

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ
КАОЛИНОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «АЛЬЯНС» ПРИ ОБЖИГЕ**

А.М. Эминов, С.С. Негматов, А.С. Саркисян, Б.Т. Собиров, З.Р. Кадырова, Ал.А. Эминов, В.С. Туляганова

Введение. Развитие фарфоро-фаянсовой промышленности Узбекистана связано с необходимостью использования местных минеральных сырьевых материалов. Решение проблем, связанных с развитием фарфорового (хозяйственного, электротехнического, художественного и др.) производства и создание конкурентоспособной продукции можно осуществлять на основе внедрения инновационных технологии и обеспечения производства доступными, недорогими сырьевыми ресурсами. Керамическая промышленность Узбекистана до настоящего времени в значительных объемах вынуждена была импортировать качественные керамические сырьевые материалы (особенно каолины) в связи с отсутствием эффективных технологии их производства на базе местного сырья.

В Постановлении Кабинета Министров Республики Узбекистан за №18 от 14 января 2004 года «О дополнительных мерах по реализации Программы локализации производства готовой продукции, комплектующих изделий и материалов на базе местного сырья на период 2004-2005 годы» отмечается, что при формировании и в процессе реализации программы локализации производства комплектующих изделий и материалов из местного сырья имеются серьезные упущения и недостатки. Проведенный критический анализ показывает, что ряд совместных предприятий не обеспечивают выполнение в полной мере принятых на себя обязательств по широкому использованию в производстве местного сырья и комплектующих изделий, узлов и блоков, выпускаемых отечественными производителями.

Вынужденная замена высококачественного сырья, ранее использовавшегося на фарфоровых предприятиях республики, в частности, привозных просянкового каолина, веселовской глины, чупинского полевого шпата, пегматита и др., местными некачественными (необогащенными до кондиции) сырьевыми материалами привела к увеличению технологических отходов на разных стадиях производства, повышению затрат на производство единицы продукции и ухудшению таких показателей качества, как белизна, просвечиваемость и прочность. В результате этого произошел резкий спад товарного вида и конкурентоспособности выпускаемой продукции.

Республика Узбекистан располагает значительными разведанными перспективными ресурсами минерального сырья в виде первичных и вторичных каолинов, кварцевых и кварц-полевошпатовых песков, полевых шпатов, пегматитов и др. Многие из них требуют дальнейшего, более глубокого изучения, как в геологическом, так и в технологическом аспекте. К числу актуальных задач на ближайшее время относится задача выявления и подготовки к освоению залежей каолинового сырья, при обогащении которого могут быть получены продукты, по качеству не уступающие ранее импортируемым. Для формирования и развития каолиновой сырьевой базы в Узбекистане наиболее перспективными являются Ангренское, «Альянс», Султан Увайское и Карнабское месторождения. Каолины

этих месторождений могут полностью удовлетворить потребности республики в этом виде сырья для производства керамических изделий многоцелевого назначения. Среди перечисленных месторождений каолинов наиболее перспективным по химико-минералогическому составу и обогатимости является месторождение «Альянс» [1].

Объекты и методы исследования. Месторождение каолинов «Альянс» расположено в Пахтачйском районе Самаркандской области, в 35 км к востоку от г. Навои и в 40 км к югу от железнодорожной станции Зиаэтдин. Месторождение расположено в благоприятных для промышленного освоения геологических и географо-экономических условиях. Каолины «Альянс» детально разведаны в 1994-1996 гг. горнорудной компанией «Альянс» с целью создания сырьевой базы для ряда отраслей народного хозяйства и для обеспечения проектируемого предприятия по добыче и обогащению каолина производительностью 20 тыс. тонн в год [2, 3].

На основании анализа Центральной лаборатории Государственного комитета по геологии и минеральных ресурсов Республики Узбекистан, каолины месторождения «Альянс» представлены землистой массой, состоящей из глиноподобного каолина и песчанно-дресвяных идиоморфных зерен серого цвета. Долевое соотношение каолина и кварца непостоянно, изменчиво и определяемо визуально.

По результатам аналитических исследований, количественный состав каолина в породе относительно постоянен, в пределах 30-37 %. Средний выход по месторождению составляет 32,16 %. Основными компонентами являются кремнезем – 54 %, глинозем – 30,5 %, доля примесей из оксидов щелочных и щелочноземельных элементов не превышает 4-5 %. Разница содержания главных компонентов по пробам не более 10 % по продуктивной мощности.

Фактор постоянного состава указывает на возможность валовой добычи первичных каолинов по всей площади месторождения «Альянс» с обеспечением сырьем постоянного качества. Каолиновая масса хорошо разминается и рассыпается в руке, хорошо отмучивается. Имеет белый цвет с сероватым оттенком, где сероватый цвет дают кварц и полевошпатовые составляющие. С целью изучения химико-минерального состава и физико-химических свойств каолина использован комплекс физико-химических методов анализа, таких как химический, минералогический, петрографический, электронно-микроскопический, рентгенографический, дифференциально-термический и электронно-микроскопический.

