

Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал

Издается с июля 1993 года

Серия 2

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,
БИОТЕХНОЛОГИЯ,
ГЕОЭКОЛОГИЯ**

№ 1 (193) 2017 год

Выходит два раза в год

Минск 2017

Educational institution
“Belarusian State Technological University”

PROCEEDINGS OF BSTU

Scientific Journal

Published monthly since July 1993

Issue 2

**CHEMICAL ENGINEERING,
BIOTECHNOLOGY,
GEOECOLOGY**

No. 1 (193) 2017

Published biannually

Minsk 2017

Учредитель – учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

Главный редактор журнала – Войтов Игорь Витальевич, доктор технических наук, доцент, Республика Беларусь

Редакционная коллегия журнала:

Дормешкин О. Б., доктор технических наук, доцент (заместитель главного редактора), Республика Беларусь;
Жарский И. М., кандидат химических наук, профессор (заместитель главного редактора), Республика Беларусь;
Кунтыш В. Б., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Прокопчук Н. Р., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Водопьянов П. А., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор философских наук, профессор, Республика Беларусь;
Неверов А. В., доктор экономических наук, профессор, Республика Беларусь;
Кулак М. И., доктор физико-математических наук, профессор, Республика Беларусь;
Наркевич И. И., доктор физико-математических наук, профессор, Республика Беларусь;
Торчик В. И., доктор биологических наук, Республика Беларусь;
Захарук Т., доктор педагогических наук, профессор, Республика Польша;
Пайвинен Ристо, доктор наук, профессор, Финляндская Республика;
Барчик Стэфан, доктор наук, профессор, Словацкая Республика;
Жантасов К. Т., доктор технических наук, профессор, Республика Казахстан;
Харша Ратнавир, доктор наук, профессор, Королевство Норвегия;
Рангелова Е. М., доктор педагогических наук, профессор, Республика Болгария;
Шкляр Бенцион, профессор, Государство Израиль;
Хассель Л. Г., доктор наук, профессор, Королевство Швеция;
Файгле В., доктор наук, профессор, Федеративная Республика Германия;
Флюрик Е. А., кандидат биологических наук, доцент (секретарь), Республика Беларусь.

Редакционная коллегия серии:

Прокопчук Н. Р., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор (главный редактор), Республика Беларусь;
Ещенко Л. С., доктор технических наук, профессор (заместитель главного редактора), Республика Беларусь;
Левицкий И. А., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Вайтехович П. Е., доктор технических наук, доцент, Республика Беларусь;
Дормешкин О. Б., доктор технических наук, доцент, Республика Беларусь;
Леонтьев В. Н., кандидат химических наук, доцент, Республика Беларусь;
Черная Н. В., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Паньков В. В., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Богданова В. В., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Воробьева Т. Н., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Акулич П. В., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Яглов В. Н., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Будиловский Ю., академик, Литовская Республика;
Скрипкюнас Г., доктор технических наук, профессор, Литовская Республика;
Жантасов К. Т., доктор технических наук, профессор, Республика Казахстан;
Харша Ратнавир, доктор наук, профессор, Королевство Норвегия;
Поткин В. И., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, Республика Беларусь;
Круль Л. П., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Решетников В. Н., академик НАН Беларуси, доктор биологических наук, профессор, Республика Беларусь;
Титок В. В., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор биологических наук, Республика Беларусь;
Мелентьев А. И., доктор биологических наук, профессор, Российская Федерация;
Каухова И. Е., доктор фармацевтических наук, профессор, Российская Федерация;
Кузьминский Е. В., доктор химических наук, профессор, Украина;
Мосей Юзеф, хабилитированный доктор сельскохозяйственных наук, профессор, Республика Польша;
Стоянов О. В., доктор технических наук, профессор, Республика Татарстан, Российская Федерация;
Карманова О. В., доктор технических наук, профессор, Российская Федерация;
Барановская Е. И., кандидат технических наук (ответственный секретарь), Республика Беларусь;
Флюрик Е. А., кандидат биологических наук, доцент (секретарь), Республика Беларусь.

Адрес редакции: ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.

Телефоны: главного редактора журнала – (+375 17) 226-14-32;

главного редактора серии – (+375 17) 327-57-38.

E-mail: root@belstu.by, <http://www.belstu.by>

Свидетельство о государственной регистрации средств массовой информации

№ 1329 от 23.04.2010, выданное Министерством информации Республики Беларусь.

Журнал включен в «Перечень научных изданий Республики Беларусь для опубликования результатов диссертационных исследований»

Publisher – educational institution “Belarusian State Technological University”

Editor-in-Chief – Voitau Ihar’ Vital’evich, DSc (Engineering), Associate Professor, Republic of Belarus

Editorial (Journal):

Dormeshkin O. B., DSc (Engineering), Associate Professor (Deputy Editor-in-Chief), Republic of Belarus;

Zharskiy I. M., PhD (Chemistry), Professor (Deputy Editor-in-Chief), Republic of Belarus;

Kuntyshev V. B., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;

Prokopchuk N. R., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;

Vodop’yanov P. A., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Philosophy), Professor, Republic of Belarus;

Neverov A. V., DSc (Economics), Professor, Republic of Belarus;

Kulak M. I., DSc (Physics and Mathematics), Professor, Republic of Belarus;

Narkevich I. I., DSc (Physics and Mathematics), Professor, Republic of Belarus;

Torchik V. I., DSc (Biology), Republic of Belarus;

Zacharuk T., DSc (Pedagogy), Professor, Republic of Poland;

Paivinen Risto, DSc, Professor, Republic of Finland;

Barcik Štefan, DSc, Professor, Slovak Republic;

Zhantasov K. T., DSc (Engineering), Professor, Republic of Kazakhstan;

Harsha Ratnaweera, DSc, Professor, Kingdom of Norway;

Rangelova E. M., DSc (Pedagogy), Professor, Republic of Bulgaria;

Shklyar Benzion, Professor, State of Israel;

Hassel L. G., DSc, Professor, Kingdom of Sweden;

Faigle W., DSc, Professor, Federal Republic of Germany;

Flyurik E. A., PhD (Biology), Associate Professor (secretary), Republic of Belarus.

Editorial (Series):

N. R. Prokopchuk, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor (managing editor), Republic of Belarus;

L. S. Eshchenko, DSc (Engineering), Professor (sub-editor), Republic of Belarus;

I. A. Levitskiy, DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;

P. E. Vaytekhovich, DSc (Engineering), Associate Professor, Republic of Belarus;

O. B. Dormeshkin, DSc (Engineering), Associate Professor, Republic of Belarus;

V. N. Leont’yev, PhD (Chemistry), Associate Professor, Republic of Belarus;

N. V. Chernaya, DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;

V. V. Pan’kov, DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;

V. V. Bogdanova, DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;

T. N. Vorob’yeva, DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;

P. V. Akulich, DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;

V. N. Yaglov, DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;

Julijus Budilovskis, Academician of the European Academy of Sciences and Arts, Republic of Lithuania;

Gintautas Skripkiūnas, DSc (Engineering), Professor, Republic of Lithuania;

K. T. Zhantasov, DSc (Engineering), Professor, Republic of Kazakhstan;

Harsha Ratnaweera, DSc, Professor, Kingdom of Norway;

V. I. Potkin, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Republic of Belarus;

L. P. Krul’, DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;

V. N. Reshetnikov, Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Biology), Professor, Republic of Belarus;

V. V. Titok, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Biology), Republic of Belarus;

A. I. Melent’yev, DSc (Biology), Professor, Russian Federation;

I. E. Kaukhova, DSc (Pharmacy), Professor, Russian Federation;

E. V. Kuz’minskiy, DSc (Chemistry), Professor, Ukraine;

Jozef Mosiej, Dr. habil. (Agriculture), Professor, Republic of Poland;

O. V. Stoyanov, DSc (Engineering), Professor, Republic of Tatarstan, Russian Federation;

O. V. Karmanova, DSc (Engineering), Professor, Russian Federation;

E. I. Baranovskaya, PhD (Engineering) (executive editor), Republic of Belarus;

E. A. Flyurik, PhD (Biology), Associate Professor (secretary), Republic of Belarus.

Contact: 13a, Sverdlova str., 220006, Minsk.

Telephones: editor-in-chief (+375 17) 226-14-32;

managing editor (+375 17) 327-57-38.

E-mail: root@belstu.by, <http://www.belstu.by>

УДК 547.652.2

А. С. Орёл, С. Г. Михалёнок, В. С. Безбородов
Белорусский государственный технологический университет

**СИНТЕЗ 1-(6-АЛКОКСИНАФТАЛИН-2-ИЛ)ЭТАНОНОВ
АЦИЛИРОВАНИЕМ НЕРОЛИНОВ ПО ФРИДЕЛЮ – КРАФТСУ**

Изучена реакция ацилирования по Фриделю – Крафтсу 2-метокси- и 2-этоксинафталинов (неролинов). Рассмотрена взаимосвязь между образованием побочных продуктов – региоизомеров, ацилированных нафтолов, бис-ацилированных производных и применяемыми катализаторами, реагентами и растворителями. Представлены результаты ацилирования неролина в различных растворителях, их смесях и при различном избытке катализатора. Разработана методика проведения региоселективного ацилирования неролинов, позволяющая получить целевые 1-(6-алкоксинафталин-2-ил)этаноны, с применением смеси органических растворителей. Показано, что при региоселективном ацилировании в положение 6 нафталинового цикла всегда должен присутствовать в качестве одного из растворителей нитробензол. Выходы при этом достигают до 62%. Основными причинами благоприятного влияния нитробензола являются возможность гомогенизации реакционной смеси при проведении реакции – все компоненты, включая катализатор, находятся в растворённом состоянии, а также образование объёмного комплекса, состоящего из ацилирующего агента, хлорида алюминия и нитробензола, который способствует атаке в менее пространственно затруднённое положение. Недостатком применения нитробензола в качестве растворителя является трудоёмкая процедура его удаления, что соответственно увеличивает продолжительность синтеза.

Строение всех синтезированных соединений подтверждено сравнением их характеристик с известными физико-химическими константами, а также данными ^1H ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: неролин, ацилирование по Фриделю – Крафтсу, региоселективность, кислота Льюиса, спектр ^1H ЯМР.

A. S. Arol, S. G. Mikhalyonok, V. S. Bezborodov
Belarusian State Technological University

**SYNTHESIS OF 1-(6-METHOXYNAPHTHALEN-2-YL)ETHAN-1-ONE
BY FRIEDEL – CRAFTS ACYLATION OF NEROLINS**

Friedel – Crafts acylation of 2-methoxy- and 2-ethoxynaphthalenes (nerolines) has been studied. The correlation between the formation of by-products: regioisomers of acylated and bis-acylated nerolines and used catalysts, reagents and solvents was investigated. The results of nerolines acylation in various solvents and their mixtures with different excess of catalyst, the influence of the reaction conditions, reagents ratio and used solvent on the reaction route are presented. The regioselective method of nerolines acylation, allowing to obtain desired 1-(6-alkoxynaphthalin-2-yl)ethanone in a mixture of organic solvents is discussed. It is shown that the regioselective neroline acetylation in 6 position of the naphthalene fragment is possible in the mixture of solvents containing nitrobenzene. In this case 1-(6-alkoxynaphthalin-2-yl)ethanone can be prepared in 62% yield. Main reasons of favorable influence of nitrobenzene is a possibility of homogenization of the reaction mixture during the reaction – all ingredients, including the catalyst are dissolved, and also the formation of a volumecomplex, containing of the acylation agent, aluminum chloride and nitrobenzene, which assists the agent attack in less sterically hindered position of the naphthalene fragment. A disadvantage of nitrobenzene use is a complicated process of its removing from reaction mixture, which increases the duration of the synthesis.

The structure of the synthesized compounds were confirmed by the comparison of their characteristics with known physical and chemical constants, as well as data ^1H NMR- and IR-spectroscopy.

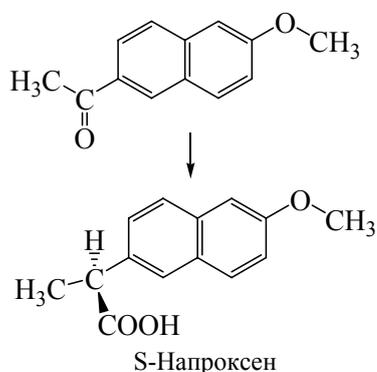
Keywords: nerolin, Friedel – Crafts acylation, regioselectivity, ^1H NMR spectrum.

Введение. Ацилирование по Фриделю – Крафтсу является важным методом синтеза ароматических кетонов, таких как 1-(6-алкоксинафталин-2-ил)этанон, используемых, главным образом, в качестве промежуточных продуктов в тонком органическом синтезе, в частности при производстве лекарственных средств. В настоящее время известно множество фармацевтических препаратов, содержащих алкоксинафталиновый фрагмент,

полупродуктами для получения которых являются ацилалкоксинафталины. Вместе с тем не ослабевает интерес исследователей к 2,6-дизамещённым нафталинам. К примеру, в одном из недавних исследований [1] изучалась возможность ингибирования активатора плазминогена, построенного на основании 2,6-дизамещённой нафталиновой системы.

В настоящее время многие нестероидные противовоспалительные лекарственные препараты

содержат алкоксинафталиновый фрагмент. Избирательное ацилирование неролинов представляет особый интерес, так как 1-ацил-2-алкоксинафталин и 6-ацил-2-алкоксинафталины являются важными полупродуктами при получении лекарственного средства S-Напроксен, а также его аналогов [2]. Известно о выделении S-Напроксена из корней растения *Musaacumi-nata* [3]. Кроме того, синтез лекарственного препарата Набуметон и его аналогов также базируется на применении ацилалкоксинафталинов [4]. Комедонолитическое противовоспалительное средство Адапален (6-[3-(1-адамантил)-4-гидроксифенил] нафталин-2-карбоновая кислота) и его структурные аналоги в настоящее время используются в медицине и привлекают внимание многих исследователей на предмет цитотаксичной и цитостатической активности [5].

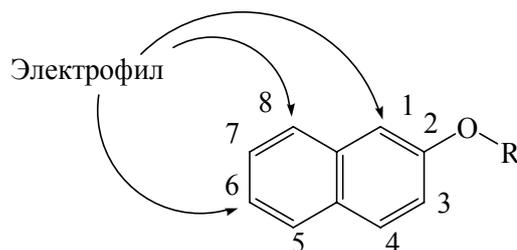


В настоящее время известно множество вариантов проведения ацилирования по Фриделю – Крафтсу с применением различных катализаторов, реагентов и растворителей [2]. Наиболее распространёнными катализаторами при проведении данных реакций являются безводный хлористый алюминий, безводный хлористый цинк и некоторые цеолиты.

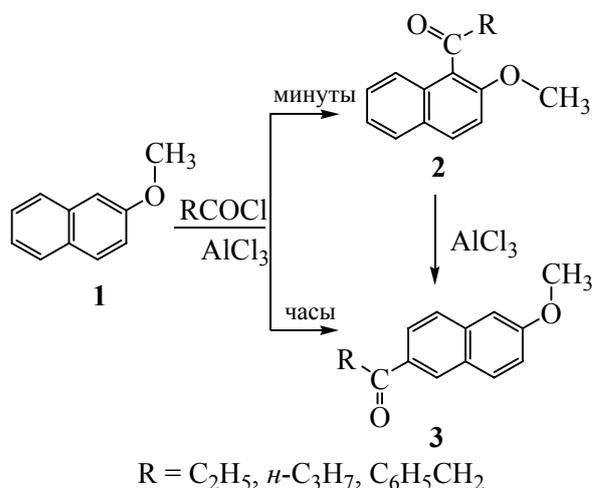
Основная часть. Получение преимущественно одного продукта при проведении ацилирования 2-алкоксинафталинов представляет собой трудную задачу в связи с нерегиоселективной атакой электрофилом нафталинового цикла. Кроме того, реакция ацилирования может осложняться протеканием реакции расщепления простого эфира с образованием ацилированных нафтолов с выходами примерно 5%, а при низком качестве применяемого хлористого алюминия данные продукты становятся преобладающими. Также возможно образование продуктов бис-ацилирования [6]. Названные причины создают значительные трудности при проведении казалось бы «классического» ацилирования по Фриделю – Крафтсу.

Известно, что первоначально в реакции ацилирования неролина **1** образуется кинетически

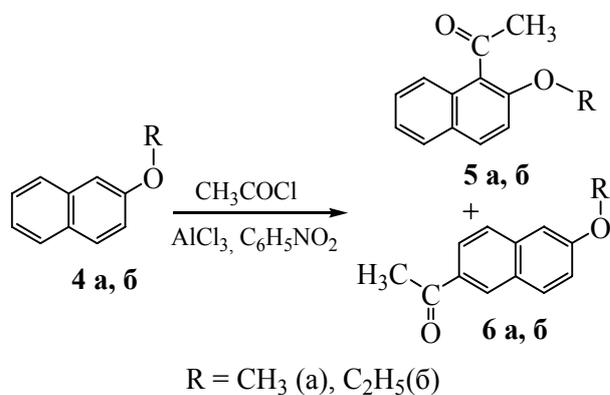
более стабильный продукт атаки электрофила в первое положение нафталинового цикла:



Однако при длительном перемешивании изомера **2** с катализатором ацилирования происходит изомеризация с образованием продукта **3**, замещённого в положение 6 [7]:



Первоначально для ацилирования неролинов **4** нами была опробована методика, описанная в работе [8]. Привлекательность данной методики обусловлена быстрым проведением реакции ацилирования при повышенной температуре и получении 6-ацил-2-алкоксинафталина, не содержащего примеси 1-ацил-2-алкоксинафталина. Воспроизведение данной методики показало возможность получения 6-ацил-2-алкоксинафталина, однако образование продуктов осмоления, препятствующих кристаллизации целевого продукта, делает данную методику малопривлекательной:



Традиционно реакцию ацилирования неролина проводят при температурах 0–15°C в различных

растворителях, таких как нитробензол, сероуглерод, хлористый метилен и др. Самым распространённым катализатором при проведении данной реакции является безводный хлористый алюминий [9, 10]. При выполнении работы нами было опробовано несколько растворителей: хлористый метилен, 1,2-дихлорэтан и нитробензол. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ГЖХ-анализа реакционной смеси. Результаты ацилирования неролина в различных растворителях при соотношении неролин : AlCl_3 : AcCl = 1 : 1,3 : 1,3 приведены в табл. 1.

Таблица 1
Соотношение продуктов ацилирования **6a/5a** в реакционной смеси при проведении реакции в различных растворителях

Растворитель	Соотношение продуктов ацилирования 6a/5a в реакционной смеси
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	4,31
CH_2Cl_2	1,08
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$	0,63

Очевидно, что наилучшие результаты достигнуты при использовании в качестве растворителя нитробензола. Объяснить данный результат можно несколькими причинами: во-первых, нитробензол образует с катализатором и реагентом объёмный комплекс, который способствует атаке в менее пространственно затруднённое положение; во-вторых, при использовании нитробензола в качестве растворителя все соединения находятся в растворе, что исключает дополнительное сопротивление границы раздела фаз при проведении реакции. Однако использование нитробензола в качестве растворителя имеет и свои недостатки, в частности, для его удаления требуется проводить длительную перегонку с паром, что значительно увеличивает продолжительность синтеза. В связи с этим целесообразно минимизировать количество вводимого в реакционную смесь нитробензола. Для достижения данной цели нами был опробован способ ацилирования в растворе хлористого метилена, в который вводилось различное количество нитробензола, сопоставимое с количеством хлористого алюминия. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ГЖХ-анализа реакционной смеси. Результаты экспериментов по ацилированию неролина в хлористом метилена с добавкой нитробензола приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что при использовании добавки нитробензола можно получить преимущественно один продукт ацилирования. В этом случае при увеличении количества нитробензола выход целевого продукта **6a** возрастает,

использование больших количеств нитробензола препятствует кристаллизации ацетильного производного. При этом, на наш взгляд, наиболее приемлемо соотношение неролин : AlCl_3 : AcCl : $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ = 1 : 1,3 : 1,3 : 0,6, поскольку при нём достигнут достаточно высокий выход производного **6a**, а содержащийся нитробензол не препятствует кристаллизации целевого продукта.

Таблица 2
Соотношение продуктов ацилирования **6a/5a** в реакционной смеси при проведении ацилирования с добавкой нитробензола

Соотношение неролин : AlCl_3 : AcCl : $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Соотношение продуктов ацилирования в реакционной смеси 6a/5a
1 : 1,3 : 1,3 : 0,3	2,63
1 : 1,3 : 1,3 : 0,6	2,92
1 : 1,3 : 1,3 : 0,9*	3,68
1 : 1,3 : 1,3 : 1,2*	6,22
1 : 1,3 : 1,3 : 1,5*	6,78

* Избыток нитробензола препятствует кристаллизации продукта и, соответственно, снижению выхода.

Для дальнейшего совершенствования методики и увеличения выхода целевого производного **6a** нами было исследовано влияние избытка безводного хлористого алюминия. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ГЖХ-анализа реакционной смеси. Результаты экспериментов ацилирования неролина при различном избытке безводного хлористого алюминия приведены в табл. 3.

Таблица 3
Соотношение продуктов ацилирования **6a/5a** в реакционной смеси при использовании различного избытка безводного хлористого алюминия

Соотношение неролин : AlCl_3 : AcCl : $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Соотношение продуктов ацилирования 6a/5a в реакционной смеси
1 : 1,3 : 1,3 : 0,6	2,92
1 : 1,5 : 1,3 : 0,6	3,62
1 : 1,7 : 1,3 : 0,6	4,70
1 : 1,9 : 1,3 : 0,6	5,25
1 : 2,1 : 1,3 : 0,6	5,37

Из данных табл. 3 видно, что увеличение избытка хлористого алюминия выше 1,9 не приводит к значительным изменениям и нецелесообразно.

Использованные в работе химические реактивы имели квалификацию «ч», «чда», «хч». Спектры ^1H ЯМР растворов веществ в CDCl_3 получены на спектрометрах Bruker Avance-400

(400 МГц), внутренний эталон – тетраметилсилан (ТМС). Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках «Silufol», «Kieselgel 60 F₂₅₄», а также на газожидкостном хроматографе Agilent HP-4890D. Температуры плавления измерялись на приборе BüchiВ-540.

