение 2 ч. Это способствует полному растворению мицелия и образованию вязкого раствора, который (как предложено в [22]) нейтрализуют соляной кислотой и без дальнейшей модификации используют в качестве добавки к бумажной массе. Вводимый компонент представляет собой полимер, химически связанный с глюкозамином, который адсорбируется на волокнах целлюлозы и способствует повышению прочности целлюлозного материала.

В нашем исследовании [23] предварительная обработка порошка ХГК *Aspergillus niger* включала в себя выдерживание в 5% растворе гидроксида натрия при комнатной температуре в течение 1, 2 и 24 ч, после чего частицы модифицирующей добавки исследовались при помощи микроскопа (рис. 2а, б, в). Если после 1 ч обработки частицы порошка приобретали округлую, сглаженную форму (рис. 2а), то после обработки в течение 24 ч наблюдалось нарастание мелкой фракции (рис. 2в).

На микрофотографии (рис. 3) хорошо видно, что после предварительной обработки в течение 1 ч мелко-дисперсные фрагменты ХГК А.п. приобретали форму коротких, утолщенных волокон, после чего модифицирующую добавку вводили в бумажную массу в количестве 5–10% к массе а. с. электроизоляционной целлюлозы марки ЭКБ. Целлюлозу предварительно размалывали в лабораторном ролле (ISO 5264/1) до  $45\pm2$  °ШР.

Предлагаемый способ получения модифицирующей добавки, на наш взгляд, является экономически более выгодным и экологически безопасным, чем представленный в патенте [22]; требует минимального расхода химикатов и не нуждается в использовании нагрева.

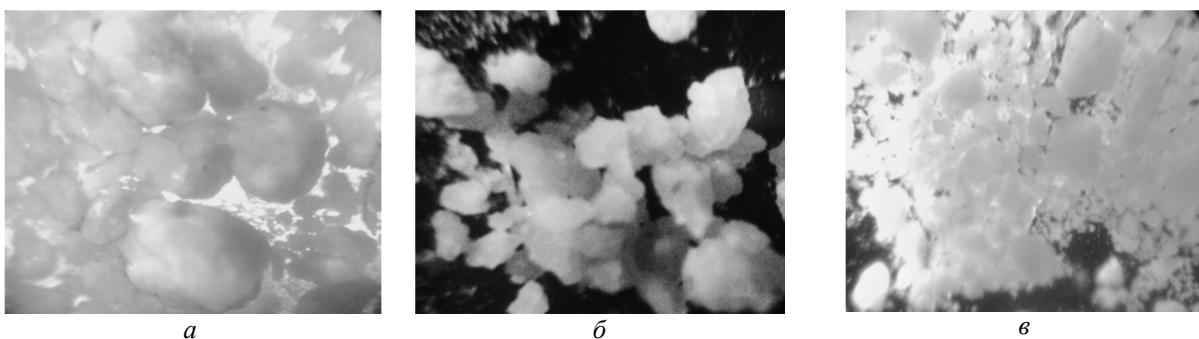


Рис. 2. Микрофотографии (Х400) частиц порошка ХГК *Aspergillus niger* после выдерживания в 5% растворе гидроксида натрия в течение: а – 1 ч; б – 2 ч; в – 24 ч



Рис. 3. Микрофотография (Х400) частиц порошка ХГК *Aspergillus niger* после выдерживания в 5% растворе гидроксида натрия в течение 1 ч

Для проверки влияния ХГК А.п. на электрофизические свойства ЭИБ в лабораторных условиях на листоотливном аппарате (ISO 5269/2) были изготовлены однослойные образцы бумаги из 100% ЭИЦ (№1 – прототип), а также образцы модифицированной ЭИБ (№2 и 3), состав и некоторые характеристики которых представлены в таблице 1. Плотность и толщина бумаги определялась по ГОСТ 27015-86, предел механической прочности на разрыв по ISO 1924-2. Кратковременную электрическую прочность (по 10–20 значений на точку) измеряли с использованием лабораторной высоковольтной пробивной установки на переменном электрическом токе частотой 50 Гц (скорость подъема напряжения составляла 3 кВ/с) и электродной системы: «шар» (диаметром 6 мм) – «плоскость» (диаметром 25 мм). Давление верхнего электрода на образец составляло ( $10 \pm 1$  кПа).