Для проведения исследований отобраны технологические пробы из трех участков месторождения. Подготовка проб к анализам включала операции дробления, грохочения и перемешивания.

Полученные результаты и их обсуждение. Как известно, каолин сырец по своему составу обычно не соответствует требованиям, предъявляемым к сырью для

фарфоровой промышленности. Каолин требует предварительной обработки на обогатительной фабрике. Задачей обогащения каолина является получение концентрата, состоящего из глинистого вещества, весьма близкого по химическому составу и физическим свойствам минералу каолинита, путем максимального удаления из каолиновой породы всех примесей. Технологическая схема мокрого обогащения при переработке каолинов включает дезинтеграцию исходной руды с выделением крупных песков и последовательного обогащения сливов на стандартном гравитационном оборудовании в условиях обогатительной фабрики горнорудного управления «Альянс» (рисунок 1).

В результате проведенного обогащения каолина мокрым способом были получены 3 вида товарных продуктов, предназначенных для использования в различных областях. По результатам технологических испытаний установлено, что каолины месторождения «Альянс» пригодны для получения следующих продуктов:

- каолинового концентрата марки КФ-3 (ГОСТ 21286-82) «Каолин, обогащенный для керамических изделий», выход концентрата – 39,28 %;
- кварц-полевошпатового концентрата для керамической и стекольной промышленности марки КПШС 0,2-11,5 (ГОСТ 13451-77), выход концентрата – 18,7 %;
- песка для изготовления кирпичей и изделий из силикатного бетона (ГОСТ 21-1-80), выход – 34,94 %.