Общая методика ацилирования неролинов 4а, б. В 200 мл сухого хлористого метилена с добавкой 15 мл (0,15 моль) нитробензола суспендировали 63,4 г (0,475 моль) безводного хлористого алюминия, после чего добавляли 0,25 моль неролина **4а** или **4б**. Затем при интенсивном перемешивании, поддерживая температуру в интервале 10–15°C, прикапывали 23 мл (0,32 моль) хлористого ацетила и перемешивание продолжали при комнатной температуре в течение 20 ч. Затем реакционную смесь охлаждали, разлагали раствором соляной кислоты. Органический слой сушили, фильтровали через слой силикагеля и кристаллизовали продукт из *изо*-пропанола. Выходы целевых 1-(6-алкоксинафталин-2-ил)этанов **6а** и **6б** составили 55 и 62%, соответственно. Минорные продукты **5а** и **5б** выделены путём хроматографии маточных растворов после кристаллизации целевых кетонов **6а** и **6б** при градиентном увеличении полярности элюента (смесь бензол : петролейный эфир).

1-(2-метоксинафталин-1-ил)этанон 5а ¹H ЯМР-спектр (400 МГц, CDCl₃) δ, м. д.: 7,88 (1H, д, *J* = 9,2 Гц, H⁴); 7,81–7,75 (2H, т, *J* = 8,4 Гц, H⁵ и H⁸); 7,50–7,45 (1H, м, H⁶ или H⁷); 7,41–7,31

(1H, м, H⁶ или H⁷); 7,27 (1H, д, *J* = 9,2 Гц, H³); 3,96 (3H, с, CH₃O); 2,65 (3H, с, CH₃CO).

1-(6-метоксинафталин-2-ил)этанон 6а ¹H ЯМР-спектр (400 МГц, CDCl₃) δ, м. д.: 8,41 (1H, д, *J* = 1,3 Гц, H¹); 8,02 (1H, дд, *J* = 8,8 Гц, *J* = 1,3 Гц, H²); 7,85 (1H, д, *J* = 8,9 Гц, H⁸); 7,78 (1H, д, *J* = 8,8 Гц, H⁴); 7,19 (1H, дд, *J* = 8,9 Гц, *J* = 2,5 Гц, H⁷); 7,13 (1H, д, *J* = 2,5 Гц, H⁵); 3,96 (3H, с, CH₃CO); 2,72 (3H, с, CH₃O).

1-(2-этоксинафталин-1-ил)этанон 5б ¹H ЯМР-спектр (CDCl₃, 400 МГц)δ, м. д.: 7,85 (1H, д, *J* = 9,1 Гц, H⁴); 7,80–7,75 (2H, м, H⁵ и H⁸); 7,47 (1H, ддд, *J* = 8,3 Гц, *J* = 6,8 Гц, *J* = 1,5 Гц, H⁶ или H⁷); 7,35 (1H, ддд, *J* = 8,3 Гц, *J* = 6,8 Гц, *J* = 1,0 Гц, H⁶ или H⁷); 7,24 (1H, д, *J* = 9,5 Гц, H³); 4,21 (2H, кв, *J* = 7,1 Гц, CH₃CH₂); 2,66 (3H, с, CH₃CO); 1,45 (3H, т, *J* = 7,1 Гц, CH₃CH₂).

1-(6-этоксинафталин-2-ил)этанон 6б ¹H ЯМР-спектр (400 МГц, CDCl₃) δ, м. д.: 8,37 (1H, д, *J* = 1,8 Гц, H¹); 7,99 (1H, дд, *J* = 8,6 Гц, *J* = 1,8 Гц, H²); 7,84 (1H, д, *J* = 9,3 Гц, H⁸); 7,73 (1H, д, *J* = 8,6 Гц, H⁴); 7,19 (1H, дд, *J* = 9,3 Гц, *J* = 2,5 Гц, H⁷); 7,13 (1H, д, *J* = 2,5 Гц, H⁵); 4,16 (2H, кв, *J* = 7,1 Гц, CH₃CH₂); 2,69 (3H, с, CH₃CO); 1,49 (3H, т, *J* = 7,1 Гц, CH₃CH₂).

Закключение. На основании проведенного исследования разработана оптимальная методика синтеза 1-(6-алкоксинафталин-2-ил)этанов ацилированием неролинов по Фриделю – Крафтсу. Нарботаны количества ацилалкоксинафталинов, позволяющие далее получать мезоморфные соединения и аналоги современных лекарственных средств.

Литература

1. Synthesis and evaluation of non-basic inhibitors of urokinase-type plasminogenactivator (uPA) / M. Venkatraj [et al.] // Bioorg. Med. Chem. 2012. No. 20. P. 1557–1568.
2. Collins A. N., Sheldrake G. N., Crosby J. Chirality in industry II. John Wiley & Sons Ltd. 1997. 411p.
3. Satori, G., Maggi R. Advances in Friedel – Crafts Acylation Reactions. Catalytic and Green Processes // CRC Press, 2010. 208p.
4. 4-(6-Methoxy-2-naphthyl)butan-2-on and Related Analogues, a Novel Structural Class of Antiinflammatory Compounds / A. C. Goudie [et al.] // J. Med. Chem. 1978. Vol. 21, no. 12. P. 1260–1264.
5. Dawson M. I. Antagonist Analogue of 6-[3-(1-Adamantyl)-4-hydroxyphenyl]-2-naphthalenecarboxylic Acid (AHPN) Family of Apoptosis Inducers That Effectively Blocks AHPN-Induced Apoptosis but Not Cell-Cycle Arrest // J. Med. Chem. 2004. Vol. 47, no. 14. P. 3518–3536.
6. Mild and reversible Friedel – Crafts acylation 6-acyl-2-methoxynaphthalenes / C. Giordano [et al.] // Synthetic communications. 1990. Vol. 20, no. 3. P. 383–392.
7. A Re-examination of the Friedel – Crafts acetylation of 2-methoxynaphthalene / R. B. Girdler [et al.] // J. Chem. Soc. 1966. P. 181–185.
8. Magni A., Visentin G. Improved method for acylating 2-substituted naphthalenes; Patent En; Eur. Pat. Appl. 282134; заявл. 03.03.1988; опублик. 14.09.1988. 7 p.
9. Acylation of 2-Methoxynaphthalene with Acyl Chlorides in the Presence of a Catalytic Amount of Lewis Acids / S. Pivsa-Art [et al.] // J. Chem. Soc. 1994. No. 13. P. 1703–1708.
10. Robinson R., Rydon H. N. Experiments on the Synthesis of Substances related to the Sterols. Part XXVII. The Synthesis of x-Noroestrone // J. Chem. Soc. 1939. P. 1394–1405.

References

1. Venkatraj M., Messagie J., Joossens J., Lambeir A. M., Haemers A., Van der Veken P., Augustyns K. Synthesis and evaluation of non-basic inhibitors of urokinase-type plasminogen activator (uPA). *Bioorg. Med. Chem.*, 2012, no. 20, pp. 1557–1568.
2. Collins A. N., Sheldrake G. N., Crosby J. *Chirality in industry II*. Toronto, John Wiley & Sons Ltd. 1997. 411 p.
3. Satori G., Maggi R. Advances in Friedel – Crafts Acylation Reactions. *Catalytic and Green Processes*. CRC Press, 2010. 208 p.
4. Goudie A. C., Gaster L. M., Lake A. W., Rose C. J., Freeman P. C., Hughes B. O., Miller D. 4-(6-Methoxy-2-naphthyl)butan-2-one and Related Analogues, a Novel Structural Class of Antiinflammatory Compounds. *J. Med. Chem.*, 1978, vol. 21, no. 12, pp. 1260–1264.
5. Dawson M. I., Harris D. L., Liu G., Hobbs P. D., Lange C. W., Jong L., Bruey-Sedano N., James S. Y., Zhang X., Peterson V. J., Leid M., Farhana L., Rishi A. K., Fontana J. A. Antagonist Analogue of 6-[3-(1-Adamantyl)-4-hydroxyphenyl]-2-naphthalenecarboxylic Acid (AHPN) Family of Apoptosis Inducers That Effectively Blocks AHPN-Induced Apoptosis but Not Cell-Cycle Arrest. *J. Med. Chem.*, 2004, vol. 47, no. 14, pp. 3518–3536.
6. Giordano C., Villa M., Annunziata R. Mild and reversible Friedel – Crafts acylation 6-acyl-2-methoxynaphthalenes. *Synthetic communications*, 1990, vol. 20, no. 3, pp. 383–392.
7. Girdler R. B., Gore P. H., Hoskins J. A. A Re-examination of the Friedel – Crafts acetylation of 2-methoxynaphthalene. *J. Chem. Soc.*, 1966, pp. 181–185.
8. Magni A., Visentin G. *Improved method for acylating 2-substituted naphthalenes*; Patent En; Eur. Pat. Appl. 282134
9. Pivsa-Art S., Okuro K., Miura M., Murata S., Nomura M. Acylation of 2-Methoxynaphthalene with Acyl Chlorides in the Presence of a Catalytic Amount of Lewis Acids. *J. Chem. Soc.*, 1994, no. 13, pp. 1703–1708.
10. Robinson R., Rydon H. N. Experiments on the Synthesis of Substances related to the Sterols. Part XXVII. The Synthesis of α -Noroestrone. *J. Chem. Soc.*, 1939, pp. 1394–1405.

Информация об авторах

Орёл Александр Станиславович – магистр химических наук, младший научный сотрудник кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: olegek993@gmail.com

Михалёнок Сергей Георгиевич – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: serge_msg@yahoo.com

Безбородов Владимир Степанович – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v_bezborodov@yahoo.com

Information about the authors

Arol Aliaksandr Stanislavavich – Master of Chemistry, Junior Researcher. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: olegek993@gmail.com

Mikhalyonok Sergei Georgievich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: serge_msg@yahoo.com

Bezborodov Vladimir Styapanavich – DSc (Chemistry), Professor, the Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_bezborodov@yahoo.com

Поступила 28.10.2016

УДК 664.34:637.144

С. А. Ламоткин, Г. Н. Ильина

Белорусский государственный технологический университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ
К ОКИСЛЕНИЮ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
МАСЛОЖИРОВЫХ ПРОДУКТОВ**

Проведены исследования по окислению рапсового и кукурузного масел при температуре 180°C в присутствии газообразного азота. Исследовано влияние кислорода воздуха на окисление растительных масел путем барботирования масел кислородом воздуха на протяжении 120 ч. Определены основные показатели качества растительных масел: кислотное и перекисное числа. Исследован жирнокислотный состав растительных масел, определено соотношение полиненасыщенных жирных кислот. Получены зависимости, отражающие влияние температуры и кислорода воздуха на соотношение ω -3 и ω -6 кислот в растительных маслах. Проведен анализ влияния выбранных параметров на качественные характеристики растительных масел.

Кроме того, даны практические рекомендации по возможности использования исследованных масел в качестве базы при создании купажей для фритюра со сбалансированным жирнокислотным составом.

Ключевые слова: термоокисление, барботирование, газожидкостная хроматография, жирнокислотный состав, полиненасыщенные жирные кислоты, оптимизированный состав.

S. A. Lamotkin, G. N. Il'ina

Belarusian State Technological University

**VEGETABLE OILS' STABILITY TO OXIDATION
IN NEW FUNCTIONAL FATTY PRODUCTS DEVELOPMENT**

Thermal oxidation investigations of canola and corn oils at the temperature 180°C in the nitrogen gas environment was carried out. The influence of atmospheric oxygen on the oxidation of vegetable oils by bubbling during 120 hours was studied. The main quality indices of vegetable oils: acid and peroxide numbers were analyzed. Fatty acid composition of vegetable oils was investigated, the ratio of polyunsaturated fatty acids was defined. The dependencies, reflecting the influence of temperature and oxygen on the air to the ratio ω -3 and ω -6 acids in vegetable oils were determined. The influence of selected parameters on the quality characteristics of vegetable oils was analyzed.

In addition, the practical recommendations on the possibility of using researched oils as a base when creating blends for deep-frying with a balanced fatty acid composition were formulated.

Key words: termooxidation, bubbling, gas-liquid chromatography, fatty acid composition, polyunsaturated fatty acids, optimized structure.

Введение. Растительные масла представляют собой сложную многокомпонентную систему, основой которой являются триацилглицеролы. В состав триацилглицеролов входят жирные кислоты, различающиеся по длине цепи, степени ненасыщенности и изомерии. Наличие в жирных кислотах двойных связей делает их высоко реакционноспособными, особенно в отношении кислорода. Взаимодействие три-ацилглицеролов с кислородом приводит к различным деструктивным изменениям три-ацилглицеролов с образованием большого количества продуктов, неблагоприятных в физиологическом отношении [1].

В настоящее время хорошо известно, что на процесс окисления растительных масел влияет множество условий, среди которых влага, энзиматические, фото- и термопроцессы, присутствие металлов переменной валентности и т. д.

Как показано авторами [1], причинами иницирования процессов окисления растительных масел являются различные формы активированного кислорода. Такая активация молекулярного кислорода вовлекает в реакцию окисления не только триацилглицеролы, но и сопутствующие компоненты – токоферолы, пигменты, фосфолипиды. Установлена роль естественных ингибиторов окисления – токоферолов, фосфолипидов, каротиноидов и прооксидантов – металлов переменной валентности, хлорофиллов и др.

Изучены окислительные превращения трицилглицеролов под воздействием различных факторов, и в первую очередь технологических (температура, влага, давление), и свойства образующихся при этом продуктов. На основании анализа физиологических процессов, протекающих в организме человека, установлены

предельно допустимые величины содержания различных окисленных продуктов в растительных маслах, направляемых на пищевые цели [2].

Однако следует отметить, что к настоящему времени процессы окисления растительных масел изучены достаточно глубоко при температурах до 100°C. Процессы, протекающие при температуре выше 100°C, более сложные, а образующиеся при этом вещества отрицательно влияют на самочувствие человека, ухудшают вкус и запах масла и качество приготавливаемых продуктов питания, поэтому они требуют более широкого изучения.

Среди способов тепловой кулинарной обработки, которой подвергаются жиры в процессе приготовления пищи, наиболее жесткое воздействие на них оказывает жарка продуктов во фритюре (жарка в большом количестве жира). Этот способ широко распространен в производстве продуктов общественного питания и в пищевой промышленности. Количество используемых при жарке жиров измеряется в мировом масштабе миллионами тонн в год, так как фритюрная продукция пользуется большой популярностью [3].

При продолжительной жарке продуктов во фритюре качество фритюрных жиров изменяется: жиры темнеют, приобретают резкий неприятный запах, горький привкус. В жире накапливаются вторичные термостабильные продукты окисления и сополимеризации, количество которых не должно превышать 1% [4].

В связи с этим целью исследований являлось изучение влияния температурного воздействия на качественные характеристики и жирнокислотный состав растительных масел при создании стабильных купажей для фритюра. Первоначально предполагалось изучить жирнокислотный состав растительных масел – провести процесс термической деструкции масел, исключив влияние кислорода воздуха и окисление масел путем барботирования образцов кислородом воздуха. Исследовать влияние выбранных факторов на растительные масла и функциональные продукты.

Основная часть. Объектами исследования были выбраны рапсовое – наиболее распространенное масло в Республике Беларусь и кукурузное – одно из наиболее перспективных альтернативных масел. Хлопковое масло – как одно из наиболее доступных масел, поставляемых из стран СНГ.

На первом этапе для растительных масел были определены основные показатели качества, характеризующие степень окисления растительных масел: кислотное (к. ч.) по ГОСТ 31933–2012 и перекисное (п. ч.) числа по СТБ ГОСТ Р 51487–2001.

Значения, полученные для растительных масел, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Показатели качества базовых масел

Вид масла	К. ч., мг КОН/г	П. ч., ммоль ½ О/кг
Рапсовое	0,26	1,6
Кукурузное	0,32	1,6
Хлопковое светлое	0,40	3,1
Хлопковое темное	0,42	3,7

Также был исследован жирнокислотный состав исследуемых масел методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

Приготовление метиловых эфиров жирных кислот осуществляли в соответствии с ГОСТ 31665 – 2012.

Условия проведения ГЖХ анализа: кварцевая капиллярная колонка (длина – 100 м, диаметр – 0,25 мм, нанесенная фаза – цианопропилфенилполисилоксан); ПИД детектор, газ-носитель – азот, объем вводимой пробы – 1 мкл. Начальная температура термостата колонок – 140°C в течение 4 мин, затем программированный подъем температуры со скоростью 3°C/мин до 180°C – изотермический режим в течение 40 мин. Программированный подъем температуры со скоростью 3°C/мин до 240°C – изотермический режим – 25 мин.

Идентификацию отдельных компонентов проводили с использованием эталонных смесей жирных кислот Restek 35077 и Restek 35079, а также на основании известных литературных данных по индексам удерживания.

Количественное содержание жирных кислот в исследуемых образцах определяли методом внутренней нормализации с помощью пакета Unichrome®.

Полученные результаты о составе жирных кислот триглицеридов масел представлены в табл. 2.

Как видно, компонентный состав кислот в основном представлен пальмитиновой, стеариновой, олеиновой и линолевой кислотами. Результаты газохроматографического анализа показывают, что наибольшее количество линолевой (ω -6) кислоты содержится в рапсовом (53%) и хлопковых маслах (51–52%); однако при невысоком содержании линоленовой кислоты – менее 1%.

Полученные данные о составе растительных масел коррелируют с литературными данными [5] и подтверждают несбалансированность жирнокислотного состава. Хлопковые масла были исключены из дальнейших исследований на данном этапе по причине низкого содержания (около 0,1%) ω -3 кислоты.

Таблица 2

Жирнокислотный состав растительных масел

Наименование жирной кислоты	Содержание жирных кислот в мас. %			
	Рапсовое масло	Кукурузное масло	Хлопковое светлое масло	Хлопковое темное масло
Миристиновая	0,08	0,05	0,77	0,76
Пальмитиновая	8,41	5,03	23,13	22,85
Пальмитолеиновая	0,07	0,16	0,58	0,56
Стеариновая	3,14	1,74	2,32	2,34
Олеиновая	32,18	59,10	19,20	19,11
Линолевая	53,19	22,70	51,52	52,05
α -Линоленовая	1,16	8,09	0,10	0,14

Устойчивость масел к процессам окисления зависит в первую очередь от их жирнокислотного состава, воздействия тепла и света, концентрации и типа кислорода [6]. Эти факторы взаимно оказывают влияние на процесс окисления масла и выделить индивидуальный эффект их, как правило, затруднительно.

Масла, содержащие больше ненасыщенных кислот, окисляются быстрее, однако исследование жирнокислотного состава масел показало, что кукурузное и рапсовое практически не содержат насыщенных кислот, вследствие чего в дальнейших исследованиях данный фактор не учитывался.

Для определения воздействия кислорода масла подвергались активному аэрированию (100 см³/мин) в стеклянных пробирках кислородом воздуха в течение 120 ч при температуре 20°C.

Изменения в содержании ПНЖК представлены на рис. 1.

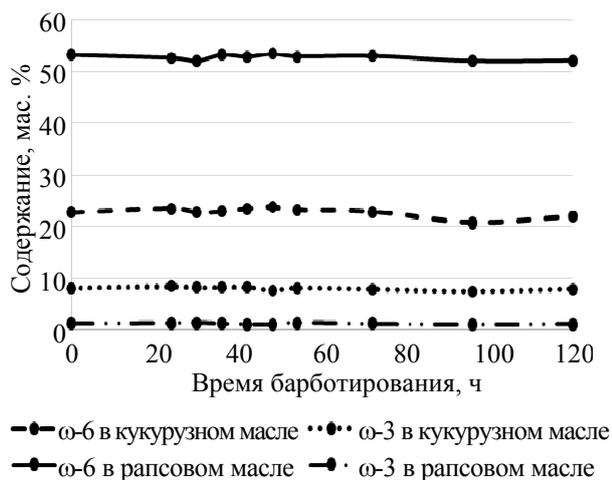


Рис. 1. Изменение в содержании ПНЖК рапсового и кукурузного масел, мас. %

Исследования показали, что окисление ненасыщенных жирных кислот кислородом воздуха при комнатной температуре не происходит и их содержание остается постоянным.

Также следует отметить, что к. ч. аэрированных растительных масел характеризовалось значительной стабильностью и существенных изменений данного параметра также не наблюдалось.

Во фритюре растительное масло разогревается до температуры 160–180°C [7]. Исходя из этого для оценки термической стабильности масла помещали в аэрируемые азотом пробирки, нагревали до 180°C и выдерживали в течение заданного периода времени.

Зависимость показателя качества к. ч. растительных масел от температуры представлена на рис. 2.

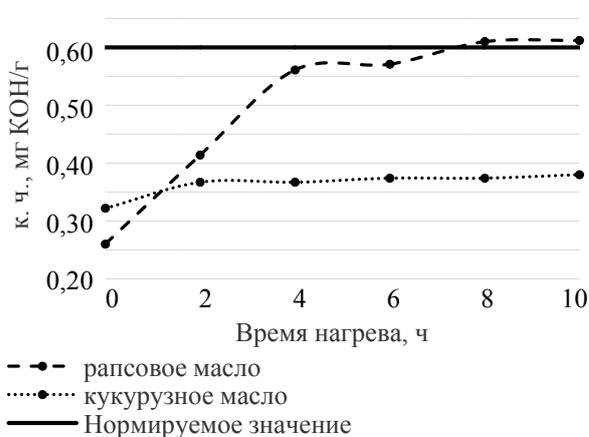


Рис. 2. Зависимость к. ч. от продолжительности нагрева

Как видно, кукурузное масло отличается большей термической стабильностью и значения к. ч. не превышают требования СТБ даже после продолжительного нагревания в течении 10 ч.

Исследование влияния температурного воздействия на содержание ПНЖК представлено в табл. 3.

Как видно, содержание ПНЖК рапсового и кукурузного масел незначительно снижается под действием температуры. При этом следует отметить, что в кукурузном масле содержание ω-3 кислот снизилось более значительно: с 9 до 5,50%. Однако положительным, на наш взгляд, является тот факт, что изменения в содержании наблюдаются только после температурного воздействия в течение 8 ч.