Необходимо отметить, что при введении в бумажную массу модифицирующей добавки без предварительной обработки (образец №2) композит отличался шероховатостью, а с поверхности бумаги отделялись частицы порошка. Более низкой (в среднем на 40% по сравнению с бумагой из 100% ЭИЦ) оказалась и его кратковременная электрическая прочность, что в сочетании с высокой капиллярной впитываемостью гипотетически свидетельствовало об отсутствии структурирующей функции модифицирующей добавки.

В то же время электрическая прочность образца №3 (в который ХГК А.п. вводился после выдерживания в щелочи в течение 1 ч) оказалась на 25% выше, чем у бумаги из 100% ЭИЦ (при близких значениях плотности образцов). Данный факт позволял предположить встраиваемость волокон ХГК А.п. в структуру бумажного полотна, что косвенно подтвердили и экспериментальные результаты, представленные в таблицах 2 и 3.

Их анализ показывает, что введение в состав целлюлозной основы опытной ЭИБ модифицирующей добавки способствовало повышению нагревостойкости бумаги, сохраняя показатель механической прочности бумаги на высоком уровне в процессе длительного термического старения: у бумаги из 100% целлюлозы после 250 ч ускоренного термического старения предел механической прочности на разрыв снизился в 2.1 раза; у бумаги, содержащей 5% ХГК А.п., – в 1.5 раза, а у ЭИБ, в состав которой было введено 10% модифицирующей добавки, указанный показатель за время испытаний не изменился.

Таблица 1. Электрофизические характеристики лабораторных образцов диэлектрической бумаги

Свойство	Образец и его состав	Образец №1 (100% ЭИЦ)	Образец №2 (95%ЭИЦ+5%ХГК А.п.) без предварительной обработки ХГК	Образец №3 (95%ЭИЦ+5%ХГК А.п.) после обработки ХГК NaOH в течение 1 ч
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0.310	0.307	0.308	
Средняя толщина, мм	0.28	0.29	0.28	
Капиллярная впитываемость, мм	38	54	40	
Кратковременная электрическая прочность, кВ/мм	6.0	3.5	7.5	

Таблица 2. Значения предела механической прочности на разрыв образцов бумаги в процессе ускоренного термического старения в воздушной среде при температуре 140 °C

Состав образца ЭИБ	Время термического старения, ч					
	0	50	100	150	200	250
	Предел механической прочности на разрыв, МПа					
100% ЭИЦ	17.2±0.8	14.7±0.9	11.1±0.5	9.9±0.5	8.1±0.4	6.9±0.4
95% ЭИЦ + 5% ХГК	14.8±0.4	14.5±0.4	14.1±0.3	12.2±0.3	10.7±0.6	10.0±0.4
90% ЭИЦ + 10% ХГК	21.3±0.4	20.1±0.4	19.8±0.4	19.1±0.3	20.0±0.3	21.2±0.5

Таблица 3. Значения кратковременной электрической прочности образцов бумаги в процессе ускоренного термического старения в воздушной среде при температуре 140 °C

Состав образца ЭИБ	Время термического старения, ч					
	0	50	100	150	200	250
	Кратковременная электрическая прочность, кВ/мм					
100% ЭИЦ	6.5±0.3	6.6±0.2	6.5±0.2	6.3±0.3	6.5±0.4	6.5±0.3
95% ЭИЦ+5% ХГК	7.4±0.3	7.2±0.3	7.4±0.1	7.5±0.3	7.6±0.2	7.8±0.3
90%ЭИЦ+10%ХГК	7.9±0.2	7.8±0.3	8.3±0.2	8.7±0.4	8.8±0.1	9.2±0.3

Значения кратковременной электрической прочности образов с добавкой из ХГК *Aspergillus niger* как в исходном, так и в состаренном состоянии превосходили аналогичную характеристику образца бумаги без добавок (табл. 3), что свидетельствует о положительном влиянии модифицирующей добавки на целлюлозный диэлектрик. Причем некоторое увеличение кратковременной электрической прочности модифицированных образцов в процессе испытаний гипотетически можно объяснить постепенным структурированием полотна материала.