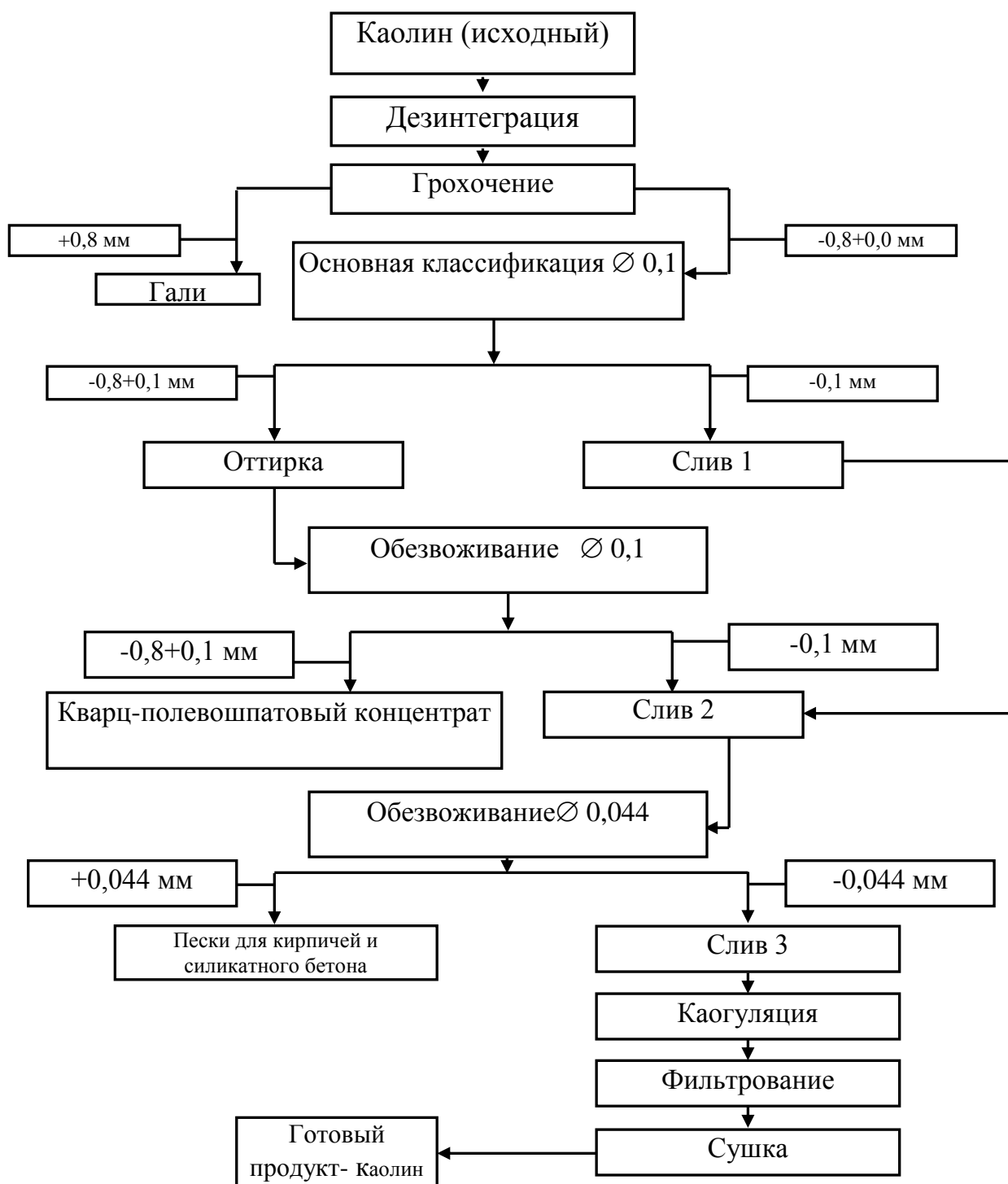


Рис. 1. Технологическая схема мокрого обогащения каолина «Альянс»

Результаты химического анализа средних проб каолина-сырца «Альянс» до и после обогащения, проведенные в Центральной

лаборатории Государственного комитета по геологии и минеральных ресурсов Узбекистана, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав исходного и обогащенного каолина «Альянс» и других месторождений

Номера проб и месторождения каолинов	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ппп
160312-01 необ.	72,77	19,26	0,35	0,55	-	-	2,73	3,31	0,90
160312-02 необ.	62,16	22,00	0,28	0,52	-	-	1,58	0,45	12,96
160312 об.	48,77	35,68	0,57	0,75	-	-	1,29	0,14	12,62
160313 об.	50,33	35,57	0,58	0,79	-	-	1,14	0,30	11,18
АКФ-78 об. Ангренинский	59,93	29,30	0,47	0,68	0,60	0,84	1,04	0,53	6,12
Просняновский	46,3	38,00	0,47	0,57	-	0,17	0,25	0,50	13,60
Новозеландский	48,6	36,7	0,07	0,31	0,01	0,01	0,01	0,01	14,00
Китайский	48,30	37,20	0,01	0,05	0,07	0,01	4,08	0,27	5,04
Корейский	47,10	35,40	0,12	0,95	0,37	3,44	0,43	1,24	10,30

Из данных таблицы 1 видно, что каолин-сырец по химическому составу отличается от других каолинов, прежде всего, повышенным содержанием кремнезема и щелочных оксидов. Содержание глинозема (до обогащения) в исследуемом каолине практически в два раза меньше, чем в зарубежных каолинах. Количество красящих оксидов не столь высокое, однако требует внимания несколько повышенное содержание оксида титана (TiO₂). Оксиды щелочно-земельных элементов (CaO, MgO) отсутствуют.

Химический состав каолина «Альянс» после обогащения приближается к составу высокосортных каолинов

зарубежных месторождений, т.е. в нем снижается содержание оксида кремния, оксидов красящих и щелочных металлов, увеличивается количество оксида алюминия и повышаются потери при прокаливании. В отличие от каолинов Ангрена и Султан Увайса каолины «Альянс» легко поддаются отмучиванию и после этого по содержанию оксида алюминия и красящих оксидов приближаются к высокосортным каолинам зарубежных месторождений.

Минералогический состав каолина «Альянс» до и после обогащения приведен в таблице 2.

Таблица 2

Минералогический состав каолина «Альянс» до и после обогащения

Наименование каолина	Содержание основных породообразующих минералов, мас. %								
	глинистые		отошающие		карбонаты		всего		
	слюда	каолинит	кварц	КПШ	кальцит	доломит	глинистые	кварц и КПШ	карбонаты
Необогащенный, первичный бел.	8,3	31,00	44,60	16,10	-	-	39,30	60,70	-
Необогащенный, первичный сер.	11,7	33,90	31,90	19,50	1,20	1,70	45,60	51,40	2,9
Обогащенный*	0,25	72,30	16,20	4,5	-	-	72,55	20,70	-

Примечание: КПШ - калиевый полевой шпат; *обогащенный каолин содержит до 6,5 % монтмориллонита.

Минералогический состав каолина определяли расчетным путем на основе данных химического анализа и экспериментально с помощью рентген-дифрактометрического анализа. Как видно из данных таблицы 2, природный каолин месторождения «Альянс» состоит из каолинита, кварца, полевого шпата, монтмориллонита, гидрослюда и единичных кристаллов гидроксида железа, пирита и кальцита. Содержание кварца превышает содержание каолинита, что свидетельствует о запыленности сырья. В отличие от других каолинов, каолины месторождения «Альянс» после обогащения содержат кварц и кварц-полевошпатовый концентраты, пригодные для фарфоро-фаянсовой промышленности. Содержание монтмориллонита дает дополнительную пластичность каолину, что исключает введение пластичной

глины при составлении шихтового состава фарфоровых масс. Это показывает, что при разработке шихтового состава фарфоровых масс многоцелевого назначения (хозяйственно-художественный, электротехнический, фаянсовый и др.) каолины «Альянс» служат как комплексный сырьевой материал, потому что продукты обогащения - каолин, кварц и кварц-полевошпатовые концентраты сами являются ценным керамическим сырьем, как пластичный, так и отошающий компонент. Это показывает, что сам процесс обогащения спланирован с учетом безотходной технологии.