Таблица 3
Жиринокислотный состав растительных масел в процессе термического окисления

Время, ч	Рапсовое масло		Кукурузное масло	
	ω -6 кислоты	ω -3 кислоты	ω -6 кислоты	ω -3 кислоты
2	53,23	1,55	23,22	9,05
4	53,68	1,25	23,56	8,30
6	52,95	1,14	24,18	8,78
8	51,85	1,16	25,38	7,33
10	52,07	1,03	29,80	5,50

Заключение. Изучены составы кукурузного, рапсового и хлопковых масел. Анализ жирнокислотных составов триглицеридов показал, что основными жирными кислотами в составе данных масел являются пальмитиновая, стеариновая, олеиновая и линолевая, в связи с чем данные растительные масла не могут обеспечить нужное соотношение ω -3 и ω -6 кислот, что обуславливает необходимость разработки купажей растительных масел.

В качестве сырья для получения купажей было рекомендовано применение кукурузного или рапсового масел по причине более высокого содержания ω -3 ненасыщенных жирных кислот в данных маслах.

Поскольку конечной целью работы является разработка функционального масложирового продукта, стабильного в условиях воздействия высоких температур, был выполнен анализ влияния термического окисления на к. ч. и содержание ненасыщенных жирных кислот. Установлено, что кукурузное масло демонстрирует большую термическую стабильность в процессе нагревания. Термоокисление в течение 10 ч не приводит к превышению нормируемых значений по показателю к. ч. Исследование температурного воздействия на содержание ПНЖК показало незначительное уменьшение ω -3 и ω -6 кислот как в рапсовом, так и в кукурузном масле.

Воздействие на растительные масла кислородом воздуха при температуре 20°C не привело к изменениям исследуемых показателей растительных масел.

Литература

1. Vesna Kostik, Shaban Memeti, Biljana Bauer. Fatty acid composition of edible oils and fats // *Journal of Hygienic Engineering and Design*. 2013. Vol. 4, pp. 112–116.
2. Журавлева Л. Н. Изучение окисления растительных масел при высокотемпературном нагреве во фритюре и разработка способов повышения их стабильности: автореф. дис. ... канд. техн. наук. 2009. 24 с.
3. Демидов И. Н., Кузнецова Л. Н. Жиры, используемые для фритюра, проблемы качества и безопасности // *Масла и жиры*. 2013. № 11 / 12. С. 14–17.
4. Кушнир М. Л. Исследование термической стабильности рафинированного подсолнечного масла // *Вопросы химии и технологии*. 2013. № 2. С. 20–24.
5. Jana Orsarova / Fatty Acids Composition of Vegetable Oils and Its Contribution to Dietary Energy Intake and Dependence of Cardiovascular Mortality on Dietary Intake of Fatty Acids // *Int. J. Mol. Sci*. 2015. Vol. 16, pp. 12 871–12 890.
6. Brimberg U. I., Kamal-Eldin A. On the kinetics of the autoxidation of fats: influence of prooxidants, antioxidants and synergists // *Eur. J. Lipid Sci. Technol*. 2003. Vol. 105, pp. 83–91.
7. Ковалев Н. И., Куткина М. Н., Кравцова В. А. *Технология приготовления пищи*. М.: Деловая литература, 2001. 552 с.

References

1. Vesna Kostik, Shaban Memeti, Biljana Bauer. Fatty acid composition of edible oils and fats. *Journal of Hygienic Engineering and Design*, 2013, vol. 4, pp. 112–116.
2. Zhuravleva L. N. *Izucheniye okisleniya rastitel'nykh masel pri vysokotemperaturnom nagreve vo frityure i razrabotka sposobov povysheniya ikh stabil'nosti. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [The study of the oxidation of vegetable oils at high temperature in deep fat and the development of ways to improve their stability. Abstract of thesis cand. of techn. sci.]. St. Petersburg, 2009. 24 p.
3. Demidov I. N., Kuznetsova L. N. The fats used for frying, quality and safety issues. *Masla i zhiry* [Fats and oils], 2013, no. 11 / 12, pp. 14–17 (In Russian).
4. Kushnir M. L. Investigation of the thermal stability of refined sunflower oil. *Voprosy khimii i tekhnologii* [Issues of Chemistry and Technology], 2013, no. 2, pp. 20–24 (In Russian).
5. Jana Orsarova Fatty Acids Composition of Vegetable Oils and Its Contribution to Dietary Energy Intake and Dependence of Cardiovascular Mortality on Dietary Intake of Fatty Acids. *Int. J. Mol. Sci.*, 2015, vol. 16, pp. 12 871–12 890.

6. Brimberg U. I., Kamal-Eldin A. On the kinetics of the autoxidation of fats: influence of pro-oxidants, antioxidants and synergists. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2003, vol. 105, pp. 83–91.

7. Kovalev N. I., Kutkina M. N., Kravcova V. A. *Tekhnologiya prigotovleniya pishchi* [Cooking technology]. Moscow, Delovaya literatura Publ., 2001. 552 p.

Информация об авторах

Ламоткин Сергей Александрович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: jossby@rambler.ru

Ильина Галина Николаевна – аспирант кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова 13а, Республика Беларусь). E-mail: jossby@rambler.ru

Information about the authors

Lamotkin Sergey Aleksandrovich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: jossby@rambler.ru

Irina Galina Nikolaevna – PhD student, the Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: jossby@rambler.ru

Поступила 20.02.2016

УДК 677.494

Н. Р. Прокопчук¹, В. Д. Меламед², Д. В. Прищепенко¹
¹Белорусский государственный технологический университет
²Гродненский государственный медицинский университет

ИННОВАЦИОННЫЕ РАНЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ С НАНОВОЛОКНАМИ ХИТОЗАНА

В данной работе рассматриваются медицинские изделия, получаемые методом электроформования. В качестве полимерной основы использовали хитозан – биосовместимый полимер, обладающий ранозаживляющими свойствами. Отличительной особенностью нановолокон является высокоразвитая поверхность, пористость. Нановолокна хитозана очень эффективны при создании раневых покрытий для ожогов, незаживающих ран и трофических язв. Их получали по технологии NanoSpider[®] на установке NSLAB 500 S («ELMARCO», Чехия). Подобраны и научно обоснованы параметры процесса электроформования разработанных изделий медицинского назначения. Разработаны технические условия, по которым была выпущена опытная партия «Покрытия раневые с нановолокнами хитозана “Хитомед-ранозаживляющие” стерильные». Доказана медицинская эффективность этих раневых покрытий на доклиническом этапе и непосредственно при клинических испытаниях, результатом чего явилось получение регистрационного удостоверения «Покрытия раневые с нановолокнами хитозана “Хитомед-ранозаживляющие” стерильные».

Ключевые слова: электроформование, хитозан, нановолокно, NanoSpider, раневое покрытие, доклинические испытания, клинические испытания.

N. R. Prokopchuk¹, V. D. Melamed², D. V. Prishchepenko¹
¹Belarusian State Technological University
²Grodno State Medical University

INNOVATIONAL WOUND DRESSING WITH CHITOSAN NANOFIBERS

In this paper electrospun medical products are described. Chitosan which possesses wound-healing action was used as nanofiber-forming polymer, also it is nontoxic, biocompatible and biodegradable. Nanofibres manifest the superdeveloped surface, voids rating. And by taking into account curative properties, chitosan nanofibers are very effective at creation of ambustial, long nonhealing wound and trophic ulcers. Nanofibres from chitosan were produced according to the NanoSpider technology on the NS LAB 500 S (“ELMARCO”, Czech Republic). Electrospinning process parameter for they producing are chosen and scientifically based. Specifications for “Vulnerary wound dressing with chitosan nanofibers “Chitosan vulnerary” are registered. Based on this specification pilot batch is produced. Proven medical efficacy of the wound dressings at the preclinical stage and directly during the clinical trials, which resulted in product license receiving.

Key words: electrospinning, chitosan, nanofiber, nanoSpider, wound dressing, preclinical trials, clinical trials.

Введение. Одним из перспективных направлений в области бионанотехнологий является технология NanoSpider – бескапиллярное электроформование нановолокон из растворов полимеров, отличающихся сверхразвитой структурой и пористостью. Благодаря этим свойствам они показывают высокую эффективность в фильтрационных, сорбционных процессах; используются для обеспечения антимикробных и антивирусных барьерных свойств; регулирования водопроницаемости и паропроницаемости; их применяют для создания перевязочных средств при лечении обширных ожоговых поверхностей, незаживающих ран и трофических язв различного происхождения.

С конца XX в. интерес исследователей всего мира к процессу получения функциональных материалов методом электроформования волокна постоянно возрастает. Разработкой теоретических основ, формовочных растворов, а также аппаратных реализаций метода занимаются ведущие научно-исследовательские группы в США, Южной Корее, Израиле, Китае, Чехии, Швейцарии, Польше. Разработаны, реализуются и успешно функционируют лабораторные и промышленные установки для производства нетканых материалов методом электроформования волокна из растворов компаний Donaldson (США), Finetex Technology (Южная Корея), NanoFiberGroup (Турция), Elmarko (Чехия); ОАО «ЭХМЗ» (Россия), ОАО «Заря» (Россия) [1].

Электрическое напряжение от единиц до ста киловольт (в большинстве случаев 10–60 кВ) прикладывается к раствору (расплаву) полимера. Высокое напряжение индуцирует в растворе полимера одноименные электрические заряды, которые в результате кулоновского электростатического взаимодействия приводят к вытягиванию раствора полимера в тонкую струю. В процессе электростатического вытягивания полимерной струи она может претерпевать ряд последовательных расщеплений на более тонкие струи при определенном соотношении значений вязкости, поверхностного натяжения и плотности электрических зарядов (или напряженности электростатического поля) в волокне. Полученные струи отверждаются за счет испарения растворителя или в результате охлаждения, превращаясь в волокна, и под действием электростатических сил дрейфуют к заземленной подложке, имеющей противоположное значение электрического потенциала. Осадительный электрод (коллектор) должен иметь хорошую электрическую проводимость, но может быть различной формы: в виде стержня, плоскости или цилиндра, также он бывает сплошным или в виде сетки, твердым или жидким, стационарным или движущимся [1].

Несмотря на сложность понимания и исследования физических процессов электроформования (ЭФ), этот метод отличается аппаратурной простотой, высокой энергетической эффективностью производства нановолокон, широкой универсальностью к формуемым материалам и гибкостью в управлении параметрами процесса, масштабируемостью процесса от лабораторной установки до элементов промышленного конвейера. Все это делает процесс ЭФ привлекательным для промышленного производства нановолокон. Большой интерес для многих отраслей медицины представляет разработка раневых покрытий с нановолокнами хитозана, полученных методом электроформования [1].

Хитозан – широкоиспользуемый натуральный полимер, который бывает животного либо грибного происхождения. Представляет собой деацетилированное производное хитина. В отличие от практически нерастворимого хитина, хитозан растворим в растворах как минеральных, так и органических кислот. Снижение молекулярной массы позволяет хитозану растворяться при нейтральных значениях pH [2]. Субстанция на основе хитозана представляет собой порошок от белого до бело-желтого цвета, может быть в виде беловатых, полупрозрачных гранул.

Хитозан проявляет гемостатические, бактериостатические, фунгистатические свойства.

Обнаружены иммуномодулирующий и противоопухолевый эффекты, доказаны отсутствие иммунореактивности, полный вывод из организма и биостимуляция регенерационных процессов [3].

Лекарственные препараты на основе хитозана находят все более широкое применение для лечения ожогов, трофических язв и ран различной этиологии. Мембраны и пленки из хитозана применяются для лечения ожогов и открытых экссудативных ран. Результаты использования таких пленок показали существенное угнетение роста микрофлоры (стафилококка, протей, синегнойной палочки) и ускоренное заживление ожоговых ран [4]. Универсальный механизм селективного связывания хитозана с рецепторами сахаров на клеточной мембране обеспечивает бактериостатический эффект для развития инфекционного процесса в отношении основных значимых микроорганизмов [5].

Специфическая группа ферментов в организме способствует его разложению и быстрому выводу из организма [3]. При ферментативном гидролизе хитозана конечным продуктом является 2-аминоглюкан – естественный компонент полисахаридов организма, входящий в состав молекул гиалуроновой кислоты и гепарина [6], которые хорошо проникают в такие биологические среды, как кровь, лимфа, тканевую и суставную жидкость и при этом абсолютно не токсичны [7].

Химия и технология нановолокон из хитозана играет особую роль в развитии «лечебных нанотехнологий» [8–9]. Хитозан обладает высокими сорбционными свойствами – способен к адсорбции небольших полярных молекул, пептидных и белковых лекарственных веществ. Хитозан устойчив к воздействию радиации [10], совместим с различными веществами – антисептиками, антибиотиками, сульфаниламидами, местными анестетиками и др. [11].

Анализ экспериментальных данных изучения влияния нескольких форм хитозана (раствор, гель, пленка) на процесс заживления кожной раны у крыс и кроликов показал, что применение геля обеспечивает достоверное ускорение процесса репарации кожи и слизистых оболочек [12].

Хитозан используется для производства рассасывающихся шовных материалов. В отличие от многих других рассасывающихся шовных материалов, шовные материалы на основе хитозана не вызывают аллергических реакций, а также не теряют своей прочности [13].

Таким образом, биополимер хитозан обладает уникальными свойствами и биологической активностью, что позволяет широко применять его в медицине.

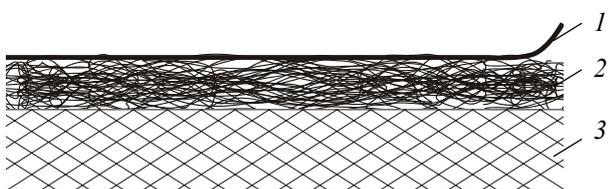
Одной из актуальных проблем современной медицины является лечение пациентов с травмами, ожогами, кожными дефектами различного генеза (в том числе трофическими язвами, пролежнями, инфицированными послеоперационными ранами и др.), что обуславливает необходимость создания высокоэффективных ранозаживляющих препаратов, обладающих антимикробной активностью [14].

Существует широкий набор лекарственных средств, в состав которых входят антисептики, обезболивающие и антибактериальные препараты, низкомолекулярные белки и др. К ним относятся мази, гели, пластыри, присыпки и, что наиболее актуально, раневые покрытия. Учитывая высокую антибиотикорезистентность микроорганизмов к применяемым в настоящее время антибактериальным и антисептическим средствам, имеется высокая потребность в эффективных перевязочных средствах, не содержащих антибактериальных средств, но обладающих антимикробными и регенеративными свойствами [15].

В настоящее время большое внимание уделяется развитию нанобиотехнологий в медицине. Перспективно в качестве антимикробного и ранозаживляющего вещества использование нановолокон природного полимера хитозана, обладающего антимикробными и ранозаживляющими свойствами [16].

Основная часть. Задача исследования – расширение арсенала раневых покрытий с нановолокнами природного биополимера хитозана, обладающих выраженными антимикробными и ранозаживляющими свойствами.

Нами были разработаны раневые покрытия, состоящие из внутреннего слоя нановолокон хитозана, подложки для электроформования и съемного защитного слоя. На рисунке приведено их схематическое изображение.



Схематическое изображение раневого покрытия:

- 1 – нановолоконное покрытие из хитозана;
2 – подкладочный материал; 3 – защитный материал

В качестве подложки для электроформования хитозана по технологии NanoSpider использовано полотно нетканое гидросплетенное из смеси вискозы и полиэфира – Спанлейс, а также нетканый материал из экструзионного полипропилена – СпанБел IV [14].

Технология производства нетканого полотна Спанлейс (Spunlace) заключается в плотном

соединении волокон (нитей) водяными струями высокого давления без применения клеевых составов. В составе Спанлейса содержится до 80% вискозных и 20% полиэфирных волокон [14]. Его свойства: мягкий безворсовый материал с большой впитывающей способностью, антистатичен, легко пропускает воздух, не вызывает местно-раздражающих и аллергических реакций при контакте с кожей и слизистыми оболочками, нетоксичен, не теряет своих свойств после стерилизации.

Область применения Спанлейса в медицине: одноразовые медицинские изделия; одежда для врачей, персонала, пациентов (халаты, в т. ч. хирургические, головные уборы, маски, защитные комбинезоны и т. д.); операционное и постельное белье, полотенца, салфетки; комплекты (операционные, хирургические, акушерские, кардиологические, стоматологические); впитывающие подстилки и т. д. [16].

СпанБел IV производства Светлогорского производственного объединения «Химволокно» (Республика Беларусь) широко используется в легкой промышленности для пошива медицинской и специальной защитной одежды, различных предметов с санитарно-гигиенической целью (бинты дамские, пеленки для детей и престарелых; верхний слой подгузников) [17].

Учитывая выраженные сорбционные свойства Спанлейса, использование его в качестве подкладочного материала для раневых покрытий с нановолокнами хитозана приводит к потенцированию антимикробных свойств. Это обуславливает эффективность раневых покрытий с нановолокнами хитозана, нанесенных на нетканый материал Спанлейс, для лечения различных кожных дефектов, ран и ожогов, определяющуюся в основном их антимикробными свойствами [15].

Паро- и воздухопроницаемость нетканого материала СпанБел IV из экструзионного полипропилена позволяет оптимизировать течение раневого процесса посредством поддержания сбалансированного уровня влажности раневой поверхности, что является одним из определяющих ранозаживляющих свойств заявляемых раневых покрытий [18].

На свойства получаемого нановолоконного покрытия непосредственно влияют технологические параметры, такие как напряжение, межэлектродное расстояние, скорость вращения волокнообразующего электрода, подкладочный материал, на который формируют нановолоконное покрытие. Оптимальный подбор всех рассмотренных выше свойств формовочного раствора и технологических параметров процесса электроформования является исследовательской задачей в каждом конкретном случае [1]. Ранее нами было исследовано влияние данных параметров на средний диаметр нановолокон

и плотность нанесения нановолоконного покрытия из хитозана [19]. Для приготовления формовочного раствора использовался хитозан производства «KitoZyme» с молекулярной массой 30–50 кДа. Концентрация хитозана в формовочном растворе составляла 7 мас. %, в качестве растворителя использовали 70%-ную уксусную кислоту. В качестве технологической добавки был применен полиэтиленоксид с молекулярной массой 400 кДа в количестве 0,3 мас. %. Формование проводили в день приготовления раствора. В качестве подкладочного материала использовали нетканые материалы Спанлейс и СпанБел IV. Формование осуществляли на установке NS LAB 500S.

Полученный материал исследовали на сканирующем электронном микроскопе JEOLJSM-5610 LV. Средний диаметр нановолоконного покрытия рассчитывали по полученным изображениям поверхности с помощью программы ImageJ. Плотность нановолоконного покрытия измеряли гравиметрическим методом на образцах размером 10×10 см.

Исследования влияния технологических параметров на процесс электроформования показали, что наибольшая плотность покрытия нановолокнами из хитозана достигается при минимальном значении межэлектродного расстояния 100 мм. Однако анализ структуры нановолоконного покрытия выявил, что при этом наблюдается резкий рост среднего диаметра волокон до 390–410 нм как при использовании в качестве подложки нетканого материала Спанлейс, так и СпанБел IV. Наиболее приемлемое межэлектродное расстояние для нетканого материала Спанлейс является 150 мм, при котором наблюдается средний диаметр нановолокон хитозана 250 нм и плотность нанесения нановолоконного покрытия $0,30 \text{ г/м}^2$, а для нетканого материала СпанБел IV 125 мм, при котором наблюдается средний диаметр волокон 240 нм, плотность нановолоконного покрытия $0,31 \text{ г/м}^2$. Дальнейшее увеличение межэлектродного расстояния вызывает практически линейное снижение среднего диаметра нановолокон (до 200 нм), но приводит к значительному падению плотности покрытия (до $0,1 \text{ г/м}^2$), что не позволяет получать изделия с удовлетворительным комплексом свойств [19].

Данные, полученные при исследовании влияния напряжения на процесс электроформования нановолокон хитозана, показали, что низкие значения напряжения не позволяют получить нановолоконное покрытие приемлемого среднего диаметра и плотности. При напряжении 60 кВ значения среднего диаметра нановолоконного покрытия и его плотности составили: для нетканого материала СпанБел IV 280 нм и $0,15 \text{ г/м}^2$, для нетканого материала Спанлейс – 310 нм и $0,18 \text{ г/м}^2$. С ростом напряжения происходит

снижение среднего диаметра нановолокон и увеличение плотности нановолоконного покрытия. Поскольку эксплуатация источника высокого напряжения на максимальной мощности не рекомендуется, то наиболее приемлемым является напряжение 70 кВ, при котором диаметр нановолокон составляет 240–250 нм, а плотность нановолоконного покрытия $0,31 \text{ г/м}^2$ для нетканого материала СпанБел IV, а для нетканого материала Спанлейс – 280 нм и $0,37 \text{ г/м}^2$ соответственно [19].

Скорость вращения волокнообразующего электрода не оказывает существенного влияния на диаметр получаемого нановолоконного покрытия. Он колеблется в диапазоне 240–290 нм для двух подкладочных материалов. Максимальная плотность покрытия наблюдается при скорости 10 об/мин: $0,37 \text{ г/м}^2$ для нетканого материала Спанлейс и $0,31 \text{ г/м}^2$ для нетканого материала СпанБел IV [19].

Таким образом, для получения нановолоконного покрытия из хитозана с наилучшими свойствами процесс электроформования необходимо проводить при напряжении 70 кВ, скорости вращения волокнообразующего электрода 10 об/мин для материалов Спанлейс и СпанБел IV, а межэлектродное расстояние должно составлять 150 мм для нетканого материала Спанлейс, 125 мм – для нетканого материала СпанБел IV.

Для доказательства антимикробных свойств раневого покрытия «Покрытие раневое антимикробное с нановолокнами хитозана» нами проведены доклинические исследования *in vitro*. Для исследования использовались инокуляты следующих микроорганизмов в концентрациях 10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 , 10^7 , 10^8 /мл: *C. Albicans*, *E. Coli*, *K. Pneumoniae*, *Ps. Aeruginosa*, *S. Aureus*, *E. faecalis*.

Применяемые методики микробиологических исследований соответствовали современным требованиям. В результате проведенных исследований были установлены антимикробные свойства раневых покрытий с нановолокнами хитозана при использовании в качестве подложки нетканого материала Спанлейс с концентрацией микроорганизмов от 10^2 до 10^4 /мл в зависимости от вида микроорганизмов.