Далее была проведена сравнительная оценка кратковременной электрической прочности образцов бумаги состава: 95% ЭИЦ + 5% ХГК А.п. и промышленной ЭИБ марки К-140, толщина которых колебалась в пределах 0.13–0.14 мм, а плотность составляла 0.462 и 0.843 г/см<sup>3</sup> соответственно. Испытания показали, что, несмотря на более низкую (на 45%) плотность модифицированной бумаги и лабораторные условия изготовления, ее электрическая прочность оказалась на 15% выше: 11.2 кВ/мм против 9.6 кВ/мм для ЭИБ марки К-140.

На микрофотографии модифицированной бумаги (рис. 4а), полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) SUPRA-55VP-25-78 (Zeiss), в отличие от промышленной ЭИБ (рис. 4б), хорошо видны фрагменты биополимера, который, очевидно, способствует формированию сомкнутой (за счет встраиваемости фрагментов ХГК А.п. в целлюлозную основу бумаги) сетки волокон. В результате происходит структурирование полотна целлюлозного материала за счет уменьшения площади межволоконных и межслойных пустот, что благоприятно влияет на электрофизические характеристики диэлектрика (табл. 1–3), а также способствует замедлению деструкции полотна бумаги в процессе термического старения (рис. 5).

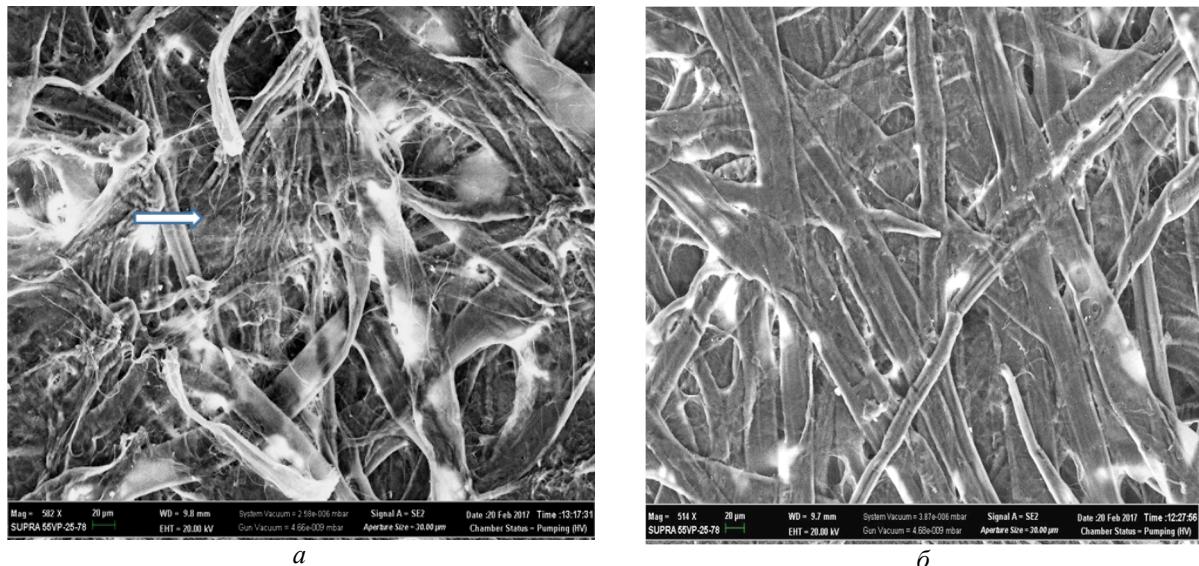


Рис. 4. Микрофотографии: *а* – модифицированной ЭИБ ( $\times 582$ ) состава: 95% ЭИЦ + 5% ХГК А.п.; *б* – ЭИБ марки К-140 ( $\times 514$ )