Петрографические исследования каолинов месторождения «Альянс» выполнялись на поляризационном микроскопе МИН-8 с помощью изготовления образцов в виде прозрачных шлифов.

Необогащенный каолин «Альянс» представляет собой глину каолинито-гидрослюдистую с песчаной примесью кварца неоднородного состава. Каолинит бесцветный, серовато-бурый, чешуйчатый. Чешуйки слабо удлинены и изометричны. Очертания их неправильные из-за тесного срастания. Показатель светопреломления немного выше, чем у кварца, и ниже, чем у гидрослюды.

Каолин после обогащения представляет собой каолиновую желтовато-сероватую глину с примесью терригенного кварца до 5 %. Структура тонкочешуйчатая, размер чешуек в основном меньше 0,01 мм, однако главная масса их крупнее 0,001 мм. Форма чешуек представлена очень редко встречаемыми шестиугольными разрезами.

Микроструктура каолина также исследовалась с помощью электронного микроскопа УЭМБ-100Л (рисунок 2) и растрового электронного микроскопа QUANTA-200. При исследовании в электронном микроскопе объекты были приготовлены методом одноступенчатой платиноуглеродной реплики. При исследовании в растровом электронном микроскопе объекты контрастировались напылением платиной или хромом.

На электронно-микроскопических снимках обогащенного каолина (рисунок 2 б-г) видны хорошо образованные и нечетко выраженные формы шестиугольных чешуек, свойственные каолиниту. Иногда гексагональные очертания чешуек выражены лишь схематично, что может быть связано с преобладанием частиц меньшего размера.

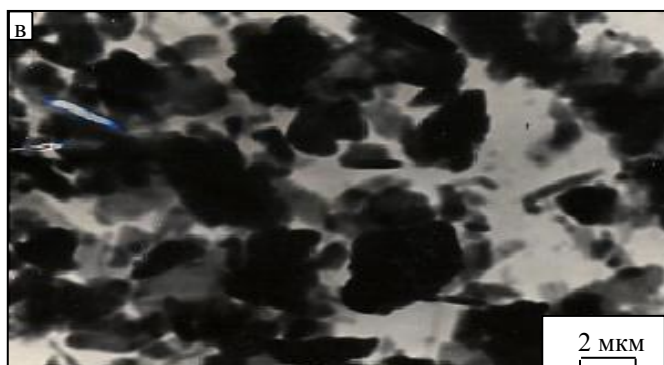
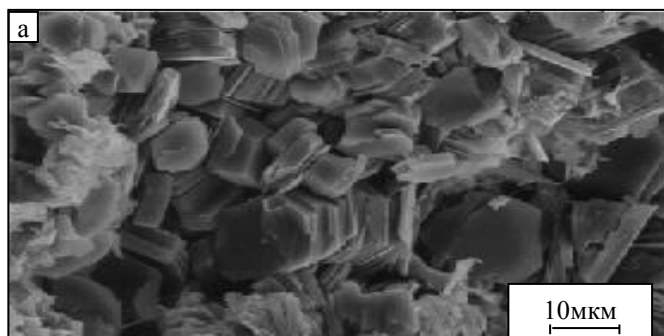


Рис. 2. Растровые электронные микрофотографии (а) и электронные микрофотографии (б, в, г) обогащенного каолина месторождения «Альянс»

Размеры частиц каолинита изменяются от 0,1-0,3 до 40-50 мк, а толщина пакетов составляет 0,5-2,0 мк. Также наблюдаются трубчатые удлиненные кристаллы галлузита.

На растровом электронном микроскопическом снимке обогащенного каолина видны кристаллы псевдогексагональной формы, собранные в отдельные пакеты, имеющие слоистую структуру (рисунок 2 а). Отчетливо видна слоистая структура основного минерала - каолинита и полиминеральный состав глины. Кроме минералов каолиновой группы присутствуют сопутствующие минералы: кварц, карбонаты, глауконит, монтмориллонит и галлузит.