Таким образом, раневые покрытия «Покрытие раневое антимикробное с нановолокнами хитозана», электроформованными на подложке из нетканого материала Спанлейс, обладают выраженными антимикробными свойствами и могут быть использованы для эффективного лечения ран различного генеза [14].

Для доказательства ранозаживляющих свойств нами проведены доклинические исследования влияния раневого покрытия «Покрытие раневое ранозаживляющее с нановолокнами хитозана» на регенерацию полнослойных стерильных, первично-контаминированных и линейных

экспериментальных кожных ран у лабораторных крыс и анализ их последующего заживления. В контрольной группе для лечения экспериментальных кожных ран использовалась мазь «Левомеколь», наиболее часто применяемая в клинической практике. Используемые методики моделирования кожных ран и методологии гистологических, микробиологических, лабораторных и токсикологических исследований соответствовали современным требованиям.

Анализ результатов планиметрических исследований выявил достоверно статистически значимое ускорение заживления экспериментальных кожных ран у крыс, при лечении которых использовали раневые покрытия с подложкой из нетканого материала СпанБел IV из экструзионного полипропилена с поверхностной плотностью $10\text{--}18\text{ г/м}^2$ с нанесенным слоем нановолокон хитозана. В ходе гистологических исследований отмечено ускорение регенерации кожных ран у животных опытной группы. При интерпретации заживления полнослойных линейных кожных ран отмечено значительное ускорение их заживления по сравнению с контрольной группой (использовался септоцид).

Показатели С-реактивного белка в опытной серии нормализовались на 14-е сутки, в то время как в серии «контроль» оставались высокими во время всего эксперимента.

При исследовании динамики мазков-отпечатков в обеих сериях наблюдалась последовательная смена этапов раневого процесса, однако в опытной серии имело место снижение обсемененности и ускоренная динамика цитологических характеристик.

Раневые покрытия с нановолокнами природного биополимера хитозана, электроформованными на подложке из нетканого материала СпанБел IV из экструзионного полипропилена с поверхностной плотностью $10\text{--}18\text{ г/м}^2$, обладают выраженными ранозаживляющими свойствами и могут быть использованы для эффективного лечения ран различного генеза [18].

Проведенные токсикологические исследования свидетельствовали, что разработанные раневые покрытия «Покрывание раневое антимикробное с нановолокнами хитозана» и «Покрывание раневое ранозаживляющее с нановолокнами хитозана» кожно-раздражающими и кожно-резорбтивными свойствами не обладают.

Полученные данные были использованы при разработке ТУ ВУ 600125053.075-2015 «Покрывание раневые с нановолокнами хитозана “Хитомед-ранозаживляющие” стерильные» и выпуске опытной партии данного раневого покрытия. Формование проводили при следующих параметрах: межэлектродное расстояние 125 мм, напряжение 70 кВ, скорость вращения волоконно-

образующего электрода 10 об/мин. В качестве подкладочного материала использовали СпанБел IV. Размер партии составил 600 единиц: 300 единиц 10×10 см, 300 единиц $7,5\times 12$ см. В качестве защитного покрытия использовали силиконизированную бумагу БА-1-60-Г.

Разработанные изделия медицинского назначения «Покрывание раневые с нановолокнами хитозана “Хитомед-ранозаживляющие” стерильные» первоначально прошли доклинические исследования с последующей их апробацией при лечении кожных дефектов различного генеза (в т. ч. ожоги, трофические язвы, травматические раны) на базе 2-й кафедры хирургических болезней Гродненского государственного медицинского университета [20–24]. В последующем для получения свидетельства о регистрации вышеуказанные раневые покрытия были представлены для проведения клинических испытаний в следующие медицинские учреждения Республики Беларусь, имеющие аккредитацию для проведения клинических испытаний: Белорусская медицинская академия последипломного образования, Белорусский государственный медицинский университет, 432-й Главный военный медицинский госпиталь Вооруженных Сил Республики Беларусь.

По заключениям комиссий организаций, проводивших клинические испытания, было установлено, что «Покрывание раневые с нановолокнами хитозана “Хитомед-ранозаживляющие” стерильные» соответствуют своему назначению и декларируемым свойствам, безопасны для пациента, удобны в работе для медицинского персонала и могут быть рекомендованы для применения в медицинской практике, серийного выпуска, а также рекомендуются к государственной регистрации в Министерстве здравоохранения Республики Беларусь.

В результате проведенной работы получено регистрационное удостоверение № ИМ-7.104278 «Покрывание раневые с нановолокнами хитозана “Хитомед-ранозаживляющие” стерильные», ТУ ВУ 600125053/075-2016, регистрационный номер Мн-7.118864-1510, действительно до 28.07.2021, разрешены к производству, реализации и медицинскому применению на территории Республики Беларусь.

Заключение. Подобраны и научно обоснованы параметры процесса электроформования разработанных изделий медицинского назначения «Покрывание раневое антимикробное с нановолокнами хитозана» и «Покрывание раневое ранозаживляющее с нановолокнами хитозана», содержащие внутренний слой из нановолокон хитозана, различные подложки для электроформования и съемный защитный слой. Зарегистрированы технические условия, по которым

была выпущена опытная партия «Покрытия раневые с нановолокнами хитозана “Хитомед-ранозаживляющие” стерильные». Доказана медицинская эффективность вышеуказанных раневых покрытий на доклиническом этапе и непо-

средственно при клинических испытаниях, результатом чего явилось получение регистрационного удостоверения «Покрытия раневые с нановолокнами хитозана “Хитомед-ранозаживляющие” стерильные».

Литература

1. Электроформование нановолокон из растворов хитозана (обзор) / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1, № 2. С. 36–56.
2. Вихорева Г. А., Роговина С. З., Пчелко О. М. Фазовое состояние и реологические свойства системы хитозан – уксусная кислота – вода // ВМС. 2001. Т. 43, № 6. С. 1079–1084.
3. Боброва Л. В., Большаков И. Н., Михальков Р. В. Энтеросорбция хитозаном у детей при воспалительных заболеваниях нервной системы (энцефаломиелитах, полирадикулоневритах) // Сибирское медицинское обозрение. 2001. № 1. С. 21–25.
4. Хунафин С. Н., Байков Д. А., Муниров Р. Р. Опыт применения пленчатых раневых покрытий на основе ПВС и хитозина в лечении пострадавших с ожоговой травмой: материалы респ. науч.-практ. конф. «Новые медицинские технологии в хирургической и терапевтической практике в Республике Башкортостан». Уфа, 16–17 нояб., 2000 г. Уфа: Здравсохранение Башкортостана, 2000. С. 51.
5. Chen C. S., Liao W. Y., Tsai G. J. Antibacterial effects of N-sulfonated and N-sulfobenzoylchitosan and application to Oyster preservation // J. Food Protection. 1998. Vol. 61, no. 9. P. 1124–1128.
6. Некоторые аспекты химической и ферментативной модификации хитозана / В. П. Варламов [и др.] // Тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф. «Научные основы производства ветеринарных биологических препаратов», Москва, 8–9 июня, 2000 г. М., 2000. С. 377.
7. Riccardo A. A. Chitin and chitosans for the repair of wounded skin, nerve, cartilage and bone // Carbohydrate Polymers. 2009. Vol. 76. P. 167–182.
8. Получение низкомолекулярного хитозана и изучение его антимикробных свойств / Е. В. Крыжановская [и др.] // Достиж. науки и техн. АПК. 2008. № 11. С. 45–46.
9. Agawal S., Wendorff H., Greiner A. Use of elektrospinning technigue for biomedical applictaions // Polymer. 2008. Vol. 49. P. 5603–5621.
10. Kumar G., Smith P. J., Payne G. F. Enzymatic grafting of a natural product onto chitosan to confer water solubility under basic conditions // Biotechnol. Bioeng. 1999, no. 2. P. 154–165.
11. Оценка антибактериального действия разномолекулярного хитозана дисковым методом / Т. М. Сафронова [и др.]: материалы 4-го съезда общества биотехнологов России им. Ю. А. Овчинникова, Пушкино, 6–7 дек., 2006 г. М., 2006. С. 228.
12. Свойства пленок, полученных из смесей целлюлозы и хитозана / С. З. Роговина [и др.] // ВМС. 1999. Сер. Б. Т. 41, № 11. С. 1839–1842.
13. Исследование природного полимера на основе хитозана на стойкость к биодеструкции / В. М. Елинсон [и др.]: материалы 18-й Междунар. науч.-техн. конф. «Высокие технологии в промышленности России» (Материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники). Москва, 6–8 сент., 2012 г. М., 2012. С. 10.
14. Покрытие раневое антимикробное с нановолокнами хитозана: пат. № 11064 Респ. Беларусь, МПК: А 61L 15/16, А 61K 31/722, А 61P 17/02 / В. Д. Меламед, А. А. Рыбаков, Н. Р. Прокопчук, В. Н. Данишевский, Д. В. Прищепенко, Р. Р. Жмайлик, В. А. Снежицкий, заявители ОАО «Завод горного воска», УО «Гродненский государственный медицинский университет». № u 20150390; заявл. 16.11.2016; опубл. 30.06.2016 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2016. № 3. С. 118.
15. <http://www.1balenergomash.ru/index.php?vm=4>. Дата доступа 10.11.2016.
16. <http://salfetki-ru.ru/salfetki-primenenie.html>. Дата доступа 10.11.2016.
17. <http://svetlogorsk.all.biz/material-spanbel-dlya-mediciny-i-specialnoj-g59013>. Дата доступа 10.11.2016.
18. Покрытие раневое ранозаживляющее с нановолокнами хитозана: пат. № 11065 Респ. Беларусь, МПК: А 61L 15/16, А 61K 31/722, А 61P 17/02 / В. Д. Меламед, А. А. Рыбаков, Н. Р. Прокопчук, В. Н. Данишевский, Г. В. Астремская, В. А. Снежицкий; заявители ОАО «Завод горного воска», УО «Гродненский государственный медицинский университет». № u 20150401; заявл. 23.11.2016; опубл. 30.06.2016 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2016. № 3. С. 118.
19. Прищепенко Д. В., Прокопчук Н. Р., Шашок Ж. С. Влияние технологических параметров электроформования на морфологию и плотность нанесения нановолокон хитозана // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2016. С. 114–120.
20. Экспериментальное обоснование и перспективы использования раневых покрытий с нановолокнами хитозана / В. Д. Меламед [и др.] // Тезисы XII Съезда хирургов России,

Ростов-на-Дону, 7–9 окт., 2015 г. Альманах Института хирургии им. А. В. Вишневского. 2015. № 2. С. 1190–1191.

21. Раневые покрытия на основе нановолокон хитозана: доклинические исследования и первый опыт лечения инфицированных термических ожогов / В. Д. Меламед [и др.] // Сб. тез. Междунар. науч.-практ. конф. «Местное и медикаментозное лечение ран и гнойно-некротических очагов у детей и взрослых». Сочи, 2015. С. 170–171.

22. Меламед В. Д. Использование раневого покрытия «Хитомед-ранозаживляющее» при подготовке ран к пластическому закрытию // Сб. тез. Междунар. науч.-практ. конф. «Реконструктивные и пластические операции в хирургии ран у детей и взрослых». М., 2016. С. 60–62

23. Меламед В. Д. Раневое покрытие «Хитомед-ранозаживляющие»: доклинические исследования и первый опыт применения в амбулаторных условиях: материалы V съезда амбулаторных хирургов Российской Федерации, 14–15 апр. 2016. СПб., 2016. С. 78.

24. Применение покрытия раневого ранозаживляющего с нановолокнами хитозана при лечении ожогов / В. Д. Меламед [и др.]: материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием «Термические поражения и их последствия», 28–30 сент., 2016г. Ялта, 2016. С. 133–136.

References

1. Prokopchuk N. R., Prishchepenko D. V., Shashok Zh. S. Chitosan nanofibers electrospinning from solutions (Review). *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2015, vol. 1, no. 2, pp. 36–56 (In Russian).

2. Vikhoreva G. A., Rogovina S. Z., Pchelko O. M. Phase state and rheological properties of chitosan – acetic acid – water system. *VMS* [Macromolecular compounds], 2001, vol. 43, no. 6, pp. 1079–1084 (In Russian).

3. Bobrova L. V., Bol'shakov I. N., Mikhal'kov R. V. Enterosorption by chitosan in children with inflammatory diseases of the nervous system (encephalomyelitis, polyradiculoneuritis). *Sibirskoe meditsinskoe obozrenie* [Subirian medical review], 2001, no. 1, pp. 21–25 (In Russian).

4. Khunafin S. N., Baykov D. A., Munirov R. R. [Experience of using filmy wound coverings based on PVA and chitozina in the treatment of patients with burn injury]. *Materialy resp. nauch.-prakt. konf. («Novye meditsinskie tekhnologii v khirurgicheskoy i terapevticheskoy praktike v Respublike Bashkortostan»)* [Materials of the republic scientific and Practical Conference (“New medical technologies in surgical and therapeutic practice in the Republic of Bashkortostan”)]. Ufa, 2000, p. 51 (In Russian).

5. Chen C. S., Liao W. Y., Tsai G. J. Antibacterial effects of N-sulfonated and N-sulfobenzoyl chitosan and application to Oyster preservation. *J. Food Protection.*, 1998, vol. 61, no. 9, pp. 1124–1128.

6. Varlamov V. P., Ilina A. V., Nemtcev S. V. [Some aspects of chemical and enzymatic modification of chitosan]. *Tez. dokl. Vseros. nauch.-prakt. konf. («Nauchnye osnovy proizvodstva veterinarnykh biologicheskikh preparatov»)* [Abstracts of the All-Russian scientific-practical conference (“Scientific basis for the production of veterinary biologicals”)], Moscow, 2000. P. 377 (In Russian).

7. Riccardo A. A. Chitin and chitosans for the repair of wounded skin, nerve, cartilage and bone. *Carbohydrate Polymers.* 2009, vol. 76, pp. 167–182.

8. Kryzhanovskaya E. V. Preparation of the low molecular weight chitosan and the study of its antimicrobial properties. *Dostizh. nauki i tekhn. APK* [Advances in science and technology. AIC], 2008, no. 11, pp. 45–46 (In Russian).

9. Agawal S., Wendorff H., Greiner A. Use of electrospinning technique for biomedical applications. *Polymer*, 2008, vol. 49, pp. 5603–5621.

10. Kumar G., Smith P. J., Payne G. F. Enzymatic grafting of a natural product onto chitosan to confer water solubility under basic conditions. *Biotechnol. Bioeng.*, 1999, no. 2, pp. 154–165.

11. Safronova T. M. [Evaluation of the antibacterial action of intermolecular chitosan disk method]. *Materialy 4-go s'ezda obshchestva biotekhnologov Rossii im. Yu. A. Ovchinnikova* [Materials of 4 Congress Russian Biotechnology Society Yu. A. Ovchinnikov]. Pushchino, 2006. P. 228 (In Russian).

12. Rogovina S. Z., Vikhoreva G. A., Akopova T. A., Erina N. A. Properties of films derived from mixtures of chitosan and cellulose. *VMS* [Macromolecular compounds], 1999, vol. 41, no. 11, pp. 1839–1842 (In Russian).

13. Elinson V. M., Nesterov S. B., Nezhmetdinova R. A. [Investigation of the natural polymer chitosan-based resistance to biodegradation]. *Materialy 18-y Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. («Vysokie tekhnologii v promyshlennosti Rossii»)*. *Materialy i ustroystva funktsional'noy elektroniki i mikrofoniki* [Materials of the International scientific conference (“High technologies in Russian industry”. Materials and devices of functional electronics and microphotonics)]. Moscow, 2012. P. 10 (In Russian).

14. Melamed V. D., Rybakov A. A., Prokopchuk N. R., Danishevskiy V. N., Prishchepenko D. V., Zhmaylik R. R., Snezhitskiy V. A. *Pokrytie ranevoye antimikrobnoye s nanovoloknami khitozana* [Antimicrobial wound dressing with chitosan nanofibers]. Patent BY, no. 11064, 2016.

15. <http://www.1balenergomash.ru/index.php?vm=4> (accessed 10.11.2016).
16. <http://salfetki-ru.ru/salfetki-primenenie.html> (accessed 10.11.2016).
17. <http://svetlogorsk.all.biz/material-spanbel-dlya-mediciny-i-specialnoj-g-59013> (accessed 10.11.2016).
18. Melamed V. D., Rybakov A. A., Prokopchuk N. R., Danishevskii V. N., Astrem'skaya G. V., Snezhitskiy V. A. *Pokrytie ranevoe ranozazhivlyayushchee s nanovoloknami khitozana* [Vulnerary wound dressing with chitosan nanofibers]. Patent BY, no. 11065, 2016.
19. Prishchepenko D. V., Prokopchuk N. R., Shashok Zh. S. Technological parameters influence on chitosan nanofibers coating morphology and surface. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 4: Chemistry, Technology of Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 114–120 (In Russian).
20. Melamed V. D., Prokopchuk N. R., Rybakov A. A., Danishevskiy V. N. [Experimental study and prospects of wound dressings with chitosan nanofibres]. *Tezisy XII s'ezda khirurgov Rossii, Rostov-na-Donu, 7–9 oktyabrya 2015 g., Al'manakh Instituta khirurgii im. A. V. Vishnevskogo* [Abstracts of the XII Congress of Russian surgeons Rostov-on-Don, October 7–9, 2015, Almanac of the A. V. Vishnevsky Institute of Surgery]. 2015, no. 2, pp. 1190–1191 (In Russian).
21. Melamed V. D., Prokopchuk N. R., Rybakov A. A., Danishevskiy V. N. [Wound dressing based on chitosan nanofibres: preclinical studies and a first experience in the treatment of infected thermal burns] *Sb. tez. Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. («Mestnoe i medikamentoznoe lechenie ran i gnoyno-nekroticheskikh ochagov u detey i vzroslykh»)* [Abstracts of the International scientific-practical conference (“Local and medical treatment of wounds and necrotic foci in children and adults”)]. Sochi, 2015, pp. 170–171 (In Russian).
22. Melamed V. D. [Using wound dressing “HitoMed-vulnerary” in the wound preparation to anaplerosis]. *Sb. tez. Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. («Rekonstruktivnye i plasticheskie operatsii v khirurgii ran u detey i vzroslykh»)* [Abstracts of the International scientific-practical conference (“Reconstructive and plastic surgery in children and adults wounds surgery”)]. Moscow, 2016, pp. 60–62 (In Russian).
23. Melamed V. D. [Wound dressing “HitoMed-vulnerary”: preclinical studies and the first experience of outpatient basis]. *Materialy V s'ezda ambulatornykh khirurgov Rossiyskoy Federatsii* [Proceedings of the V Congress of the Russian Federation outpatient surgeons]. St. Petersburg, 2016. p. 78 (In Russian).
24. Melamed V. D., Chasnoit A. Ch., Elin I. A., Strunovich A. A. [Use of wound dressing “HitoMed-vulnerary” for burns healing]. *Materialy Vseros. nauch.-prakt. konf. s mezhdunarodnym uchastiem («Termicheskie porazheniya i ikh posledstviya»)* [Proceedings of All-Russian scientific-practical conference with international participation (“Thermal injuries and their sequel”)]. Yalta, 2016, pp. 133–136 (In Russian).

Информация об авторах

Прокопчук Николай Романович – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, член-корреспондент НАН Беларуси. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tnsippm@belstu.by

Меламед Владимир Дмитриевич – кандидат медицинских наук, доцент II кафедры хирургических болезней. Гродненский государственный медицинский университет (230009, г. Гродно, ул. Горького, 80, Республика Беларусь). E-mail: alllotransplan@mail.ru

Прищепенко Дмитрий Викторович – аспирант кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: bdv91@list.ru

Information about the authors

Prokopchuk Nikolay Romanovich – DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsippm@belstu.by

Melamed Vladimir Dmitievich – PhD (Medicine), Assistant Professor, the Department of Surgery II. Grodno State Medical University (8, Gorkogo str., 230009, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: alllotransplan@mail.ru

Prishchepenko Dmitriy Viktorovich – PhD student, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bdv91@list.ru

Поступила 20.11.2016

УДК 535.37+541.65+543.4

Д. В. Кленецкий¹, Н. Н. Крук¹, В. Маес²¹Белорусский государственный технологический университет²Хассельтский университет**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ТЕТРАПИРРОЛЬНОГО
МАКРОЦИКЛА СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ
ТРИ-, ТЕТРА- И УНДЕКАЗАМЕЩЕННЫХ КОРРОЛОВ**

Выполнен сравнительный анализ структуры тетрапиррольного макроцикла свободных оснований корролов, различающихся типом периферического замещения. Установлено, что три- и тетразамещенные производные корролов обнаруживают неплоскостные искажения макроцикла волнообразного типа, а ундеказамещенное (по *мезо*-положениям и всем пиррольным кольцам) производное характеризуется седлообразно искаженным макроциклом. Величина неплоскостных искажений макроцикла корролов определена с использованием параметра $\Delta 23$, представляющего собой среднеквадратичное отклонение одного макроциклического атома от средней плоскости макроцикла $7C$. В то время как три- и тетразамещенные производные корролов с арильными заместителями в *мезо*-положениях обнаруживают близкие значения параметра $\Delta 23$ в диапазоне от 0,200 до 0,215 Å, ундеказамещение макроцикла индуцирует существенное увеличение амплитуды отклонений атомов от средней плоскости макроцикла ($\Delta 23 = 0,503$ Å). Сильное стерическое взаимодействие между периферическими заместителями приводит к тому, что плоскости пиррольных колец *A*, *B* и *C* имеют существенный наклон относительно средней плоскости макроцикла $7C$. Данные различия указывают на то, что тетрапиррольный макроцикл свободных оснований корролов в отсутствие стерических взаимодействий с периферическими заместителями имеет волнообразную конформацию, которая сохраняется при слабых стерических взаимодействиях. При введении в пиррольные кольца восьми объемных заместителей в результате усиления стерических взаимодействий происходит конформационный переход от волнообразного к седлообразному конформеру.

Ключевые слова: коррол, средняя плоскость макроцикла, неплоскостные искажения, конформеры.