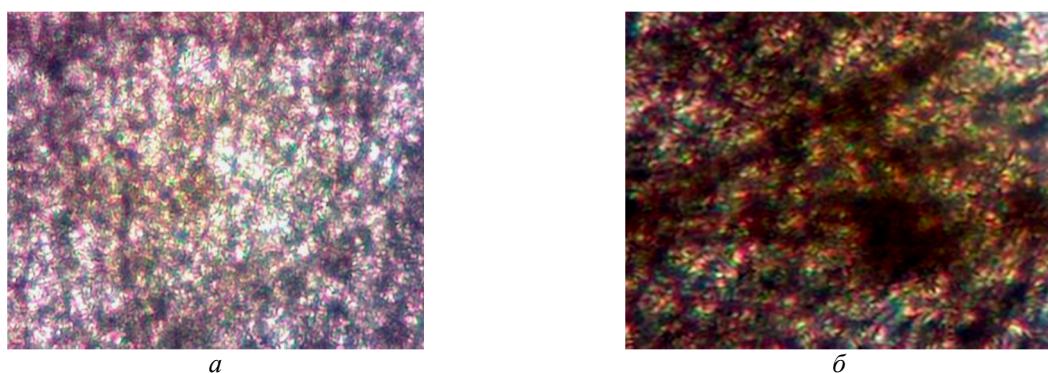


Рис. 5. Микрофотографии (400x) фрагментов ЭИБ после 100 ч термического старения (при 140 °C) в среде масла ГК: *а* – К-140; *б* – образец бумаги состава: 95% ЭИЦ + 5% ХГК А.п.

Таблица 4. Значения коэффициента относительного светопропускания трансформаторного масла в процессе термического старения ( $K_{oc\ 458}$ )

Время термического старения, ч	Образец		
	1	2	3
0	100	100	100
24	99.0	96.5	99.5
54	58.5	79.0	96.5
59	29.0	47.5	88.0
98	21.0	32.0	86.0
110	16.5	29.0	82.0
120	13.0	28.5	77.0
135	9.5	20.0	74.0
156	6.5	13.0	70.0
163	5.5	11.0	55.5
200	2.0	4.0	8.5
245	0	0.6	4.0
256	0	0.5	4.0
278	0	0	3.5

№3. Равные по массе навески исследуемых видов бумаги измельчались, помещались в стеклянные бюксы вместе с равноценными фрагментами медного катализатора, после чего заливались трансформаторным маслом марки ГК Ангарского нефтеперерабатывающего завода (по 25 мл на пробу). Бюксы закрывались притертymi крышками и устанавливались в термостат. В ходе ускоренного термического старения (при температуре 140 °C) проводилось периодическое определение коэффициента относительного светопропускания ( $K_{oc}$ , %) проб жидкого диэлектрика (№1–3) на длине волны  $\lambda=458$  нм ( $K_{oc\ 458}$ ), которое осуществлялось с помощью микроколориметра МКМФ-1. В качестве эталона использовался глицерин, значение  $K_{oc\ 458}$  которого было принято за 100%. Результаты испытаний представлены в таблице 4.

Видно, что присутствие в пробах жидкости бумаги обоих видов замедляет образование продуктов деструкции и появление частиц шлама: светопропускание проб масла, подвергнутого термическому старению в контакте с ЭИБ (пробы №2 и 3) выше, чем у контрольного образца (№1 – без бумаги). Кроме того, было выявлено, что образец, модифицированный ХГК А.п (№3), превосходит ЭИБ из 100% целлюлозы (№2) по сорбционной активности: на момент окончания испытаний  $K_{oc\ 458}$  пробы №3 составлял 3.5%, тогда как пробы №2 – 0%.