На рентгенограмме необогащенного каолина месторождения «Альянс» (рисунок 3) наблюдались дифракционные максимумы каолинита (0,255; 0,443; 0,496 нм), гидрослюды (0,237; 0,928 нм), монтмориллонита (1,456; 1,777 нм), кварца (0,166; 0,181; 0,197; 0,212; 0,227; 0,244; 0,334; 0,422 нм) и полевого шпата (0,324; 0,297 нм). По-видимому, из-за низкого содержания каолинита его рефлексы на рентгенограмме накладываются на рефлексы других минералов. Присутствие полевого шпата вызывает появление только одного рефлекса с дифракционным максимумом, равным 0,297 нм, что свидетельствует о незначительном его количестве. Рефлексы гидрослюды и монтмориллонита имеют ярко выраженный характер. На рентгенограмме обогащенного каолина появляются четкие рефлексы каолинита на всех диапазонах угла отражения, их интенсивность значительно растет. Дифракционные максимумы кварца несколько снижаются по интенсивности, рефлексы гидрослюды исчезают вовсе. Характер линий на рентгенограмме обогащенного каолина говорит о существенном повышении содержания каолинита, снижении количества кварца и о некотором повышении содержания монтмориллонита при обогащении.

На комплексной термограмме каолина сырья зафиксирован слабый экзотермический эффект при 285 °С и эндотермический эффект при 610 °С, вслед за которым при 1010 °С наблюдается четкий экзотермический эффект. Экзотермический эффект при 285 °С можно объяснить процессом выгорания органических примесей, имеющихся в сырье. Интенсивная эндотермическая реакция с максимумом при 610 °С соответствует потери при прокаливании каолинита и свидетельствует о хорошей степени окристаллизованности минерала. Экзотермический эффект при 1010 °С связан с перекристаллизацией аморфных продуктов разложения каолинита. В обогащенном каолине исчезает первый экзотермический эффект при 285 °С, эндотермический эффект снижается на 20 °С за счет перераспределения частиц по размерам, удаления органических примесей, экзотермический эффект при 1010 °С приобретает более четкие контуры.