D. V. Klenitsky¹, M. M. Kruk¹, W. Maes²¹Belarusian State Technological University²Hasselt University**COMPARATIVE ANALYSIS OF TETRAPYRROLIC MACROCYCLE
STRUCTURE OF TRI-, TETRA- AND UNDECASUBSTITUTED
FREE BASE CORROLES**

The comparative analysis of the structure of tetrapyrrolic macrocycle of free base corroles, which differ in the peripheral substitution type, has been carried out. It has been found that tri- and tetrasubstituted corrole derivatives reveal the wave-type nonplanar distortions, whereas undecasubstituted (in the *meso*-positions and all the pyrrole rings) derivative has saddle-type distorted macrocycle. The degree of nonplanar distortions of corroles macrocycle has been determined with the $\Delta 23$ parameter, which is the average least-square deviation from the mean macrocycle plane $C7$ per one macrocycle atom. While the tri- and tetrasubstituted corrole derivatives with aryl substituents in the *meso*-positions reveal similar $\Delta 23$ values ranging from 0.200 to 0.215 Å, the undecasubstitution induces substantial increase in the amplitude of atoms deviation from the mean plane ($\Delta 23 = 0.503$ Å). Strong steric interaction between peripheral substituents leads to the pyrrole rings *A*, *B* and *C* are substantially tilted relative to the mean macrocycle plane $7C$. These differences indicate that tetrapyrrolic macrocycle of the free base corroles has wave-like conformation in the absence of steric interactions with peripheral substituents, which holds upon weak steric interactions. When the eight bulky substituents introduced the conformational transition from the wave- to saddle-type distorted conformer takes place as a result of the enhancement of steric interactions.

Key words: corrole, macrocycle mean plane, nonplanar distortions, conformers.

Введение. Известно, что несмотря на ароматический характер тетрапиррольного макроцикла, который подразумевает стабилизацию

его планарности, структура макроцикла не является жесткой, а это создает предпосылки для стабилизации непланарных конформеров.

Деформации планарной структуры приводят к изменению π -орбитального перекрытия в макроцикле, который тем не менее сохраняет ароматический характер. Анализ молекулярной структуры применительно к классам либо группам соединений с целью установления взаимосвязи «структура – свойство» требует введения определенных базисных понятий и представлений, на основании которых будут рассматриваться особенности конформации любого из соединений данного класса. Так, для тетра-пиррольных соединений порфиринового ряда развит подход, согласно которому структура любого конформера может быть охарактеризована как одна из пяти базовых структур: а) седлообразной; б) рифленой; в) куполообразной; г) волнообразной; д) пропеллерообразной либо как линейная комбинация нескольких из вышеперечисленных [1]. Так как порфин, являющийся родоначальником этого класса соединений, имеет планарную структуру макроцикла, то удобно рассматривать амплитуды отклонений отдельных атомов от средней плоскости макроцикла, проходящей через 24 скелетных макроциклических атома. Для характеристики неплоскостных искажений тетрапиррольного макроцикла в целом был введен параметр Δ_{24} , представляющий собой среднее отклонение, рассчитанное для 24 атомов макроцикла.

В макроцикле корролов отсутствует один из атомов углерода в *мезо*-положении, вследствие чего два пиррольных фрагмента соединены непосредственно C_a-C_a связью и формируется сокращенный макроцикл, в котором размеры ядра оказываются меньшими по сравнению с его размерами у порфиринов. Сокращение π -сопряженного макроциклического контура приводит к изменению характера альтернирования связей. В результате молекула свободного основания коррола содержит в ядре три протона, а не два, как молекулы свободных оснований порфиринов. Эти два фактора приводят к нарушению планарного строения макроцикла корролов, так как в плоскости ядра три протона разместиться не могут. В то же время уменьшение расстояния между парой соседних пиррольного и пирроленового колец создает условия для формирования внутримолекулярной водородной связи, которая способствует планаризации тетрапиррольного макроцикла.

Молекулярная конформация макроцикла коррола зависит также от типа периферических заместителей и архитектуры замещения макроцикла. Как нами отмечалось ранее [2–4], анализ роли последнего фактора затруднен тем, что молекулы корролов асимметричны. Так, точечная группа симметрии для свободных оснований корролов не выше C_s , в то время как свободные

основания порфиринов относятся к точечной группе симметрии D_{2h} . Снижение молекулярной симметрии для свободных оснований корролов допускает возможность их существования в виде двух NH таутомеров, отличающихся электронной структурой и конформацией макроцикла в результате различного расположения протонов в ядре макроцикла [2, 5–8].

До настоящего времени в литературе анализ молекулярной структуры корролов выполняется с использованием различных подходов, которые не согласуются друг с другом. Так, например, положения атомов определялись с помощью шести различных «средних» плоскостей, выбор любой из которых имеет недостатки (см. ссылки в [2]). Нами был предложен единый подход, основанный на выборе средней плоскости макроцикла, который учитывает, что а) не все атомы макроцикла являются эквивалентными; б) средняя плоскость макроцикла должна быть одной и той же для двух NH таутомеров, т. е. должна оставаться инвариантной при NH таутомеризации, чтобы анализ геометрических параметров молекулы выполнялся в одном и том же базисе. Таким требованиям удовлетворяет плоскость, определяемая как плоскость с минимальными среднеквадратичными отклонениями макроциклических атомов C1, C4, C5, C6, C9, C16, и C19 согласно номенклатуре IUPAC (далее по тексту – 7C плоскость) [2, 3].

Для характеристики неплоскостных искажений сокращенного макроцикла корролов, содержащего 23 атома, нами ранее была введена величина Δ_{23} :

$$\Delta_{23} = \sqrt{\frac{1}{23} \sum_{i=1}^{23} \Delta z_i^2},$$

где Δz_i – отклонение i -го атома макроцикла от средней плоскости макроцикла 7C [3].

Данный подход был успешно использован нами для идентификации особенностей молекулярной структуры двух NH таутомеров (T1 и T2) коррола, роли вращательной степени свободы арильных заместителей в *мезо*-положениях макроцикла в формировании неплоских конформеров, сопоставлении молекулярных конформаций, полученных в результате квантово-химических расчетов и рентгеноструктурного анализа, а также в выявлении особенностей по сравнению с неплоскостными искажениями, выявленными у свободных оснований порфиринов [2–4].

Цель настоящей работы заключается в установлении молекулярной конформации ундеказамещенного 5,10,15-трис-пента-фторофенил-2,3,7,8,12,13,17,18-окта-бромо-коррола (далее

в тексте – A_3C_8 -коррол) и выявлении ее особенностей по сравнению с тризамещенным 5,10-димезитил-15-2,6-дихлоропиримидинил-корролом (далее в тексте – AB_2 -коррол) и тетразамещенным 5,10,15-трис-фенил-18-нитрокорролом (далее в тексте – A_3C_1 -коррол). Анализ выполнялся для длинноволновых NH таутомеров T1 вышеуказанных соединений, для которых геометрия была рассчитана квантово-химическими методами (AB_2 -коррол [2], A_3C_8 -коррол [8]) и / или получена методами рентгеноструктурного анализа (A_3C_8 -коррол [8], A_3C_1 -коррол [9]).

Основная часть. Для всех изученных соединений были рассчитаны положения средней плоскости макроцикла 7C и затем вычислены отклонения каждого из атомов тетрапиррольного макроцикла от данной плоскости. Диаграммы отклонений атомов от плоскости 7C приведены на рисунке. В соответствии с ранее полученными результатами [4], в три- и тетразамещенных производных пиррольные (пирролениновые) кольца *A*, *C* и *D* наклонены в одну сторону, а кольцо *B* – в другую. При этом атомы азота пиррольных колец *A* и *D* находятся с одной стороны тетрапиррольного макроцикла, а атомы азота пиррольных колец *B* и *C* – с другой. Такая картина характерна для асимметричного волнообразно искаженного конформера. При этом направление волнообразного искажения проходит через пиррольные кольца *B* и *D*. Диаграмма отклонений для ундеказамещенного A_3C_8 -корролла существенно отличается от двух предыдущих. Так, пары пиррольных (пирролениновых) колец (*A*, *C*) и (*B*, *D*) имеют противоположный знак двугранного угла φ , т. е. попарно наклонены в разные стороны относительно средней плоскости макроцикла. При этом атомы азота пиррольных колец в этих парах расположены по разные стороны от средней плоскости макроцикла на различных расстояниях от нее. Такая картина отклонений должна быть приписана конформеру с асимметричным седлообразным типом искажения макроцикла. Асимметрия проявляется в различных углах наклона пиррольных колец и в том, что атомы азота не лежат в средней плоскости макроцикла. Таким образом, введение объемных атомов Br в 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 и 18-е положения пиррольных колец при наличии трех пентафторофенильных групп приводит к сильному стерическому взаимодействию между атомами Br и *орто*-F (так называемый «*орто*-эффект» [10]), которое и приводит к формированию непланарных конформеров. Следует сказать, что стерические факторы уже отмечаются при взаимодействии *орто*-H фенильных колец и NO_2 группы, присоединенной в 18-м положении пиррольного кольца *D* в A_3C_1 -корроле. Это

проявляется в двукратном уменьшении величины двугранного угла φ для этого пиррольного кольца по сравнению с AB_2 -корролом (таблица).

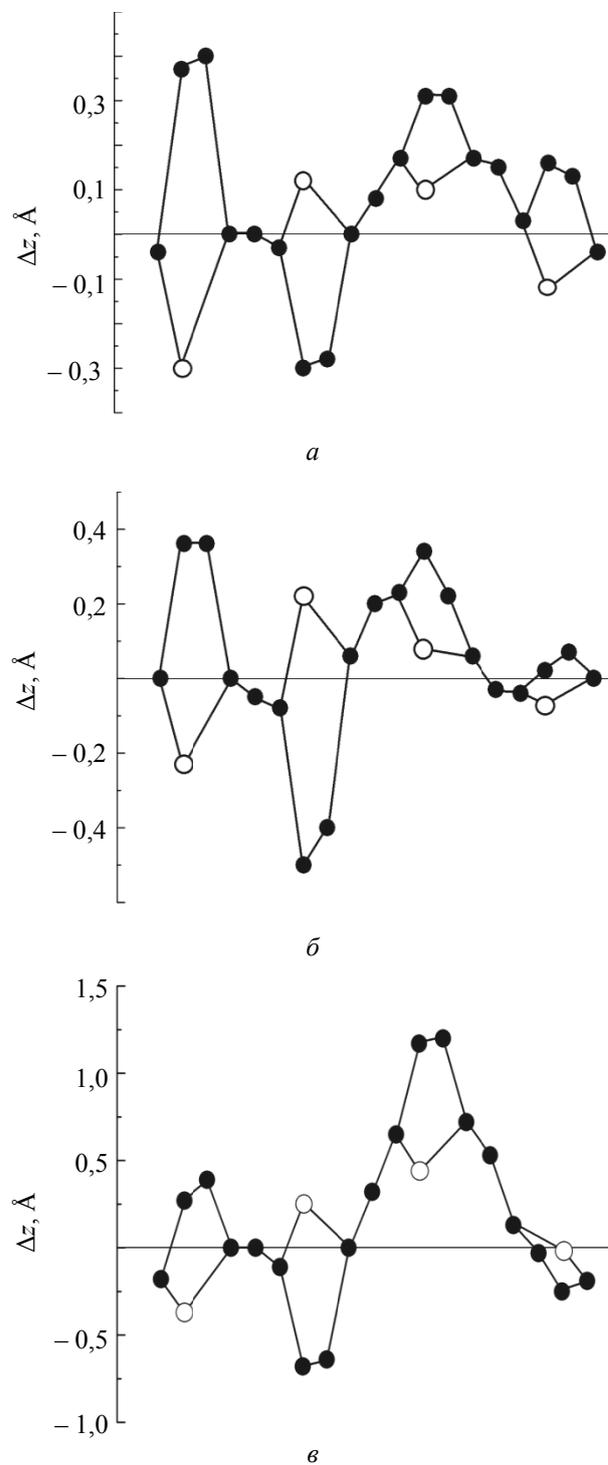


Диаграмма отклонений атомов от средней плоскости макроцикла 7C: *a* – AB_2 -коррол; *б* – A_3C_1 -коррол; *в* – A_3C_8 -коррол. Пиррольные (пирролениновые) кольца *A*, *B*, *C*, *D* изображены слева направо. Светлые круги обозначают атомы азота

Рассчитанные величины двугранных углов между плоскостью 7C и плоскостью пиррольного кольца – φ , между плоскостью пиррольного кольца и N-H связью – δ , между плоскостью 7C и плоскостью мезо-заместителя – θ

Двугранный угол	Молекула		
	AB ₂	A ₃ C ₁	A ₃ C ₈
φ_A	19,0	15,7	19,2
φ_B	-11,4	-10,1	-26,4
φ_C	5,6	5,9	21,5
φ_D	6,7	3,2	-10,0
δ_A	4,7	8,6	5,0
δ_B	25,7	21,9	23,9
δ_C	3,1	2,7	2,3
δ_D	–	–	–
θ_5	76,2	34,9	57,8
θ_{10}	81,3	50,3	52,2
θ_{15}	88,8	61,1	75,0

Конформационный переход от волнообразного к седлообразному конформеру при насыщении периферии макроцикла стерически объемными заместителями указывает на то, что при росте амплитуды отклонений атомов в волнообразном конформере происходит резкое уменьшение конформационной подвижности. Иными словами, формирование волнообразного конформера с большей степенью непланарности для минимизации стерических препятствий для заместителей сопряжено с большими энергетическими затратами, чем преодоление энергетического барьера между волнообразным и седлообразными конформерами. Высота данного барьера не должна превышать высоту энергетического барьера для энантиомеризации, оцененной как 15 ккал/моль [8]. Поскольку конформации двух NH таутомеров коррола близки [4], то сопряженный с таутомеризацией конформационный переход от волнообразного к седлообразному конформеру следует исключить.

Анализ рассчитанных величин $\Delta 23$ показывает, что волнообразные конформеры, обнаруженные для AB₂ и A₃C₁-корролов, имеют близкие значения параметра $\Delta 23$, равные соответственно 0,200 и 0,215 Å. Для седлообразного конформера A₃C₈-коррола величина параметра $\Delta 23$ увеличивается более чем в два раза и составляет 0,503 Å. Полученное значение близко к значению параметра $\Delta 24 = 0,54$ Å, рассчитанного для макроцикла одного из самых непланарных порфиринов – стерически напряженного додеказамещенного 5,10,15,20-тетрафенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина [11]. Таким образом, можно сделать вывод, что макроциклы корролов, у которых единственной причиной формирования неплоского конформера являются стерические взаимодействия трех протонов в ядре

тетрапиррольного макроцикла, характеризуются умеренной величиной параметра $\Delta 23$ и имеют волнообразный тип неплоскостных искажений. Дополнительные стерические взаимодействия на периферии макроцикла у полностью замещенных ундеказамещенных производных корролов приводят к изменению типа неплоскостных искажений на седлообразный, характеризующийся существенно большей величиной $\Delta 23$.

При переходе от волнообразного к седлообразному конформеру величины двугранных углов δ , характеризующие пирамидализацию атомов азота пиррольных колец, остаются практически без изменений. Можно предложить, что эти значения характерны для любой конформации макроцикла коррола. Что касается величины двугранных углов θ (таблица), то следует отметить, что формирование более искаженного седлообразного конформера A₃C₈-коррола сопровождается уменьшением величины углов для всех трех арильных заместителей по сравнению со значениями, измеренными для менее искаженного волнообразного AB₂-коррола. Есть смысл сравнивать именно эти две производные, поскольку они имеют арильные группы, замещенные в *орто*-положениях. В случае A₃C₁-коррола меньшие значения углов θ обусловлены большей вращательной степенью свободы незамещенных фенильных групп.

Волнообразные конформеры AB₂ и A₃C₁-корролов характеризуются тем, что угол отклонения пиррольного кольца A от средней плоскости макроцикла существенно больше, чем у трех остальных пиррольных (пирролениновых) колец. Переход к седлообразному конформеру приводит к тому, что уже три пиррольных кольца имеют значения двугранных углов $\varphi \sim 20^\circ$ и более, а пирролениновое кольцо D наклонено на почти вдвое больший угол. Асимметрия неплоскостных искажений седлообразного конформера проявляется в существенном увеличении максимальных отклонений атомов углерода пиррола D от средней плоскости макроцикла, причем отклонения для макроциклических атомов C12 и C13 практически одинаковы с таковыми для стерически напряженного додеказамещенного 5,10,15,20-тетрафенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина.

Заключение. Выполнен сравнительный анализ структуры тетрапиррольного макроцикла свободных оснований корролов, различающихся типом периферического замещения. Установлено, что три- (по мезо-положениям) и тетразамещенные (по мезо- и 18-му положению) производные корролов обнаруживают неплоскостные искажения макроцикла волнообразного типа, а ундеказамещенное (по мезо-положениям и всем пиррольным кольцам)

производное характеризуется седлообразно искаженным макроциклом. Предложено, что наличие стерических напряжений на периферии макроцикла в дополнение к отталкиванию протонов в ядре макроцикла приводит к конформационному переходу от волнообразного к седлообразному макроциклу. Показано, что

три- и тетразамещенные производные корролов с арильными заместителями в мезо-положениях обнаруживают значения среднеквадратичного отклонения макроциклических атомов Δ_{23} в диапазоне от 0,200 до 0,215 Å, а ундеказамещенные макроцикла индуцирует существенное увеличение величины параметра Δ_{23} до 0,503 Å.

Литература

1. Nonplanar porphyrins and their significance in proteins / J. A. Shelnutt [et al.] // *Chemical Society Reviews*. 1998. Vol. 27, no. 1. P. 31–41.
2. Molecular structures and absorption spectra assignment of corrole NH tautomers / W. Beenken [et al.] // *Journal of Physical Chemistry, A*. 2014. Vol. 118, no. 3. P. 862–871.
3. Кленницкий Д. В., Крук Н. Н. Анализ неплоскостных искажений макроцикла свободного основания коррола // *Труды БГТУ*. 2014. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 44–46.
4. Кленницкий Д. В., Крук Н. Н. Взаимосвязь типа периферического замещения макроцикла корролов и характера его неплоскостных искажений // *Труды БГТУ*. 2015. № 4: Химия, технол. орган. веществ и биотехнол. С. 24–28.
5. Corrole NH tautomers: spectral features and individual protonation / Yu. B. Ivanova [et al.] // *Journal of Physical Chemistry, A*. 2012. Vol. 116, no. 44. P. 10 683–10 694.
6. Unraveling the fluorescence features of individual corrole NH tautomers / M. M. Kruk [et al.] // *Journal of Physical Chemistry, A*. 2012. Vol. 116, no. 44. P. 10 695–10 703.
7. Solvent-dependent deprotonation of meso-pyrimidinylcorroles: absorption and fluorescence studies / M. M. Kruk [et al.] // *Journal of Physical Chemistry, A*. 2012. Vol. 116, no. 44. P. 10 704–10 711.
8. Molecular structures of free-base corroles: nonplanarity, chirality and enantiomerization / J. Capar [et al.] // *Journal of Physical Chemistry, A*. 2015. Vol. 119, no. 8. P. 3452–3457.
9. β -Nitro-5,10,15-tritolylicorroles / R. Paolesse [et al.] // *Inorganic Chemistry*. 2012. Vol. 51. P. 6928–6942.
10. Lee W. A., Gratzel M., Kalyansundaram K. Anomalous ortho effects in sterically hindered porphyrins: tetrakis(2,6-dimethylphenyl)porphyrin and its sulfonato derivative // *Chem. Phys. Letters*. 1984. Vol. 107, no. 3. P. 308–313.
11. Correlation of photophysical parameters with macrocycle distortion in porphyrins with graded degree of saddle distortion / B. Röder [et al.] // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2010. Vol. 9. P. 1152–1158.

References

1. Shelnutt J. A., Song X., Ma J., Jia S., Jentzen W., Medforth C. J. Nonplanar porphyrins and their significance in proteins. *Chemical Society Reviews*, 1998, vol. 27, no. 1, pp. 31–41.
2. Beenken W., Presselt M., Ngo T. H., Dehaen W., Maes W., Kruk M. M. Molecular structures and absorption spectra assignment of corrole NH tautomers. *Journal of Physical Chemistry, A*, 2014, vol. 118, no. 3, pp. 862–871.
3. Klenitsky D. V., Kruk M. M. Analysis of the nonplanar distortions of the free base corrole macrocycle. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 6: Physics and Mathematics and Computer Science, pp. 44–46 (In Russian).
4. Klenitsky D. V., Kruk M. M. Relationship between the corrole macrocycle peripheral substitution type and character of its nonplanar distortion. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 24–28 (In Russian).
5. Ivanova Yu. B., Savva V. A., Mamardashvili N. Zh., Starukhin A. S., Ngo T. H., Dehaen W., Maes W., Kruk M. M. Corrole NH tautomers: spectral features and individual protonation. *Journal of Physical Chemistry, A*, 2012, vol. 116, no. 44, pp. 10 683–10 694.
6. Kruk M. M., Ngo T. H., Verstappen P., Starukhin A. S., Hofkens J., Dehaen W., Maes W. Unraveling the fluorescence features of individual corrole NH tautomers. *Journal of Physical Chemistry, A*, 2012, vol. 116, no. 44, pp. 10 695–10 703.
7. Kruk M. M., Ngo T. H., Savva V. A., Starukhin A. S., Dehaen W., Maes W. Solvent-dependent deprotonation of meso-pyrimidinylcorroles: absorption and fluorescence studies. *Journal of Physical Chemistry, A*, 2012, vol. 116, no. 44, pp. 10 704–10 711.
8. Capar J., Conradie J., Beavers C., Ghosh A. Molecular structures of free-base corroles: nonplanarity, chirality and enantiomerization. *Journal of Physical Chemistry, A*, 2015, vol. 119, no. 8, pp. 3452–3457.

9. Paolesse R., Stefanelli M., Pomarico G., Tortora L., Nardis S., Fronczek F. R., McCandless G. T., Smith K. M., Manowong M., Fang Y., Chen P., Kadish K. M., Rosa A., Ricciardi G. β -Nitro-5,10,15-tritolylcobaltes. *Inorganic Chemistry*. 2012, vol. 51, pp. 6928–6942.

10. Lee W. A., Gratzel M., Kalyansundaram K. Anomalous ortho effects in sterically hindered porphyrins: tetrakis(2,6-dimethylphenyl)porphyrin and its sulfonato derivative. *Chem. Phys. Letters*. 1984, vol. 107, no. 3, pp. 308–313.

11. Röder B.; Büchner M.; Rückmann I.; Senge M. O. Correlation of photophysical parameters with macrocycle distortion in porphyrins with graded degree of saddle distortion. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2010, vol. 9, pp. 1152–1158.