### Выходы

Показаны возможность и целесообразность модификации электроизоляционной бумаги ХГК *Aspergilusniger* – многотоннажным отходом производства лимонной кислоты – с целью совершенствования электрофизических характеристик ЭИБ, а также для повышения нагревостойкости компонентов бумажно-пропитанной изоляции. Предложен экологически безопасный и экономически целесообразный способ получения модифицирующей добавки. Установлено, что ее введение в бумажную массу в количестве 5% от массы а.с. электроизоляционной целлюлозы способствует увеличению кратковременной электрической прочности диэлектрического материала и повышению его нагревостойкости, сохраняя предел механической прочности на высоком уровне в процессе длительного термического старения. Выявлено, что модификация ЭИБ биополимером повышает сорбционную активность бумаги по отношению к продуктам деструкции компонентов БПИ в условиях каталитического влияния меди.

### Список литературы

- Подшивалов Д.Н. Рынок лимонной кислоты. URL: <http://www.tsenvik.ru/articles/korma-i-kormovye-dobavki/gynok-limonnoy-kisloty/> (дата обращения 05.01.2018).
- Перистый В.А., Голдовская-Перистая Л.Ф., Прохорова Г.В. Утилизация цитрогипса отхода производства лимонной кислоты // Научные ведомости БГУ. 2008. №3. С. 147–151.
- Осовская И.И., Будилина Д.Л., Тарабукина Е.Б., Нудьга Л.А. Хитин-глюкановые комплексы (физико-химические свойства и молекулярные характеристики). СПб., 2010. 52 с.

Как отмечалось, существенное значение для замедления развития деструктивных явлений в бумажно-пропитанной изоляции имеет сорбционная активность целлюлозного компонента, сравнительная оценка которой в нашем исследовании проводилась путем определения коэффициента относительно светопропускания трансформаторного масла в процессе термического старения. В качестве контрольного образца использовалась проба №1 (без бумаги): трансформаторное масло + «медь» (спираль из медной проволоки диаметром 2 мм длиной 120 мм) для каталитического ускорения процессов старения. Исследовалась сорбционная способность традиционной ЭИБ из 100% сульфатной небеленой хвойной целлюлозы промышленного изготовления – проба №2 и образца модифицированной ЭИБ состава: 95% ЭИЦ + 5% ХГК А.п. – проба