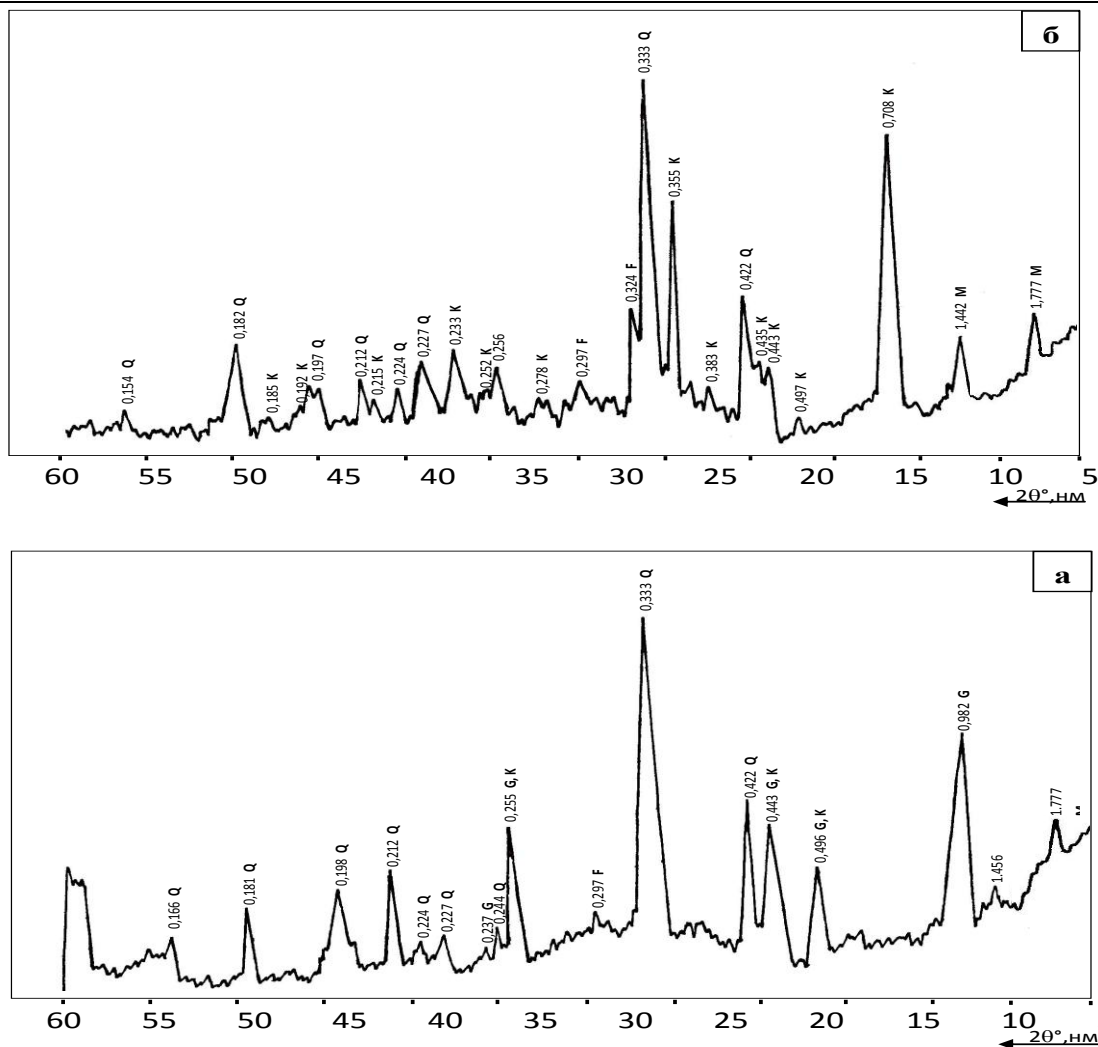


Рис. 3. Рентгенограммы необогащенного (а) и обогащенного (б) каолина месторождения «Альянс»: К - каолинит, Q - кварц, G - гидрослюда, F - полевого шпат, М - монтмориллонит

Гранулометрический состав каолина «Альянс» приведен на рисунке 4.

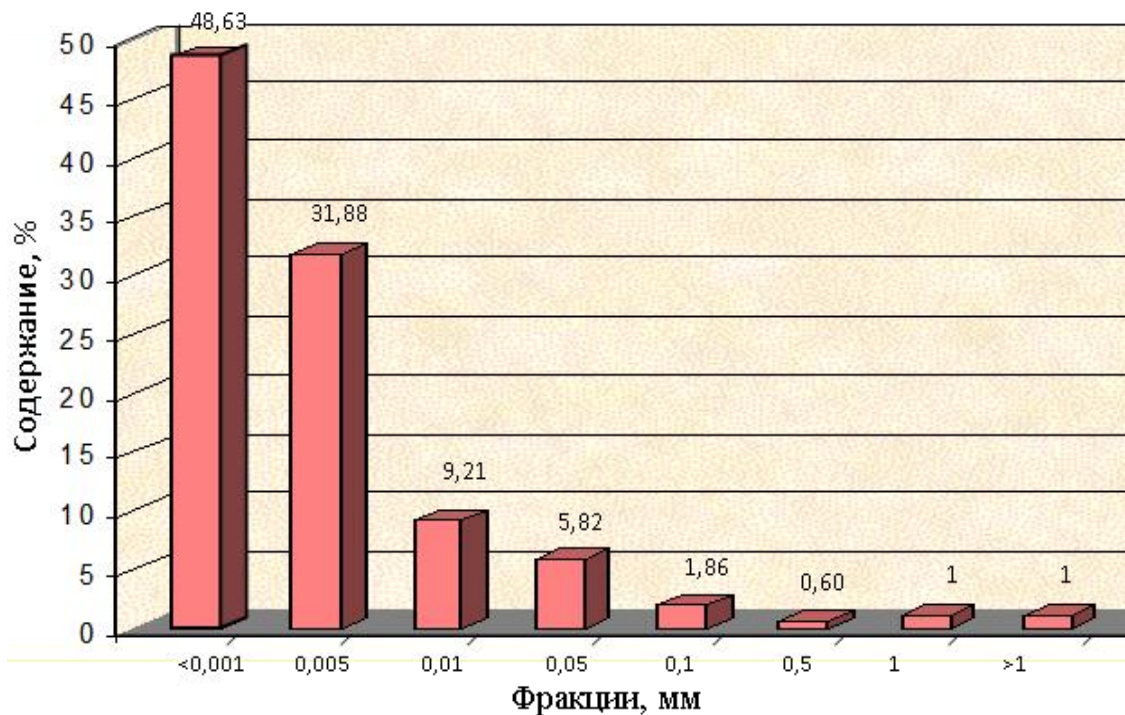


Рис. 4. Гранулометрический состав каолина месторождения «Альянс»

Из рисунка 4 видно, что исследуемый каолин представлен в основном размером частиц до 0,005 мм - 80,51 %, что позволяет характеризовать его как высокодисперсный каолин. Большое содержание мелкой фракции увеличивает пластичность и водосодержание масс из каолина, снижает температуру спекания.

Объемная масса каолинов – 1,93 т/м³, коэффициент разрыхления каолинов – 1,22.

Результаты спектрального анализа обогащенного каолина, проведенные в Центральной лаборатории Государственного комитета геологии и минерального

ресурса, показали отсутствие концентраций рудных элементов выше фоновых.

В таблице 3 приведены физико-механические и керамико-технологические показатели обогащенного каолина месторождения «Альянс».

Из данных таблицы 3 видно, что исследуемый каолин по всем качественным показателям не уступает каолину Просьяновского месторождения, обладает хорошей пластичностью, высокой степенью белизны после обжига, что связано с его тонкой дисперсностью. По огнеупорности каолин несколько уступает просьяновскому, что обусловлено низким содержанием Al₂O₃ и присутствием полевого шпата.