Информация об авторах

Кленицкий Дмитрий Викентьевич – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: klen@belstu.by

Крук Николай Николаевич – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: m.kruk@belstu.by

Маес Вouters – кандидат химических наук, профессор. Хассельтский университет (г. Хассельт, Б-3590, Бельгия). E-mail: wouter.maes@uhasselt.be

Information about the authors

Klenitsky Dmitry Vikentievich – PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klen@belstu.by

Kruk Mikalai Mikalaevich – DSc (Physics and Mathematics), Head of the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m.kruk@belstu.by

Maes Wouter – PhD (Chemistry), Professor. Hasselt University (B-3590, Hasselt, Belgium). E-mail: wouter.maes@uhasselt.be

Поступила 15.11.2016

УДК 547.992.3

М. А. Зильберглейт¹, М. О. Шевчук², С. В. Нестерова²,
А. Д. Алексеев², В. Л. Флейшер²

¹Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

²Белорусский государственный технологический университет

ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЛИГНИНА БЬЕРКМАНА В РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧИ

Целью работы является проверка предположения о протекании реакций деструкции лигнина в растворе едкого натра с концентрацией выше 0,2 н. Рассмотрено спектрофотометрическое поведение лигнина Бьеркмана в растворах гидроксида натрия с концентрацией 0,01–7,00 н. Предложен новый метод определения числа компонентов в растворе, заключающийся в преобразовании матрицы оптических плотностей сначала в матрицу DD^T , а затем в треугольную матрицу с последующим анализом ее диагональных элементов на значимое отличие их от нулевых значений. Показано, что при применении метода Каца – Уоллеса, метода предложенного в статье, метода разложения дифференциального пика на гауссианы при 250 нм количество компонентов в процессе перехода к раствору 1 н едкого натра возрастает, а это, очевидно, связано с деструкцией лигнина.

Ключевые слова: лигнин Бьеркмана, дифференциальная спектрофотометрия, методы определения числа компонентов в растворе, разложение спектра на гауссианы.

M. A. Zil'bergleyt¹, M. A. Shauchuk², S. V. Nesterova²,
A. D. Alekseev², V. L. Fleysher²

¹Institute of General and Inorganic Chemistry
of the National Academy of Sciences of Belarus

²Belarusian State Technological University

STUDY OF SPECTROPHOTOMETRIC CONDUCT OF BJORKMAN LIGNIN IN ALKALINE SOLUTIONS

The aim of the scientific work is to test assumptions about lignin degradation's reaction in a solution of sodium hydroxide with a concentration greater than 0.2 N. Spectrophotometric behavior of Bjorkman lignin in sodium hydroxide solutions with a concentration of 0.01–7.00 N is considered. A new method for determination of the number of components in a solution was suggested. This method signifies conversion of the optical densities matrix in the first matrix DD^T , and then into a triangular matrix followed by analysis of its diagonal elements to their significant difference from zero. It is shown that in applying of Katz Wallace method, the method, proposed in the article, the method of expanding the Gaussian peak in differential at 250 nm, number of components in the transition to a solution of 1 N sodium hydroxide solution increases, that is obviously associated with the degradation of lignin.

Key words: lignin Bjorkman, differential spectrophotometry, methods for determining the number of components in the solution, the decomposition of the spectrum into Gaussians.

Введение. Метод разностной (дифференциальной) спектрофотометрии используется в химии лигнина для анализа фенольных гидроксидов и карбонильных групп. Достаточно подробно история этого метода и некоторые особенности его применения описаны в [1–6]. В источнике [5] приведены две методики определения содержания фенольных гидроксидов, которые отличаются концентрацией щелочи, используемой для ионизации фенольных групп. В первой методике используется водный раствор 0,1 н и 0,2 н едкого натра. Во второй – 0,1 н и 7,0 н раствор NaOH. Повышение концентрации щелочи до 2 н вызывает резкий скачок поглощения, что вероятно свидетельствует о качественно новом структурном изменении

лигнина. В. М. Резников [2] полагал, что концентрация выше 1 н недопустима, так как при этом возможны деструктивные превращения, целесообразно использовать 0,2 н NaOH. Таким образом, при переходе от 0,2 н до 7,0 н водного раствора NaOH предполагается изменение числа компонентов в растворе. В литературе есть мнение [2], что в лигнине существуют фенольные гидроксиды, для ионизации которых необходимо использование щелочи с высокой концентрацией, обеспечивающей pH 14, в противном случае наблюдается несоответствие содержания фенольных гидроксидов, полученных методом спектрофотометрии с кондуктометрическим и потенциометрическим титрованием. Раствор 0,2 н NaOH обеспечивает pH 13,30 (расч.),

а 7 н NaOH – 14,84 (расч.). В реальности величина рН несколько меньше, так как в прописях по определению отсутствуют указания по защите растворов от соприкосновения с CO₂ воздуха.

В связи с этим мы взяли на себя труд возвратиться к этому вопросу и рассмотреть возможность структурных изменений лигнина в растворах щелочи разной концентрации, используя спектрофотометрические методы исследования.

Экспериментальная часть. Методика эксперимента следующая: 50 мг лигнина Бьеркмана растворяли в 50 мл диоксана; в восемь мерных колб объемом 50 см³ отбирали по 2 мл раствора лигнина в диоксане. В первую колбу добавляли до метки буфер с рН 6. Во вторую, третью и т. д. также отбирали по 2 мл раствора лигнина в диоксане и добавляли до метки 0,01 н; 0,10 н; 0,20 н; 0,50 н; 1,00 н; 2,00 н; 5,00 н; 7,00 н водные растворы NaOH. Дифференциальное спектрофотометрирование осуществляли на спектрофотометре Solar PB 2201 при 210–500 нм в кювете толщиной 1 см относительно раствора лигнина с рН, равным 6. Все измерения повторяли четыре раза. Разделение спектров осуществляли при помощи компьютерной программы Origin 8 с предварительным сглаживанием полученных данных по методу Савицкого – Голея [7].

Лигнин Бьеркмана из древесины ели (*Picea Excelsa*) выделяли по методике, описанной в источнике [2]. Перед исследованием лигнин дополнительно переосадили из диоксана в диэтиловый эфир. Лигнин характеризовался следующим составом: метоксильные группы – 14,6 мас. %, карбонильные – 0,23 г-экв./ФПСЕ, общие гидроксильные – 11,30 мас. %, феноль-

ные гидроксильные группы – 0,35 г-экв./ФПСЕ, фенольные ОН-группы, сопряженные с С=О – 0,022 г-экв./ФПСЕ, *n*-гидроксибензилвоспиритовые – 0,07 г-экв./ФПСЕ, бензилвоспиритовые и эфирные группы – 0,48 г-экв./ФПСЕ.

Обсуждение результатов. Общий вид кривой поглощения соответствует описанному в источнике [5]. Максимум при 350 нм отсутствует, наблюдается небольшое увеличение оптической плотности при 370 нм. В работе использовалась как методика по Кацу и Уоллесу [8–11], так и предложенный ранее [12] метод преобразования матрицы оптических плотностей в треугольную матрицу с последующей проверкой отличия ее диагональных элементов от нуля. При этом определяется количество диагональных элементов, превышающих 3-кратную ошибку эксперимента. Количество таких элементов и определяет число искоемых компонентов. Сразу же хочется отметить, что, как и ожидалось, матрица стандартных ошибок при определении оптической плотности зависит от длины волны и условий определения. Для методики Каца и Уоллеса была использована средняя величина стандартного отклонения, равная 0,007. В целом стандартное отклонение колебалось для различных точек кривой от 0,0140 до 0,0008.

Для первой серии определения использовались первые четыре раствора с концентрацией щелочи 0,01 н; 0,10 н; 0,20 н; 0,50 н. Ниже мы последовательно приводим исходную матрицу оптических плотностей, преобразованные матрицы оптических плотностей и среднеквадратичного отклонения.

Исходная матрица оптических плотностей при λ от 231 до 311 нм приведена ниже.

Исходная матрица оптических плотностей

231	238	250	259	279	289	297	311
0,07231	0,10775	0,15758	0,10466	0,01644	0,03895	0,05751	0,02373
0,09751	0,14595	0,26696	0,22017	0,10532	0,12167	0,14401	0,10109
0,10021	0,13839	0,22321	0,15599	0,0303	0,06009	0,09102	0,04873
0,12136	0,12881	0,22515	0,16941	0,04109	0,06397	0,0939	0,05195

Преобразованная матрица светопоглощения

0,267	0,105	0,0975	0,146	0,22	0,122	0,144	0,101
0	-0,0578	0,0187	0,0164	-0,0281	-0,0416	-0,0294	-0,0358
0	0	0,0237	-0,0078	0,00694	-0,00423	-0,00327	-0,00373
0	0	0	0,00864	-0,00305	0,0000909	-0,00423	-0,00761

Преобразованная матрица ошибок

0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007
0,0126	0,01	0,0103	0,0109	0,0116	0,0102	0,0105	0,01
0,0127	0,0179	0,0142	0,0133	0,0167	0,0168	0,0159	0,016
0,0106	0,0164	0,0112	0,013	0,0154	0,0151	0,0147	0,0152

Результаты преобразования матрицы оптических плотностей DD^T (диагональные элементы)

Концентрация щелочи, н	Диагональные элементы, преобразованной матрицы
0,01; 0,1; 0,2	0,0583; 0,0181 ; 0,0001
0,01; 0,1; 0,2; 0,5	0,0583; 0,0181 ; 0,0001; 0,0006
0,01; 0,1; 0,2; 0,5; 1	0,0583; 0,0181 ; 0,0001; 0,0006; 0,0014
0,01; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2	0,0583; 0,0181 ; 0,0001; 0,0006; 0,0014 ; 0,0003
0,01; 0,1; 0,2; 0,5; 7	0,0583; 0,0181 ; 0,0001; 0,0006; 0,0072
0,01; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 5	0,0583; 0,0181 ; 0,0001; 0,0006; 0,0014 ; 0,0003; 0

Согласно Кацу и Уоллесу, число компонентов в растворе равно 2. При понижении числа растворов до первых трех – 0,01 н; 0,10 н; 0,20 н ранг матрицы, а следовательно, и число компонентов в растворе не изменились. Последующие расчеты заключались в том, что в матрицу вводились новые строки с поглощением для растворов с концентрацией 1 н, 2 н, 5 н, 7 н соответственно. При этом число лигниновых компонентов в растворе росло соответственно следующим образом 3, 3, 3, 4.

При переходе к предложенному нами методу [12] число компонентов, поглощающих в области 211–311 нм, несколько изменилось, но логика изменения осталась прежней. Для серии растворов с концентрацией NaOH от 0,01 до 0,20 н число компонентов (число ионизированных форм лигнина) равно двум. При последующем добавлении растворов с концентрацией 1 н, 2 н, 5 н, 7 н число компонентов стало равным три. В таблице приведены значения диагональных элементов треугольной матрицы для различных растворов, полученных после выполнения преобразования DD^T . Значимые элементы выделены жирным шрифтом.

Кроме того, мы использовали второй способ определения числа частиц (форм вещества) в растворе. В частности была применена про-

грамма Origin 8, одной из функций которой является разложение спектра на гауссианы (количество гауссиан соответствует количеству форм вещества в исследуемом растворе). Попытка разложить на гауссианы наиболее большой пик при 250 нм для разных растворов привела к следующим результатам (рис. 1–4).

Очевидно, что при разложении спектра с увеличением концентрации щелочи в растворе можно также наблюдать увеличение числа компонентов от одного при концентрации щелочи 0,1 н до четырех при концентрации 7,0 н.

Таким образом, оба метода, которые использованы в настоящем исследовании, показали, что при увеличении концентрации водного раствора NaOH в исследуемом диапазоне наблюдается увеличение числа ионизированных форм лигнина в растворе.

В принципе, для объяснения полученных результатов можно предположить, что в макромолекуле лигнина имеются фенольные группы, способные к ионизации при увеличении концентрации щелочи с 0,05 до 7,00 н. Если они расположены в одной «цепи» с «обычными» ионизируемыми группами, то число компонентов не изменилось бы. Если они образуются в результате деструкции лигнина, то их число должно расти.

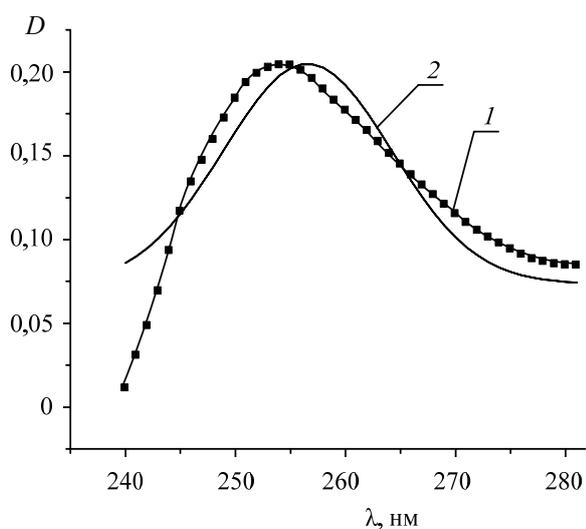


Рис. 1. Разложение пика на гауссианы для раствора лигнина в 0,5 н растворе NaOH:
1 – исходная кривая поглощения; 2 – результат разложения исходной кривой поглощения

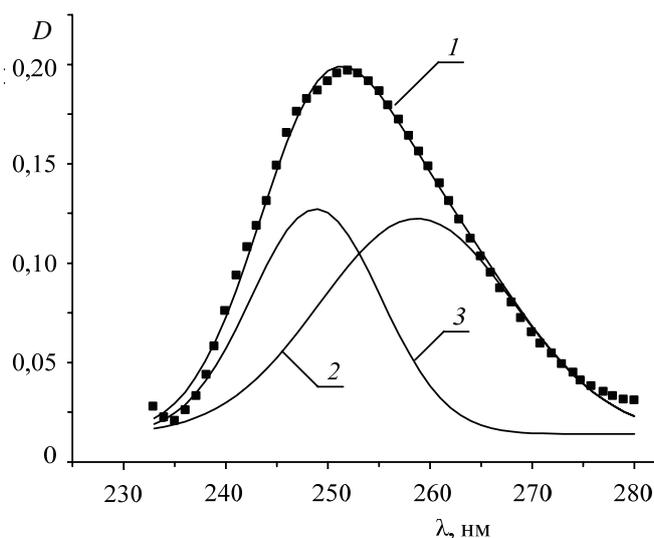


Рис. 2. Разложение пика на гауссианы для раствора лигнина в 1 н растворе NaOH:
1 – исходная кривая поглощения; 2, 3 – результаты разложения исходной кривой поглощения

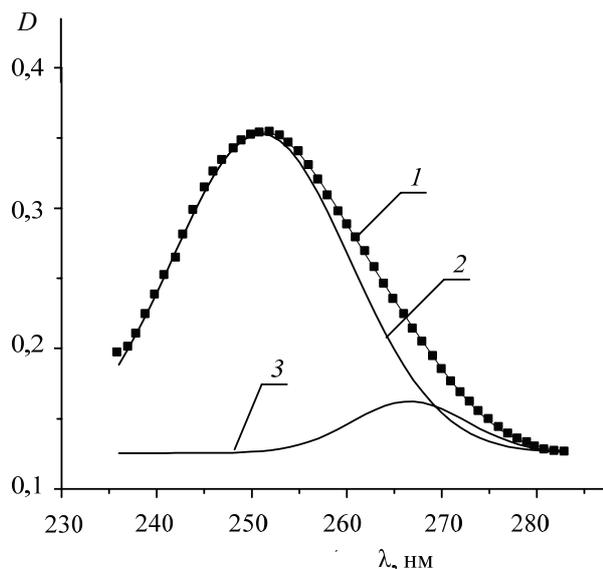


Рис. 3. Разложение пика на гауссианы для раствора лигнина в 5 н растворе NaOH:
1 – исходная кривая поглощения;
2, 3 – результаты разложения исходной кривой поглощения

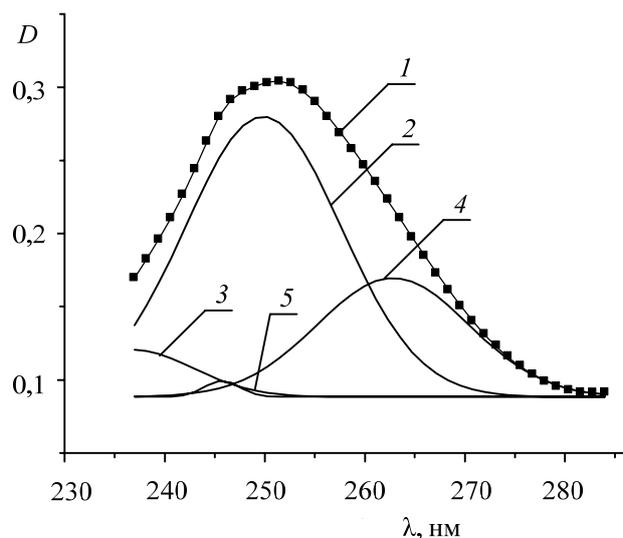


Рис. 4. Разложение пика на гауссианы для раствора лигнина в 7 н растворе NaOH:
1 – исходная кривая поглощения;
2, 3, 4, 5 – результаты разложения исходной кривой поглощения

Заключение. На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Использование двух различных подходов к анализу УФ-дифференциальных спектров лигнина в щелочной среде показало, что количество ионизированных фенольных форм зависит от концентрации щелочи. При переходе к растворам NaOH с концентрацией выше 0,5 н в макромолекуле лигнина наблюдаются процессы вторичных превращений. Мы предполагаем, что происходит разрыв простых эфирных

связей, приводящий к увеличению содержания количества фенольных гидроксидов.

2. Метод определения фенольных гидроксидов по методике Штрейса и Никитина [5] с использованием 7,0 н раствор NaOH считаем сомнительным, поскольку в этих условиях количество определяемых фенольных гидроксидов будет завышено.

3. Считаем, что для определения содержания фенольных гидроксидов должен использоваться водный раствор NaOH с концентрацией щелочи, не превышающей 0,5 н.

Литература

1. Сарканен К. В., Людвиг К. Х. Лигнины: структура, свойства, реакции: пер. с англ. М.: Лесная промышленность, 1975, 632 с.
2. Грушников О. П., Елкин В. В. Достижения и проблемы в химии лигнина. М.: Наука, 1973, 296 с.
3. Боголицын К. Г., Лунин В. В., Косяков Д. С. Физическая химия лигнина. М.: Академкнига, 2010. 490 с.
4. Боголицын К. Г., Хабаров Ю. Г. УФ-спектроскопия лигнина (обзор) // Химия древесины. 1985. № 6. С. 3–29.
5. Закис Г. Ф., Можейко Л. Н., Тельшева Г. М. Методы определения функциональных групп лигнина. Рига: Зинатне, 1975. 176 с.
6. Кислотно-основные свойства лигнина Бьеркмана / О. А. Самылова [и др.] // Известия ВУЗов. Лесной журнал, 2003. № 6. С. 95–103.
7. Savitzky A., Golay M. J. E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures // Analytical Chemistry, 1964. Vol. 36 (8). P. 1627–1639.
8. Бернштейн И. Я., Каминский Ю. Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986, 200 с.
9. Wallace R. M., Katz S. M. A method for the determination of rank in the analysis of absorption spectra of multicomponent systems // J. Phys. Chem., 1964. Vol. 68, no. 12. P. 3890–3892.

10. Хартли Ф., Бегрес К., Олкок Р. Равновесия в растворах: пер. с англ. М.: Мир, 1983. 360 с.
11. Varga L. P., Veatch F. C. Nature of hafnium-chloranilic acid metallochrome by matrix rank, contour mapping, and iterative analysis of absorption spectra // *Anal. Chem.*, 1967. Vol. 39, no. 10. P. 1101–1109.
12. Модифицированная методика определения числа компонентов в растворе / М. А. Зильберглейт [и др.] // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В, 2016. № 3. С. 141–146.

References

1. Sarkanen K. V., Lyudvig K. H. *Ligniny: struktura, svoystva, reaktsii* [Lignins: structure, properties, reactions]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1975, 632 p.
2. Grushnikov O. P., Yolkin V. V. *Dostizheniya i problemy v khimii lignina* [Achievements and problems in lignin chemistry]. Moscow, Nauka Publ., 1973, 296 p.
3. Bogolitsyn K. G., Lunin V. V., Kosyakov D. S. *Fizicheskaya khimiya lignina* [Physical chemistry of lignin]. Moscow, Akademkniga Publ., 2010, 490 p.
4. Bogolitsyn K. G., Khabarov Yu. G. UV spectroscopy of lignin (review). *Khimiya drevesiny* [Wood chemistry], 1985, no. 6, pp. 3–29 (In Russian).
5. Zakis G. F., Mozheyko L. N., Telysheva G. M. *Metody opredeleniya funktsional'nykh grupp lignina* [Methods for determining functional groups of lignin]. Riga, Zinatne Publ., 1975, 176 p.
6. Samylova O. A., Ayzenshtadt A. M., Bogolitzin K. G., Kosyakov D. S., Gorbova N. S. Acid-base properties of lignin of Berkman. *Izvestiya VUZov* [Proceedings the Universities], 2003, no. 6, pp. 95–103 (In Russian).
7. Savitzky A., Golay M. J. E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. *Analytical Chemistry*, 1964, vol. 36 (8), pp. 1627–1639.
8. Bernshteyn I. Ya., Kaminskiy Yu. L. *Spektrofotometricheskii analiz v organicheskoy khimii* [Spectrophotometric analysis in organic chemistry]. Leningrad, Khimiya Publ., 1986, 200 p.
9. Wallace R. M. A method for the determination of rank in the analysis of absorption spectra of multicomponent systems. *J. Phys. Chem.*, 1964, vol. 68, no. 12, pp. 3890–3892.
10. Hartli F., Begres K., Olkok R. *Ravnovesie v rastvorakh* [Equilibrium in solutions]. Moscow, Mir Publ., 1983, 360 p.
11. Varga L. P., Veatch F. C. Nature of hafnium-chloranilic acid metallochrome by matrix rank, contour mapping, and iterative analysis of absorption spectra. *Anal. Chem.*, 1967, vol. 39, no. 10, pp. 1101–1109.
12. Zil'bergleyt M. A., Shevchuk M. O., Fleysher V. L., Yakubovski S. F. Modification method of determining the number of components in the solution. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of Polotsk state University]. Seriya B, 2016, pp. 141–146 (In Russian).