4. Резник А.С. Повышение термостабильности компонентов высоковольтной бумажно-пропитанной изоляции путем структурной модификации целлюлозной бумаги: дис. ... канд. техн. наук. СПб, 2017. 182 с.
5. Zhuravleva N., Reznik A., Tukacheva A., Kiesewetter D., Smirnova E. On the increasing of the sorption capacity and temperature resistance of cellulosic insulation dielectrics// Proceedings of IEEE conference ELEKTRO 2016. 2016. Pp. 649–653. DOI: 10.1109/RTUCON.2016.7763089.
6. Быстрицкий Г.Ф., Кудрин Б.И. Выбор и эксплуатация силовых трансформаторов: учеб. пособие для вузов. М., 2003. 176 с.
7. Осотов В.Н. О методологии оценки состояния изоляции силовых трансформаторов с большим сроком службы // Электро. 2008. №6. С. 27–29.
8. Бондарева В.Н. Деструкция бумажной изоляции силовых трансформаторов в эксплуатации: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2006.16 с.
9. Lei Peng, Qiang Fu, Yaohong, Yihua Qian, Tiansheng Chen, Shengping Fan. A non-destructive optical method for the DP measurement of paper insulation based on free fibers in transformer oil // Energies. 2018. Vol. 11, no. 4. 716. DOI: 10.3390/en11040716.
10. Leibfried T., Jaya M., Majer N., Schafer M., Stach M., Voss S. Post-mortem Investigation of Power Transformers—Profile of Degree of Polymerization and Correlation with Furan Concentration in the Oil // IEEE Transactions on Power Delivery. 2013. Vol. 28, no. 2. Pp. 886–892. DOI: 10.1109/TPWRD.2013.2245152.
11. Duval M., De Pablo A., Atanasova-Hoelein I., Grisaru M. Significance and detection of very low degree of polymerization of paper in transformers // IEEE Electrical Insulation Magazine. 2017. Vol. 33, no. 1. Pp. 32–38. DOI: 10.1109/MKB.2017.7804314.
12. Coulibaly M.-L., Perrier C., Marugan M., Beroual A. Aging behavior of cellulosic materials in presence of mineral oil and ester liquids under various conditions // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2013. Vol. 26, no. 6. Pp. 1971–1976. DOI: 10.1109/TDEI.2013.6678843.
13. Dolin, A.P., Pershina N.F., Smekalov V.V. Condition assessment and life time extension of transformers // Proceedings of CIGRE Session 39 CIGRE. 2002. 7 р.
14. Лоханин А.К. Краткие обзоры докладов 43 сессии СИГРЭ // Электроэнергия. Передача и распределение. 2010. №3. С. 80–87.
15. Taghikhani M.A. Power transformer insulation lifetime estimation methods // International Journal of Energy Engineering. 2011. No. 1. Pp. 9–11. DOI: 10.5923/j.ijee.20110101.02.
16. Осотов В.Н. Практические аспекты оценки фактического срока службы силовых трансформаторов // Контроль технического состояния оборудования объектов энергетики: материалы III Научно-практической конференции. 2016. С. 49. URL: [http://www.tiees.ru/fileadmin/f/Conference/2016/15.\\_Osotov\\_V.N.\\_Prakticheskie\\_aspekty\\_ocenki\\_sroka\\_sluzhby\\_transformatorov.pdf](http://www.tiees.ru/fileadmin/f/Conference/2016/15._Osotov_V.N._Prakticheskie_aspekty_ocenki_sroka_sluzhby_transformatorov.pdf) (дата обращения 05.02.18).
17. Хлыстиков А.В., Игнатьев И.В. Проблемы надежности работы силовых трансформаторов // Системы. Методы. Технологии. 2013. №3. С. 117–120.
18. Mamani M. L., Medina R., Romero A.A., Mombello E., Ratta G. Power Transformer Management – Investment Planning Considering Loss of Life of the Insulating Paper // Proceedings of CIGRE Session 45. 2014. 8 р.
19. Журавлева Н.М., Кизеветтер Д.В., Резник А.С., Смирнова Е.Г., Хрипунов А.К. Электрофизические характеристики бумажно-пропитанной изоляции при модификации целлюлозной основы биополимером // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. Естественные и инженерные науки. 2018. Т. 24, №1. С. 75–86. DOI: 10.18721/JEST.24.1.7.
20. Авторское свидетельство 1067114 (СССР). Способ изготовления электроизоляционных бумаги и картона / М.Н. Морозова, Н.М. Журавлева, Н.П. Осипова, Г.В. Михайлова, Д.М. Фляте, В.И. Ратников. 1984.
21. Маслякова А.В. Повышение электрофизических характеристик и устойчивости к термостарению целлюлозосодержащего диэлектрика путем его модификации хитозаном: дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2005. 204 с.
22. WO 2005/118952 A1. PCT/ CA2005/000770 Papermaking additive / M. Antal, P. Wolf, I. Pikulik, M. Laleg, J.M. Strmen. 2005.
23. Патент 2648640 (РФ). Способ получения электроизоляционной бумаги / Е.Г. Смирнова, Н.М. Журавлева, А.С. Резник. 2018.

*Поступила в редакцию 11 июля 2018 г.*

*После переработки 25 января 2019 г.*

*Принята к публикации 30 января 2019 г.*

**Для цитирования:** Смирнова Е.Г., Журавлева Н.М., Кизеветтер Д.В., Резник А.С. Перспективы применения хитин-глюканового комплекса *Aspergillus niger* в композиции электроизоляционных видов бумаги // Химия растительного сырья. 2019. №3. С. 315–323. DOI: 10.14258/jcprtm.2019034273.