Таблица 3

Физико-механические и керамико-технологические показатели обогащенного каолина месторождения «Альянс»

Показатели	Каолин месторождения «Альянс»	Каолин Просьяновского месторождения
Пластичность по Аттербергу, %	10-12	7-8
Величина концентрации водородных ионов водной вытяжки, рН	8,2	9,5
Остаток на сите, %: №0140	0,02	-
№0063	0,12	-
Белизна, %: высушенного при температуре 110 °С	70	72
обожженного при температуре: 1200 °С	80-82	-
1350 °С	78-81	91
Усадка, %: при сушке (110 °С)	3,4	4,0
при обжиге (1350 °С)	13,7	17,4
Предел прочности при изгибе, МПа:		
- воздушно-сухих образцов	0,8-1,1	1,2
- высушенных при температуре 110 °С	1,4-2,3	1,5-2,0
- обожженных при температуре 1350 °С	82-86	94,6
Водопоглощение, % (1350 °С)	6,5	7,8
Огнеупорность, °С	1680-1700	1770-1790

Процесс спекания исследуемого каолина изучали в интервале температур 900-1450 °С на основе определения усадки, объемной массы, водопоглощения и механической прочности обожженных образцов. Зависимость технологических свойств образцов из каолина от температуры обжига приведена на рисунке 5.

Из рисунка 5 видно, что с повышением температуры обжига до 1450 °С наблюдается снижение водопоглощения (0,5 %) и увеличение общей усадки (17,1 %), увеличение

механической прочности при изгибе (82-86 МПа), а также увеличение объемной массы (2,47 г/см³) до максимального значения. Спекание каолина начинается при 900 °С и вплоть до 1200 °С происходит очень медленно, о чем свидетельствует незначительное увеличение усадки, объемной массы, механической прочности, уменьшение водопоглощения. В интервале температур 1200-1400 °С наблюдается интенсивное спекание каолина, которое полностью заканчивается при 1450 °С.

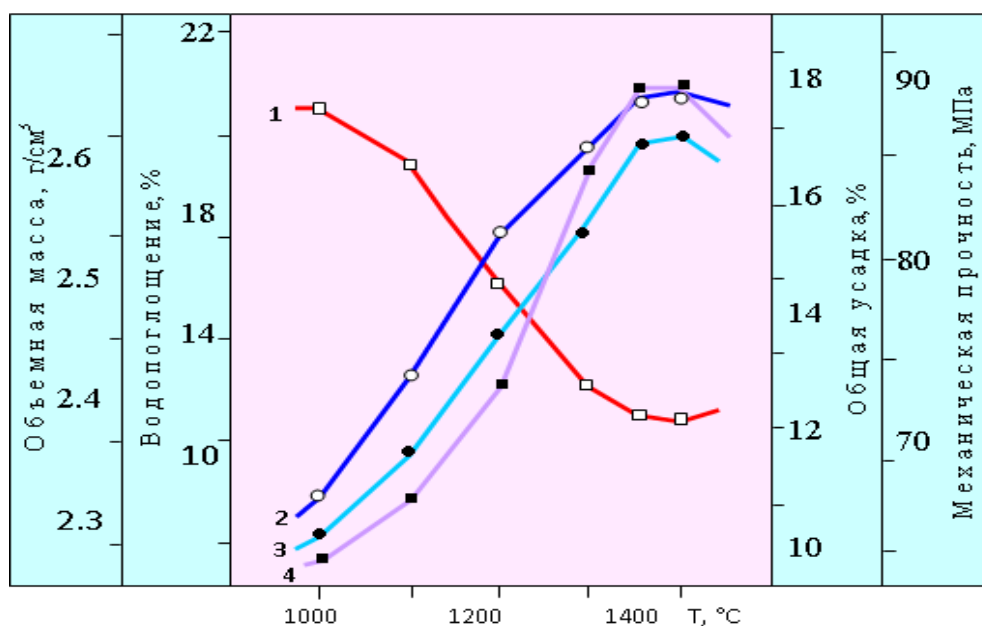


Рис. 5. Зависимость физико-механических свойств от температуры обжига каолина месторождения «Альянс»: 1 - водопоглощение, %; 2 - механическая прочность при изгибе, МПа; 3 - объемная масса, г/см³; 4 - общая усадка, %

Заключение. Таким образом, на основе анализа комплекса физико-химических свойств и технологических показателей установлено, что каолины месторождения «Альянс» по ряду основных свойств и процессов спекания практически не уступают высокосортному просьяновскому каолину, особенно по пластичности и белизне, что является важным при использовании их в качестве основного компонента в производстве фарфора, фаянса и

огнеупорных материалов многоцелевого назначения.

В отличие от других (ангренские, султан-увайские, карнабские) каолинов, каолины месторождения «Альянс», являясь безотходными, после обогащения дают высокосортный кварц-полевошпатовый и полевошпатовый концентраты, которые являются ценным керамическим сырьем для производства фарфоро-фаянсовых изделий и глазури.