Информация об авторах

Зильберглейт Марк Аронович – доктор химических наук, заведующий лабораторией технологии неорганических солей. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь). E-mail: mazi@list.ru

Шевчук Михаил Олегович – кандидат технических наук, доцент кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ddpisticid@mail.ru

Нестерова Светлана Владимировна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: svet_lanavl@yahoo.com

Алексеев Анатолий Дмитриевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: a290541@ Rambler.ru

Флейшер Вячеслав Леонидович – кандидат технических наук, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v_fleisher@list.ru

Information about the authors

Zil'bergleyt Mark Aronovich – DSc (Chemistry), Professor, the Head of the Laboratory of Technology of Inorganic Salts. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mazi@list.ru

Shauchuk Mikhail Alegavich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ddtpesticid@mail.ru

Nestserova Svetlana Vladimirovna – PhD (Chemistry), Senior Lecturer, the Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svet_lanavl@yahoo.com

Alekseev Anatoliy Dmitrievich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ada@belstu.by

Fleysheer Vyacheslav Leonidovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_fleisher@belstu.by

Поступила 06.12.2016

УДК 678.032

Е. П. Усс, Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук
Белорусский государственный технологический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ОТХОДАМИ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

Изучено влияние технологических отходов полиизопреновых каучуков различных производителей на пластозластические и вулканизационные свойства эластомерных композиций, предназначенных для изготовления неотчетственных формовых резинотехнических изделий. В качестве объектов исследования использованы эластомерные композиции на основе бутадиен-стирольного каучука марки СКС-30АРКМ-15, в которых производили частичную замену данной эластомерной основы на технологические отходы каучука. В ходе исследований найдены средневязкостные молекулярные массы каучуковых отходов, определяющие физико-химические, технологические и технические свойства эластомера. Показано, что частичная замена полимерной основы СКС-30 АРКМ-15 на отходы полиизопренового каучука производителя № 1 в эластомерной композиции облегчает переработку и последующее формование смесей. В случае использования отходов производителя № 2 пластозластические свойства резиновых смесей практически не изменяются. Выявлено, что применение технологических отходов приводит к существенному уменьшению времени достижения оптимальной степени вулканизации резиновой смеси, что позволит снизить энергозатраты при производстве резинотехнических изделий.

Ключевые слова: каучук, эластомерная композиция, технологические отходы, молекулярная масса, вязкость по Муни, кинетика вулканизации.

E. P. Uss, Zh. S. Shashok, N. R. Prokopchuk
Belarusian State Technological University

RESEARCH OF INFLUENCE OF VARIOUS CARBON BLACK TYPES ON TECHNICAL PROPERTIES OF RUBBERS

The influence of technological waste of polyisoprene rubbers of different manufacturers on rheological and curing properties of elastomer compositions intended for manufacture of small responsible molded rubber products. As objects of study elastomer compositions based on styrene butadiene rubber type SKS-30 ARKM-15 were used, in which made a partial replacement of elastomer substrate for technological waste rubber. The studies determined average molecular weight of the rubber waste, defining the physical-chemical, technological and technical properties of elastomer. It is shown that the partial replacement of polymer base SKS-30 ARKM-15 for waste of polyisoprene rubber of manufacturer №1 in the elastomer composition facilitates processing and subsequent molding compounds. In the case of the use of waste of manufacturer №2 rheological properties of rubber compounds remain practically unchanged. It was found that the use of technological waste leads to a significant reduction in the time to reach the optimum degree of vulcanization of rubber mixture, which will reduce energy consumption in the production of rubber products.

Keywords: rubber, elastomeric composition, technological waste, molecular weight, Mooney viscosity, vulcanization kinetics.

Введение. Темпы производства и потребления изделий из синтетических каучуков ежегодно увеличиваются, что влечет за собой накопление значительных объемов отходов каучуков, которые по ряду причин не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к основной продукции. Средний процент образования отходов при производстве каучуков составляет от 0,2 до 0,6% в зависимости от способа производства каучука (метода синтеза), часть их вывозится на полигоны, причем в это количество не входят некондиционные партии. При этом объемы использования каучуковых отходов, по

сравнению с их образованием, находятся на низком уровне [1, 2].

Отходы в процессе синтеза синтетического каучука можно классифицировать на три группы по агрегатному состоянию (твердые, жидкие, газообразные) и соответственно по стадиям синтеза: получение мономеров, синтез полимеров в ассортименте, чистка оборудования.

По типу полимера можно выделить следующие типы отходов:

– кубовые остатки ректификации, отработанные катализаторы, адсорбенты, шламы, газы

стравливания, медно-аммиачные воды и др. (производство и подготовка мономеров);

– структурированный полимер (полимеризационные батареи, дегазаторы, сушилки);

– высокопластичный полимер (оборудование выделения каучука);

– загрязненный деструктурированный полимер или пластикат, образуемый в процессах полимеризации, дегазации и выделения каучука, накапливаемый на внутренней поверхности технологического оборудования и после тщательной дегазации от вредных газообразных и жидких продуктов удаляемый из нее [2, 3].

Решение проблемы переработки и использования накопленных техногенных отходов неразрывно связано с защитой окружающей среды от загрязнений, а также комплексным использованием компонентов отходов при получении конечных продуктов с удовлетворительными эксплуатационными характеристиками [4].

Использование вторичных ресурсов зачастую требует меньших затрат, чем получение и применение кондиционного сырья для аналогичных целей [5]. После процессов сортировки, специальной обработки и очистки по качеству вторичные каучуковые отходы приближаются к первичному сырью.

В связи с этим актуальным представляется рациональное использование вторичных сырьевых ресурсов в сочетании с другими материалами в производстве неотчетственной продукции, не требующей высоких деформационно-прочностных характеристик.

Основная часть. Целью данной работы являлось исследование влияния отходов синтетического каучука на технологические свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-стирольного каучука марки СКС-30АРКМ-15, предназначенные для изготовления неотчетственных формовых резинотехнических изделий, в частности брызговики для сельскохозяйственной техники. В данных резиновых смесях исследовали возможность частичной замены промышленного бутадиен-стирольного каучука на технологические отходы полиизопренового каучука СКИ-3 различных производителей в соотношении 37,50 : 62,50 соответственно. Применение отходов полиизопренового каучука, вероятно, позволит не только снизить себестоимость изделий, но и, возможно, улучшить определенные свойства смесей на основе бутадиен-стирольного каучука.

Молекулярная масса является одной из основных характеристик полимера, оказывающих влияние на деформационно-прочностные свойства полимерных материалов. Знание этой величины, возможность ее надежного определения и варьирования важны как для разнообразных

технологических процессов, так и для получения и интерпретации различных характеристик полимеров. Любой природный или синтетический полимер всегда представляет собой смесь макромолекул с различной молекулярной массой, поэтому найденные тем или иным способом молекулярные массы будут являться некоторой средней величиной, которая может быть различной для одного и того же образца в зависимости от принципа, лежащего в основе метода его определения [6].

Вискозиметрический метод определения молекулярной массы благодаря своей экспериментальной простоте и скорости определения молекулярных масс является одним из самых распространенных методов. Метод основывается на зависимости вязкости разбавленных растворов высокомолекулярных соединений от их молекулярных масс. Известно [7], что вискозиметрический метод применяется для оценки молекулярных масс линейных и слабо разветвленных макромолекул и не применяется для сильно разветвленных и шарообразных макромолекул.

В качестве растворителя для определения молекулярной массы синтетических каучуков вискозиметрическим методом использовали толуол, исследования проводили на вискозиметре Уббелодде при температуре $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$, поддерживаемой в жидкостном термостате.

Средневязкостную молекулярную массу полимера рассчитывали по уравнению Марка – Куна – Хаувинка:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha,$$

где $[\eta]$ – предельное число вязкости, $\text{м}^3/\text{кг}$; K и α – постоянные для данной системы полимер – растворитель при определенной температуре [6].

Расчетные значения средневязкостных молекулярных масс исследуемых каучуков представлены в табл. 1.

Таблица 1
Значения средневязкостных молекулярных масс исследуемых каучуков

Каучук	Средневязкостная молекулярная масса, 10^3
СКИ-3	561,7
Отходы полиизопренового каучука (производитель № 1)	547,5
Отходы полиизопренового каучука (производитель № 2)	332,7

Сравнительный анализ данных табл. 1 показал, что значение средневязкостной молекулярной массы для отходов каучука производителя № 1 в 1,65 раза больше значения молекулярной

массы для отходов каучука производителя № 2. При этом наиболее близким значением молекулярной массы к промышленному каучуку СКИ-3 обладает технологический отход каучука производителя № 1. Отмеченное различие в средневязкостных молекулярных массах исследуемых отходов каучуков, по-видимому, в дальнейшем будет определять физико-химические, технологические и технические свойства эластомера.

Пластоэластические свойства резиновых смесей характеризуют их поведение при формовании заготовок перед вулканизацией и влияют на производительность технологического процесса и качество готовой продукции [8]. Одним из важнейших методов оценки пластоэластических свойств каучуков и резиновых смесей является определение их вязкости по Муни. Вязкость по Муни представляет собой комплексный показатель, характеризующий упруговязкие свойства каучука и резиновых смесей. Очень часто два полимера с одинаковой комплексной вязкостью имеют абсолютно разные вязкие и эластичные компоненты, поэтому определение вязкости по Муни каучуков и резиновых смесей оказывается не всегда достаточным для установления особенностей переработки эластомерных композиций, в связи с чем необходимо дополнительно исследовать релаксационные показатели [9].

Определение вязкости по Муни и релаксации напряжений сдвига каучуков и резиновых смесей на их основе проводили на роторном вискозиметре MV2000, который после проведения испытания в течение минуты после остановки ротора фиксировал показания остаточного крутящего момента через небольшие промежутки времени. На основании полученных данных был рассчитан коэффициент релаксации (K_p), который является критерием оценки перерабатываемости каучуков и резиновых смесей.

В табл. 2 представлены результаты исследования реологических свойств каучуков на вискозиметре MV 2000.

Из данных табл. 2 видно, что значения вязкости по Муни технологических отходов полиизопреновых каучуков различных производителей ниже, чем значение вязкости для промышленного каучука СКИ-3. Так, для каучука СКИ-3 показатель вязкости равен 72,8 усл. ед. Муни, а для отходов производителя № 1 значение вязкости по Муни составляет 59,4 усл. ед. Муни, для отходов производителя № 2 – 56,1 усл. ед. Муни. Полученные результаты коррелируют с данными средневязкостных молекулярных масс исследуемых каучуков. Однако изменение показателя вязкости по Муни для

технологических отходов полиизопреновых каучуков производителей № 1 и № 2 составляет 3,3 усл. ед. Муни. Это может быть обусловлено различными молекулярными характеристиками исследуемых отходов каучуков, по-видимому, соотношением количеств низко- и высокомолекулярных фракций, разветвленностью структуры каучуков, их микроструктурой, содержанием гель-фракции и др. [10, 11].

Таблица 2
Результаты испытания каучуков на вискозиметре MV 2000

Каучук	Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	K_p , %
СКИ-3	72,8	31,5
Отходы полиизопренового каучука (производитель № 1)	59,4	34,2
Отходы полиизопренового каучука (производитель № 2)	56,1	46,9

Полученные в ходе испытаний данные релаксационных свойств свидетельствуют об увеличении значения коэффициента релаксации для технологических отходов каучука по сравнению с промышленным каучуком СКИ-3. Так, значение коэффициента релаксации для технологических отходов каучука производителя № 1 составляет 34,2%, для отходов производителя № 2 – 46,9%, а для промышленного каучука СКИ-3 – 31,5%. Таким образом, выявлено, что применение технологических отходов каучуков, по-видимому, будет способствовать облегчению релаксационных процессов, протекающих в эластомерной матрице, в сравнении с промышленным каучуком СКИ-3. Следует отметить, что отходы каучуков различных производителей при практически одинаковой вязкости характеризуются различными коэффициентами релаксации, что может быть обусловлено их различной микроструктурой, молекулярно-массовым распределением, содержанием геля, разветвленностью макромолекул каучуков и т. д. [9].

Для резиновой смеси, содержащей технологические отходы каучуков производителя № 1 (табл. 3), выявлено снижение показателя вязкости по Муни, в сравнении с производственной резиновой смесью на основе каучука СКС-30 АРКМ-15. Так, для смеси на основе СКС-30 АРКМ-15 значение вязкости составляет 68,3 усл. ед. Муни, а для смеси на основе комбинации СКС-30 АРКМ-15 и отхода производителя № 1 значение вязкости равно 56,7 усл. ед. Муни. В то же время для резиновой смеси, содержащей отход производителя № 2, наблюдается незначительное увеличение значения вязкости по Муни до 71,2 усл. ед. Муни. Такой характер

изменения вязкости по Муни резиновых смесей, вероятно, может быть обусловлен разветвленностью макромолекул каучука, нарушением регулярности их строения, а также особенностями структуры смесей каучуков, размером и формой частиц дисперсионной среды, толщины переходного слоя на границе раздела фаз, образующегося за счет взаимной диффузии полимерных компонентов и др. [9, 10]. Анализ полученных релаксационных данных позволяет предположить, что частичная замена полимерной основы на технологические отходы полиизопренового каучука в эластомерной композиции практически не оказывает значительного влияния на релаксационные процессы, протекающие в эластомерной матрице, по сравнению с композицией на основе используемого промышленного каучука. Так, значения коэффициентов релаксации для смеси с отходами каучука производителя № 1 составляют 65,1%, для смеси с отходами каучука производителя № 2 – 65,3%, а для смеси на основе промышленного каучука СКИ-3 – 61,1%.

Таблица 3
Результаты испытания резиновых смесей на вискозиметре MV 2000

Эластомерная основа	Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	K_p , %
СКС-30АРКМ-15	68,3	61,1
СКС-30АРКМ-15 и отход производителя № 1	56,7	65,1
СКС-30АРКМ-15 и отход производителя № 2	71,2	65,3

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что частичная замена полимерной основы СКС-30 АРКМ-15 на отходы полиизопренового каучука производителя № 1 в эластомерной композиции облегчает переработку и последующее формование смесей. В случае применения отходов производителя № 2 пластозластические свойства резиновых смесей практически не изменяются. На полученные результаты, по-видимому, оказали влияние различная микроструктура используемых отходов каучуков, их молекулярно-массовое распределение, разветвленность и т. д.

Вулканизация является завершающим технологическим процессом производства резиновых изделий, во многом определяющим их поведение при эксплуатации [8]. Определение кинетических параметров вулканизации позволяет оценить влияние полимерной основы на изменение свойств эластомерных композиций. В табл. 4 приведены данные кинетики вулканизации резиновых смесей при $143 \pm 1^\circ\text{C}$.

Таблица 4
Результаты кинетики вулканизации резиновых смесей

Эластомерная основа	Время достижения оптимальной степени вулканизации, мин	Скорость вулканизации, дН·м/мин
СКС-30АРКМ-15	17,6	6,9
СКС-30АРКМ-15 и отход производителя № 1	7,0	18,4
СКС-30АРКМ-15 и отход производителя № 2	8,2	13,0

Результаты исследований показали, что частичная замена бутадиен-стирольного каучука на технологические отходы полиизопренового каучука разных производителей приводит к существенному уменьшению времени достижения оптимальной степени вулканизации резиновой смеси, что позволит снизить энергозатраты при производстве резинотехнических изделий. Для композиций на основе СКС-30АРКМ-15 оптимальное время вулканизации составляет 17,56 мин, а в случае замены на технологические отходы различных производителей оптимальное время изменяется в диапазоне 6,97–8,17 мин. При этом скорость вулканизации для композиций, содержащих отходы каучуков, увеличивается более, чем в 1,9 раза. В данном случае такой характер изменения кинетики вулканизации возможно связан, прежде всего, с различной природой каучуков, их реакционной способностью и структурой, а также различной растворимостью в них вулканизирующих агентов и диффузией агентов из одной полимерной фазы в другую [10]. Следует отметить, что композиции с технологическими отходами производителя № 1 характеризуются несколько большей скоростью вулканизации и меньшим временем достижения оптимальной степени вулканизации по сравнению с композициями, содержащими отходы производителя № 2, что может быть обусловлено различными молекулярными характеристиками каучуковых отходов.

Заключение. Таким образом, показано, что влияние технологических отходов полиизопреновых каучуков различных производителей на пластозластические и вулканизационные свойства эластомерных композиций определяется молекулярными характеристиками каучуков. Установлено, что частичная замена полимерной основы СКС-30АРКМ-15 на отходы полиизопренового каучука в производстве неотвественных резинотехнических изделий облегчает переработку резиновых

смесей, снижает энергозатраты при вулканизации изделий. Применение технологических отходов позволит снизить себестоимость ре-

зинотехнических изделий, а также уменьшить негативное влияние отходов на окружающую среду и человека.

Литература

1. Горячева А. А., Дярькин Р. А., Полянская Е. А. Утилизация отходов синтетических каучуков в качестве изоляционного слоя полигона ТБО // XI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. Серия Экология. 2014. № 5. С. 208–212.
2. Игуменова Т. И. Вторичное использование резины [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.studfiles.ru/preview/2824501>.
3. Выборова О. Ю. Переработка отходов завода синтетического каучука // Молодежь и наука: сборник материалов VIII Всерос. науч.-техн. конф. студ., аспирантов и молодых ученых, посвященной 155-летию со дня рождения К. Э. Циолковского [Электронный ресурс]. Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2012. Режим доступа: <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2012/section04.html>
4. Прошин И. А., Горячева А. А., Дярькин Р. А. Технология утилизации отходов синтетических каучуков // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 1. С. 37–42.
5. Глебов Е.Н. Эластомерные композиции на основе отходов производств синтетического каучука и шин: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 17.05.98 / Воронеж. гос. технол. акад. Воронеж, 1998. 21 с.
6. Методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Химия высокомолекулярных соединений» / А. Г. Абдрахманова [и др.]. Уральск: РГП «ЗКАТУ им. Жангир хана», 2012. 53 с.
7. Максанова Л. А., Аюрова О. Ж. Полимерные соединения и их применение. Улан-Удэ: ВСГТУ, 2005. 356 с.
8. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: НИПА «ИСТЕК», 2009. 504 с.
9. Burhin H. G., Spreutels W., Sezna J. Вискозиметр Муни MV2000: измерения релаксации по Муни сырых полимеров и компаундированных каучуков // Kautschuk.Gummi.Kunststoffe. 1990. Т. 43, № 5. С. 431–436.
10. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
11. Куперман Ф. Е. Влияние молекулярной массы и ММР каучуков на свойства каучуков, резиновых смесей и вулканизатов // Каучук и резина. 1980. № 9. С. 9–14.

References

1. Goryacheva A. A., Dyar'kin R. A., Polyanskova E. A. Disposal of waste synthetic rubber as the insulating layer of the landfill. *XI vek: itogi proshlogo i problemy nastoyashchego plyus. Seriya Ekologiya* [XI century: the results of past and present problems plus. Series Ecology], 2014, no. 5, pp. 208–212 (In Russian).
2. Igumenova T. I. *Vtorichnoye ispol'zovaniye reziny* [Recycling rubber]. Available at: <http://www.studfiles.ru/preview/2824501> (accessed 25.04.2016)
3. Vyborova O. Yu. [Recycling of synthetic rubber plant]. *Molodezh' i nauka: sbornik materialov VIII Vseros. nauch.-tekhn. konf. stud., aspirantov i molodykh uchennykh, posvyashchennoy 155-letiyu so dnya rozhdeniya K. E. Tsiolkovskogo* [Collection of Materials VIII All-Russian scientific and technical conference of students, graduate students and young scientists, devoted to the 155th anniversary of the birth of Konstantin Tsiolkovsky]. Krasnoyarsk, 2012. Available at: <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2012/section04.html> (accessed 14.04.2016)
4. Proshin I. A., Goryacheva A. A., Dyar'kin R. A. Waste disposal technology of syntethic rubber. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya* [Modern problems of science and education], 2015, no. 1, pp. 37–42 (In Russian).
5. Glebov E. N. *Elastomernyye kompozitsii na osnove otkhodov proizvodstv sinteticheskogo kauchuka i shin. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Elastomeric compositions based on synthetic rubber production wastes and tires. Abstract of thesis cand. of techn. sci.]. Voronezh, 1998. 21 p.
6. Abdrakhmanova A. G., Begaliyeva R. S., Kiisheva D. Zh. *Metodicheskiye ukazaniya k vypolneniyu laboratornykh rabot po distsipline («Khimiya vysokomolekulyarnykh soyedineniy»)* [Methodical instructions to laboratory works on discipline (“Chemistry of Macromolecular Compounds”)]. Ural'sk, RGP «ZKATU im. Zhangir khana» Publ., 2012. 53 p.

7. Maksanova L. A., Ayurova O. Zh. *Polimernye soedineniya i ikh primenenie* [Polymeric compounds and their use]. Ulan-ude, VSGTU Publ., 2005. 356 p.

8. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov uchebnyk* [Technology of elastomeric materials]. Moscow, NPPA «ISTEK» Publ., 2009. 504 p.

9. Burhin H. G., Spreutels W., Sezna J. Mooney MV2000: measuring the Mooney relaxation of rawpolymers and compounded rubbers. *Kautschuk. Gummi. Kunststoffe* [Kauchuk. Rubber. Plastics], 1990, vol. 43, no. 5, pp. 431–436 (In Russian).

10. Zhovner N. A., Chirkova N. V., Glebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove elastomerov* [Structure and properties of materials based on elastomers]. Omsk, Filial RosZITLP Publ., 2003. 276 p.

11. Kuperman F. E. Effect of molecular weight and MWD properties of rubbers of rubber, rubber mixtures and vulcanizates. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and Rubber], 1980, no. 9, pp. 9–14 (In Russian).