*Smirnova E.G.<sup>1\*</sup>, Zhuravleva N.M.<sup>2</sup>, Kiesevelter D.V.<sup>2</sup>, Reznik A.S.<sup>2</sup>* PROSPECTS FOR THE USE OF ASPERGILLUS NIGER CHITIN-GLUCAN COMPLEX IN THE COMPOSITION OF ELECTRICAL INSULATING TYPES OF PAPER

<sup>1</sup>Saint-Petersburg state University industrial technology and design, Ivana Chernykh, 4, 198095, St. Petersburg (Russia),  
e-mail: smirnovalta@gmail.com

<sup>2</sup>Saint-Petersburg Polytechnical University of the Great Peter, Politekhnicheskaya, 29, 195251, St. Petersburg (Russia)

The paper presents the results of experiments to improve the performance of insulating paper as a component of high-voltage paper-impregnated insulation by introducing the modifying additive into the paper mass. Environmentally safe and economically feasible method of obtaining modifying additives of the chitin-glucan complex of Aspergillus niger (A.n.) which is a large-tonnage waste production of citric acid is proposed. The modifying additive was introduced into the paper mass in an amount of 5–10% to the mass of absolutely dry fiber of sulfate insulating cellulose. The paper samples were subjected to accelerated thermal aging at 140 °C for 250 hours. The values of the short – term electrical strength of the samples with the modifying additive, both in the initial and in the aged state, exceeded the similar characteristic of the paper sample without additives. for the paper made of 100% cellulose after 250 hours of accelerated thermal aging the maximal mechanical tensile strength decreased by 2.1 times; for paper containing 5% HGC A.n. – by 1.5 times and for the insulating paper, which was introduced into 10% of the modifying additive, the specified parameter during the test has not changed. Comparative evaluation of the sorption activity of the cellulose component was carried out by determining the light transmission coefficient of transformer oil relative to the standard at the process of thermal aging. It was found that the modification of insulating paper by biopolymer also increases its sorption activity in relation to the products of destruction of paper-impregnated insulation components under the catalytic effect of copper.

**Keywords:** pulp, electrical insulating paper, chitin-glucan complex of Aspergillus niger, mechanical strength, electric strength.