Список литературы

1. Эминов А.М., Саркисян О.С., Хужамбердиев М.И. Возможности обогащения каолинов месторождения «Альянс» // Вестник ТГТУ, 2004. -№2. -С. 171-178.
2. Флимонова Е. «Альянс» объявляет тендер // ПрессТИЖ, –1997. - №24[90]. –С. 16.
3. Долимов Т.Н. и др. Геология и и полезные ископаемые Республики Узбекистан. -Т.: Университет, 1998. -724 с.

«АЛЪЯНС» КАОЛИНИ ТАРКИБИНИ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ТАДҚИҚ ҚИЛИШ ВА КУЙДИРИШ ЖАРАЁНИДА ФАЗОВИЙ ЎЗГАРИШЛАРНИ ЎРГАНИШ

А.М. Эминов, С.С. Негматов, А.С. Саркисян, Б.Т. Собиров, З.Р. Кадырова, Ал.А. Эминов, В.С. Туляганова

Калит сўзлар: каолин, кварц, кварц-дала шпати, бойитилган, бойитилмаган, сув ютувчанлик, слюда, монтмориллонит, ковушқоклик, оклилик.

Маколада «Альянс» каолинини кимёвий-минералогик таркиби ва бойитилиши ўрганилган ва натижада «Альянс» каолини асосий ҳоссалари бўйича юқори сортли просьяновка каолинидан қолишмаслиги, айниқса ковушқоклиги ва оклиги билан ажралиб туриши тадқиқ қилинган.

Ключевые слова: каолин, кварц, кварц-полевошпат, обогащенный, необогащенный, водопоглощение, слюда, монтмориллонит, пластичность, белизна.

Исследован химико-минералогический состав и обогатимость каолинов месторождения «Альянс» и установлено, что по ряду основных свойств они не уступают высокосортному просьяновскому каолину, особенно по пластичности и белизне.

Key words: kaolin, quartz, quartz-feldspar enriched, unenriched, water absorption, mica, montmorillonite, plastic, white.

The article examines the chemical and mineralogical composition and obogatimost kaolin "Alliance" and found that kaolin "Alliance" in a number of key properties are not inferior to high-grade prosyanovskoe of kaolin, especially for plasticity and whiteness.

Эминов Аиран Мамурович

– д.т.н., профессор, гл.н.с. ГУП «Фан ва тараккиёт» ТашиГТУ

Негматов Саибжан Садиқович

– д.т.н., профессор, академик АН РУз, ГУП «Фан ва тараккиёт» ТашиГТУ

Саркисян Артур Отарович

– начальник горно-рудного управления «Альянс»

Собиров Бахтиёр Тухтаевич

– ст.н.с. лаборатории «Химия силикатов» ИОНХ АН РУз

Кадырова Зулайхо Раимовна

– д.х.н., профессор, зав. лабораторией «Химия силикатов» ИОНХ АН РУз

Эминов Афзалжон Аиравович

– м.н.с. лаборатории «Химия силикатов» ИОНХ АН РУз

Туляганова Васида Суннатуллаевна

– к.т.н., с.н.с., нач.отдела ГУП «Фан ва тараккиёт» ТашиГТУ

УДК 661.728.8

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ, НАПОЛНЕННЫХ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

А.А. Атаханов, А.А. Сарымсаков, А.Х. Жумаев, И.Х. Турдикулов

Введение. Полимерные наноккомпозиты являются одним из важных прикладных областей нанотехнологии и представляют большой практический интерес. Наноцеллюлоза является новым классом производных целлюлозы, размер частиц которой колеблется в наноразмерном диапазоне и характеризуется высокими показателями кристалличности, степени дисперсности, развитой поверхностью, способностью к разложению микроорганизмами и т.д. [1, 2]. Из-за этих особенностей наноцеллюлоза может быть использована как нанонаполнитель в композиционных материалах [3-7]. В настоящее время широко используемые неорганические нанонаполнители, такие как глина, силикаты и т.п., имеют некоторые недостатки, к которым относятся: высокая плотность, увеличивающая массу композита и изделия; высокая твердость (абразивность), уменьшающая время

работы (износ) оборудования и препятствующая полировке поверхности слоя; низкая связующая способность с органическим полимером, препятствующая силе связывания; биостабильность, препятствующая биодеградации пластмасс; способность осаждаться в жидких системах, приводящая к фазовому разделению. В отличие от нано-неорганических наполнителей, природные нанополимерные наполнители содержат различные функциональные группы, способные к взаимодействию с полимерами-матрицами, что приводит к увеличению силы связи с подложкой. Более того, полимерные нанонаполнители имеют низкую плотность и твердость (абразивность), а также повышают стабильность дисперсии и т.д. Кроме этого, нанополимерные наполнители, полученные из целлюлозы, биодеградируемы.