### References

- Podshivalov D.N. *Rynok limonnoy kisloty*. [The market of citric acid.]. URL: <http://www.tsenovik.ru/articles/korma-i-kormovye-dobavki/ry nok-limonnoy-kisloty/> (date of the application 05.01.2018) (in Russ.).
- Peristy V.A., Goldovskaya-Peristaya L.F., Prokhorova G.V. *Nauchnyye vedomosti BGU*, 2008, no. 3, pp. 147–151. (in Russ.).
- Osovskaya I.I., Budilina D.L., Tarabukina Ye.B., Nud'ga L.A. *Khitin-glyukanovyye kompleksy (fiziko-khimicheskiye svoystva i molekulyarnyye kharakteristiki)*. [Chitin-glucan complexes (physicochemical properties and molecular characteristics)]. St. Petersburg, 2010, 52 p. (in Russ.).
- Reznik A.S. *Povysheniye termostabil'nosti komponentov vysokovol'tnoy bumazhno-propitannoy izolyatsii putem strukturnoy modifikatsii tselyuloznoy bumagi*: dissertationa kandidata tekhnicheskikh nauk. [Improving the thermal stability of the components of high-voltage paper-impregnated insulation by structural modification of cellulose paper: the dissertation of the candidate of technical sciences]. St. Petersburg, 2017, 182 p. (in Russ.).
- Zhuravleva N., Reznik A., Tukacheva A., Kiesewetter D., Smirnova E. *Proceedings of IEEE conference ELEKTRO 2016*, 2016, pp. 649–653. DOI: 10.1109/RTUCON.2016.7763089.
- Bystritskiy G.F., Kudrin B.I. *Vybor i ekspluatatsiya silovykh transformatorov*. [Selection and operation of power transformers]. Moscow, 2003, 176 p. (in Russ.).
- Osotov V.N. *Elektro*, 2008, no. 6, pp. 27–29.
- Bondareva V.N. *Destruksiya bumazhnoy izolyatsii silovykh transformatorov v ekspluatatsii: avtoreferat dissertatsii kandidata tekhnicheskikh nauk*. [Destruction of paper insulation of power transformers in operation: abstract of the dissertation of the candidate of technical sciences]. Moscow, 2006, 16 p. (in Russ.).
- Lei Peng, Qiang Fu, Yaohong, Yihua Qian, Tiansheng Chen, Shengping Fan. *Energies*, 2018, vol. 11, no. 4, 716. DOI: 10.3390/en11040716.
- Leibfried T., Jaya M., Majer N., Schafer M., Stach M., Voss S. *IEEE Transactions on Power Delivery*, 2013, vol. 28, no. 2, pp. 886–892. DOI: 10.1109/TPWRD.2013.2245152.
- Duval M., De Pablo A., Atanasova-Hoelein I., Grisaru M. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 2017, vol. 33, no. 1, pp. 32–38. DOI: 10.1109/MKB.2017.7804314.
- Coulibaly M-L., Perrier C., Marugan M., Beroual A. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2013, Vol. 26, no. 6, pp. 1971–1976. DOI: 10.1109/TDEI.2013.6678843.
- Dolin, A.P., Pershina N.F., Smekalov V.V. *Proceedings of CIGRE Session 39 CIGRE*, 2002, 7 p.
- Lokhanin A.K. *Elektroenergiya. Peredacha i raspredeleniye*, 2010, no. 3, pp. 80–87. (in Russ.).
- Taghikhani M.A. *International Journal of Energy Engineering*, 2011, no. 1, pp. 9–11. DOI: 10.5923/j.ijee.20110101.02.
- Osotov V.N. *Kontrol' tekhnicheskogo sostoyaniya oborudovaniya ob'yektov energetiki: materialy III Nauchno-prakticheskoy konferentsii*. [Monitoring the technical condition of equipment of energy facilities: materials of the III Scientific and Practical Conference], 2016, pp. 49. URL: [http://www.tees.ru/fileadmin/f/Conference/2016/15\\_Osotov\\_V.N.\\_Prakticheskie\\_aspekty\\_ocenki\\_sroka\\_sluzhby\\_transformatorov.pdf](http://www.tees.ru/fileadmin/f/Conference/2016/15_Osotov_V.N._Prakticheskie_aspekty_ocenki_sroka_sluzhby_transformatorov.pdf) (date of the application 05.02.18) (in Russ.).
- Khlystikov A.V., Ignat'yev I.V. *Sistemy. Metody. Tekhnologii*, 2013, no. 3, pp. 117–120. (in Russ.).
- Mamani M. L., Medina R., Romero A.A., Mombello E., Ratta G. *Proceedings of CIGRE Session 45*, 2014, 8 p.
- Zhuravleva N.M., Kizevetter D.V., Reznik A.S., Smirnova Ye.G., Khripunov A.K. *Nauchno-tehnicheskiye vedomosti SPbPU. Yestestvennyye i inzhenernyye nauki. Yestestvennyye i inzhenernyye nauki*, 2018, vol. 24, no. 1, pp. 75–86. DOI: 10.18721/JEST.24.1.7. (in Russ.).

\* Corresponding author.

20. Author's Certificate 1067114 (USSR). 1984. (in Russ.).
21. Maslyakova A.V. *Povysheniye elektrofizicheskikh kharakteristik i ustoichivosti k termostareniyu tsellyulozoso derzhashchego dielektrika putem yego modifikatsii khitosanom: dissertatsiya kandidata tekhnicheskikh nauk.* [Increase of electrophysical characteristics and resistance to thermal aging of a cellulose-containing dielectric by its modification with chitosan: the dissertation of the candidate of technical sciences]. St. Petersburg, 2005, 204 p. (in Russ.).
22. WO 2005/118952 A1. PCT/ CA2005/000770. 2005.
23. Patent 2648640 (RU). 2018. (in Russ.).

*Received July 11, 2018*

*Revised January 25, 2019*

*Accepted January 30, 2019*

**For citing:** Smirnova E.G., Zhuravleva N.M., Kiesevetter D.V., Reznik A.S. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 3, pp. 315–323. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019034273.