Информация об авторах

Усс Елена Петровна – кандидат технических наук, ассистент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: uss@belstu.by

Шашок Жанна Станиславовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shashok@belstu.by

Прокопчук Николай Романович – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, член-корреспондент НАН Беларуси. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tnsippm@belstu.by

Information about the authors

Uss Elena Petrovna – PhD (Engineering), assistant lecturer, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uss@belstu.by

Shashok Zhanna Stanislavovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashok@belstu.by

Prokopchuk Nikolay Romanovich – DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsippm@belstu.by

Поступила 11.12.2016

УДК 665.947.2, 665.947.828

А. Ю. Клюев¹, Н. Р. Прокопчук²¹Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси²Белорусский государственный технологический университет**ГЛУБОКАЯ КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЖИВИЦЫ
СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ *PINUS SILVESTRIS L.***

Предложены концепция и схема глубокой комплексной переработки сосновой живицы, которые предполагают глубокое химическое модифицирование терпентина, канифоли и скипидара кислород-, азот- и металлсодержащими соединениями, обеспечивая при этом интенсификацию получения высокоэффективных терпеноидномалеиновых и канифольных продуктов, повышения их выхода, минимизацию образования отходов, снижение энергоемкости производства и создание на их основе практически важных композиционных составов.

Ключевые слова: терпентин, канифоль, скипидар, аддукты, имиды, эфиры, резинаты, ангидрид.

A. Yu. Klyuev¹, N. R. Prokopchuk²¹The Institute of Physical Organic Chemistry
of the National Academy of sciences of Belarus²Belarusian State Technological University**DEEP COMPLEX CONVERSION OF CRUDE TURPENTINE
PINES OF ORDINARY *PINUS SILVESTRIS L.***

The concept and the scheme of deep complex conversion of pine crude turpentine which assume deep chemical modifying of terebenthene, rosin and turpentine oxygen are offered- nitrogen- and metal-containing connections, providing at the same time an intensification of obtaining highly effective the terpenoidnomaleinic and gloss oil products, increases in their exit, minimization of formation of waste, decrease in power consumption of production and creation on their basis of almost important composite structures.

Key words: terebenthene, rosin, turpentine, adducts, imida, air, resinates, anhydride.

Введение. Развитие лесохимической промышленности Республики Беларусь и стран ЕАЭС должно включать не только наращивание объемов производства канифоли и скипидара, расширение областей их применения, но и осуществление глубокой переработки сосновой живицы на новые продукты с комплексом полезных свойств для создания на их основе широкого спектра высокоэффективных и практически важных композиционных составов (КС).

Одной из главных причин неэффективного использования сосновой живицы является отсутствие научно обоснованной концепции ее глубокой комплексной переработки, отвечающей современным требованиям. Создание и практическая реализация такой концепции путем разработки научно-прикладных основ переработки живицы, а также применение ее продуктов в КС позволит предложить на отечественный и зарубежный потребительские рынки конкурентоспособную продукцию.

Наличие в Республике Беларусь сырьевой базы возобновляемого терпеноидного сырья для производства канифоли и скипидара, а также возможности их переработки во вторичные продукты на ОАО «Лесохимик», ОАО «Завод горного воска» и других предприятий химиче-

ского профиля делают актуальными исследования по созданию новых эффективных терпеноидных продуктов и практически важных КС целенаправленного назначения на их основе.

Разработка концепции научных и прикладных основ глубокой комплексной переработки живицы сосны обыкновенной *Pinus Silvestris L.* путем ее химического модифицирования кислород-, азот- и металлсодержащими соединениями обеспечит получение терпеноидных продуктов с комплексом полезных свойств (термостабильных, антисептических, смазочно-охлаждающих, антикоррозионных, диэлектрических, адгезивных, флюсующих и др.) и создание на их основе высокоэффективных и практически важных КС целенаправленного назначения.

Для достижения этого нами были сформулированы следующие основные задачи:

– исследование процессов химического модифицирования первичных продуктов сосновой живицы кислород-, азот- и металлсодержащими соединениями, изучение состава и свойств полученных продуктов;

– разработка технологий новых терпеноидномалеиновых аддуктов (ТДМА) на основе терпентина (КТМА), смеси терпентина и стирола (КТСМС), канифоли (КМА) и скипидара (ТМА);

– изучение устойчивости к термоокислительной деструкции вторичных продуктов на основе канифоли и аддуктов ТДМА (сложных эфиров, имидов, алканоламиновых и натриевых солей);

– разработка технологии производства антисептических составов на основе смолы ТДМА, канифоли, таллового пека, химически модифицированных азотсодержащими соединениями; концентратов смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ); термоотверждаемых композиций (лаков), модельных составов для точного литья (МС) и флюсов;

– опытно-промышленная апробация и внедрение новых технологий эффективных вторичных терпеноидных продуктов и КС на их основе на предприятиях Республики Беларусь и Российской Федерации;

– разработка усовершенствованной схемы глубокой комплексной переработки живицы сосны обыкновенной *Pinus Silvestris L.*

Новизна исследований состоит в создании научно-прикладных основ глубокой переработки живицы сосны обыкновенной *Pinus Silvestris L.* путем:

– исследований процессов химического модифицирования терпентина, канифоли, скипидара кислород-, азот- и металлсодержащими соединениями, по которым получены новые продукты с комплексом полезных свойств;

– установления закономерностей, объясняющих повышение устойчивости к термоокислительной деструкции канифоли и аддук-

тов ТДМА в процессе их химического модифицирования;

– рецептур и технологий новых высокоэффективных и практически важных КС целенаправленного назначения;

– разработанной новой более усовершенствованной схемы переработки сосновой живицы по сравнению с существующей.

Терпеноидно-малеиновые аддукты и композиции составов на их основе. Впервые в мировой практике лесохимии [1–4] нами было предложено получение новых малеиновых аддуктов – канифолетерпеномалеиновых (КТМА) – заменителей канифоли – из полупродукта канифольно-терпентинного производства – терпентина, с максимально возможным связыванием всех его компонентов малеиновым ангидридом (МА). Многокомпонентность его химического состава, наличие смоляных кислот (СК) с сопряженными двойными связями (абиетиновой, палюстровой, неоабиетиновой, левопимаровой) и терпеновых углеводов (ТУ) скипидара, а также вероятность протекания процессов изомеризации в них в ходе реакции открывают перспективу для получения нового лесохимического продукта.

Как видно из данных табл. 1, при получении КТМА (смола КТМС) состав скипидарного раствора живицы варьировался нами в интервале от 30/70 до 70/30 мас. %, а количество (Δm) вводимого МА, необходимого согласно расчету для связывания всех СК с сопряженными двойными связями и терпеновых углеводов, – от 57,7 до 38,3 мас. %.

Таблица 1

Физико-химические свойства аддуктов КТМА

Образец	Условия реакции					Физико-химические свойства				
	Групповой состав раствора, мас. %		Состав раствора, мас. %			МА, Δm , мас. %	T_p , °С	КЧ, мг · КОН/г	v^{20} , сСт	Выход аддукта, %
	СК	скипидар	СК с сопряженными двойными связями	СК, не реагирующие с МА	ТУ					
Раствор сосновой живицы в живичном скипидаре (терпентин)										
КТМА _{30/70}	30	70	22,0	8,0	70,0	57,7	67,3	277,4	77,8	88,0
КТМА _{40/60}	40	60	29,4	10,6	60,0	52,8	69,0	273,6	103,8	89,0
КТМА _{50/50}	50	50	36,8	13,2	50,0	48,0	70,3	271,8	123,0	90,0
КТМА _{60/40}	60	40	44,1	15,9	40,0	43,1	72,8	269,3	142,2	91,8
КТМА _{70/30}	70	30	51,5	18,5	30,0	38,3	78,1	267,1	158,6	93,0
ТМС	–	100	–	–	100	72,0	60,0	320,0	45,2	85,0
КМА	100	–	76	24	–	25,0–30,0	135,0	265,0	177,8	–
СЖК	100	–	76	24	–	–	65,0–72,5	165–168,0	14,2–15,6	–

Примечание. Условия получения: $T_{\text{реакц}} = 190 \pm 2^\circ\text{C}$; $\tau = 9$ ч; $P = 0,0026$ МПа (КТМА). $T_{\text{реакц}} = 170 \pm 2^\circ\text{C}$; $\tau = 9–12$ ч; $P = 0,0026$ МПа (ТМС). $T_{\text{реакц}} = 190 \pm 2^\circ\text{C}$; $\tau = 6$ ч; $P = 0,0026$ МПа (КМА).

Физико-химические свойства КТМА: кислотное число (КЧ), температура размягчения (T_p), кинематическая вязкость (ν^{20}), полученных из растворов сосновой живицы в живичном скипидаре, находятся на уровне аналогичных свойств КТМА, полученных впервые нами из растворов сосновой живицы в экстракционном или сульфатном скипидарах [3, 4].

Из данных табл. 1 видно, что с ростом содержания в реакционной смеси смоляной и снижением содержания углеводородной частей у получаемых образцов КТМА наблюдается увеличение T_p , °С: 67,3 – 78,1, ν^{20} , сСт: 77,8 – 158,6 и уменьшение КЧ, мг · КОН/г: 277,4 – 267,1.

Повышение T_p и ν^{20} у аддуктов КТМА, очевидно, можно объяснить увеличением содержания в них малеопимаровой кислоты (МПК) и СК, не реагирующих с МА, а также уменьшением содержания аддуктов терпеновых углеводородов (ТМА). Выход КТМА для каждой серии опытов в среднем составляет 88,0–93,0. Аддукты КТМА обладают более высокими физико-химическими свойствами (T_p , КЧ) по сравнению с канифолью СЖК (табл. 1).

Проведя совместное модифицирование терпентина МА и дополнительно стиролом, мы впервые получили новый лесохимический продукт – КТСМС (табл. 2) [5].

Таблица 2

Физико-химические свойства аддуктов КТСМС
(условия реакции: $T_{\text{реакц}} = 190 \pm 2^\circ\text{C}$, $\tau = 9$ ч)

Состав реакционной смеси, мас. %		Свойства продукта			
терпентин / стирол	МА	T_p , °С	КЧ, мг · КОН/г	$T_d^{\text{сп}}$, °С	выход, %
Терпентин _{60/40}	43,0	72,0	272,0	200	91,0
95/5	46,0	84,0	276,0	208	93,6
90/10	50,0	88,0	280,0	215	94,0
80/20	55,0	93,0	288,0	220	95,0
70/30	60,0	97,0	296,0	230	96,0
60/40	65,0	100,0	304,0	240	97,0
50/50	71,0	105,0	312,0	252	98,0
40/60	77,0	108,0	320,0	269	98,0
30/70	83,0	115,0	328,0	274	99,0
20/80	—	Вязкие трудноплавкие полимерные смолы			
10/90	—				
СЖК	25,0	135,0	265,0	285,0	99,0

Как видно из данных табл. 2, уменьшение в реакционной смеси массы терпентина с 95,0 до 30,0 мас. % и увеличение количества вводимого стирола от 5,0 до 70,0 мас. % и МА от 46,0 до 83,0 мас. % (по отношению к реакционной смеси) приводит к росту T_p от 84 до 115°С, КЧ

от 276,0 до 328,0 мг · КОН/г, $T_d^{\text{сп}}$ от 208 до 274°С и увеличению выхода целевого продукта с 93,6 до 99,0%.

Дальнейшее же уменьшение содержания в реакционной смеси терпентина до 20–10 мас. % и увеличение содержания стирола до 80–90 мас. % приводит к образованию высокоплавких продуктов, которые целесообразно получать только в присутствии высококипящего растворителя, который, в свою очередь, затрудняет их дальнейшее использование при переработке во вторичные продукты.

Для снижения температуры получения аддукта КМА нами был предложен способ его получения в присутствии NH_4I [6].

Использование катализаторов P_2O_5 , NH_4I , NH_4Cl [6, 7, 8] позволило получить смолы ТМС с высоким выходом.

Так как при получении КМА (используемого в производстве СОЖ) может оставаться несвязанный МА, нами был разработан способ его связывания олеиновой кислотой – аддукт ОКМА [9].

Разработанные технологии получения аддуктов КТСМС, КТСМС, ТМС, КМА и ОКМА могут быть интересны как для белорусских, так и для российских производителей. Доступность исходного сырья, простота получения аддуктов, их высокие реакционные свойства (КЧ = 265–320 мг · КОН/г) делают эти смолы ценным химическим сырьем для получения новых продуктов и КС на их основе.

Технологическая схема получения аддуктов ТДМА приведена на рис. 1.

Аддукты ТДМА получают последовательно нагреванием до 100°С терпентина, канифоли или скипидара и смешиванием их при этой температуре с МА и проведением реакции при 160–200°С до содержания остаточного МА 2,0 мас. % с последующим его удалением методом вакуумирования.

Благодаря высокой термостабильности, смазочным и антикоррозионным свойствам, алканоламиновые (этанол-, диэтанол- или триэтаноламиновые) или натриевые соли КТСМС, КТСМС, ТМС, КМА и ОКМА могут быть использованы в рецептурах СОЖ ЛХ, ЛХ-1 и ЛХ-2 [7, 9, 10, 11], применяемых при механической обработке деталей из черных сплавов. Технологическая схема получения СОЖ приведена на рис. 2.

Технология СОЖ представляет собой последовательное смешение в водном растворе, нагретом до температуры 95–100°С, расчетных количеств аддуктов, алканоламинов, NaNO_2 и Na_3PO_4 .

Производство партий СОЖ ЛХ, ЛХ-1 и ЛХ-2 было налажено в разное время в ХТЦ НАН Беларуси (далее в его приемнике ИХНМ НАН Беларуси).

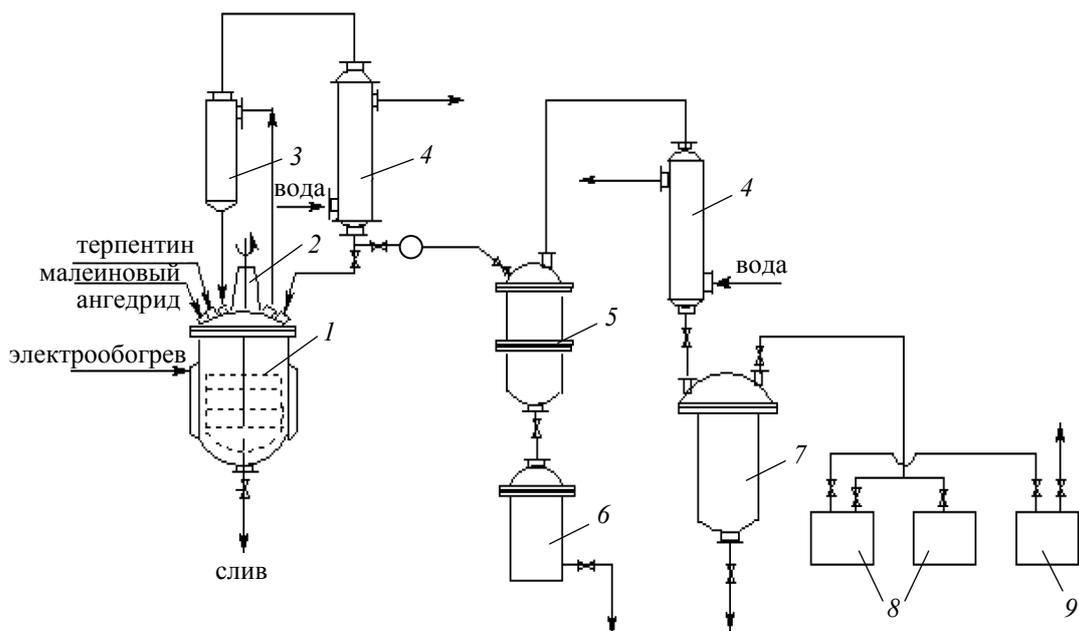


Рис. 1. Технологическая схема получения ТДМА:

1 – реактор; 2 – мешалка; 3 – сепаратор; 4 – холодильник; 5 – вакуум-приемник;
6 – сборник непрореагировавшего скипидара; 7 – вакуум-ресивер;
8 – вакуум-насос; 9 – брызгоуловитель

Аммониевые соли КТМС благодаря высокой химической активности с оксидами меди могут быть использованы в рецептурах водорастворимых флюсующих составов для лужения медной проволоки монтажных проводов при $T = 240\text{--}280^\circ\text{C}$ вместо традиционных флюсов [12].

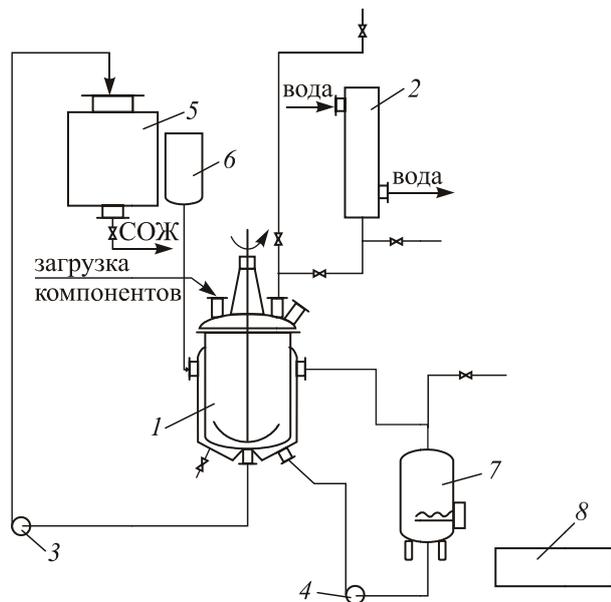


Рис. 2. Технологическая схема получения СОЖ ЛХ, ЛХ-1 и ЛХ-2:

1 – реактор; 2 – холодильник; 3 – насос для перекачки СОЖ; 4 – насос для перекачки теплоносителя; 5 – сборник СОЖ;
6 – бачок-расширитель; 7 – маслonaгреватель; 8 – весы

С использованием КТМА разработана рецептура защитного флюсующего покрытия [13] – лака-флюса ЛФМ-1 для защиты выводных элементов радиодеталей от окисления в процессе пайки.

Высокая термостабильность КТМА позволяет применять его в рецептурах термопластичных композиций, и в частности, в клеях-расплавах [14] для склейки радиодеталей. Эфиры, полученные на основе КТМА, благодаря высоким термостабильным свойствам могут найти применение в КС подвергаемым температурным нагрузкам.

Наличие ангидридных колец в аддуктах ТМА может быть использовано для получения на их основе имидов, обладающих антисептическими свойствами: составы АС-1 и АС-1М (для защиты кабельной пряжи от повреждения аэробными и анаэробными бактериями). Разработанные антисептики по свойствам превосходят промышленный антисептик НФМ [15, 16]. На основе разработанной технологии оформлена лицензия (лицензионное соглашение № 708 (8907)), которая была приобретена в 1989–1990 гг. АО «Объединенные бумажные фабрики» (г. Валкеакоски, Финляндия). Антисептик АС-1 может быть использован в качестве адгезива в клеевых [17] и антикоррозионных [18] композициях. На рис. 3 приведена технологическая схема получения антисептического состава АС-1.

Технология состава АС-1 представляет собой процесс химического модифицирования скипидара МА и этаноламинол с последующей отгонкой непрореагировавших компонентов.

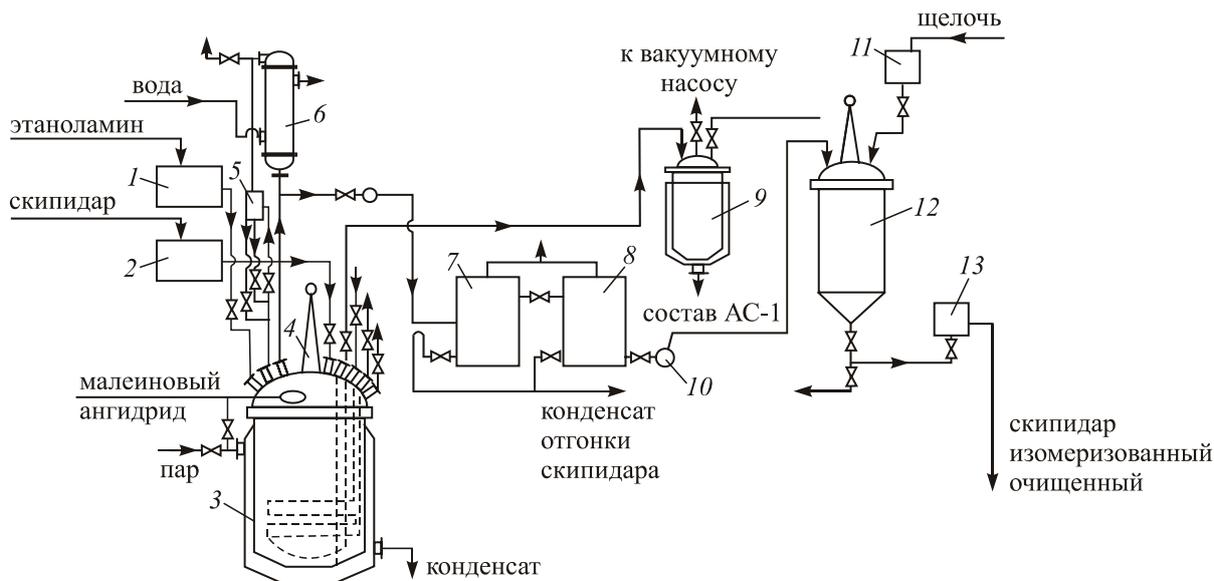


Рис. 3. Технологическая схема получения антисептического состава АС-1:

- 1 – мерник этаноламина; 2 – мерник скипидара; 3 – реактор; 4 – механическая мешалка;
- 5 – сепаратор; 6 – холодильник; 7 – флорентина; 8 – сборник изомеризованного скипидара;
- 9 – емкость для антисептика АС-1; 10 – насос; 11 – мерник щелочи;
- 12 – емкость для очистки скипидара; 13 – емкость для очищенного скипидара

В Беларуси электроизоляционные лаки не производятся, но активно используются (основными потребителями таких лаков являются ОАО «Гомелькабель» и ОАО «Атлант» (г. Барановичи)), поэтому актуальны исследования, посвященные разработке новых термоотверждаемых покрытий с улучшенными эксплуатационными свойствами, и организация их производства.

Высокие технологические температуры отверждения лаковых композиций (200–450°С)

позволяют использовать в их рецептурах эпоксидные смолы.

В качестве отвердителя выступают терпеноидные смолы, имеющие функциональные группы: карбоксильные, ангидридные или гидроксильные.

Поэтому на основе смол ТМС нами были разработаны рецептуры и способы получения композиций электроизоляционных лаковых покрытий ЛА-6 и ЛА-6Г [8, 19], технологические схемы которых приведены на рис. 4 и 5.

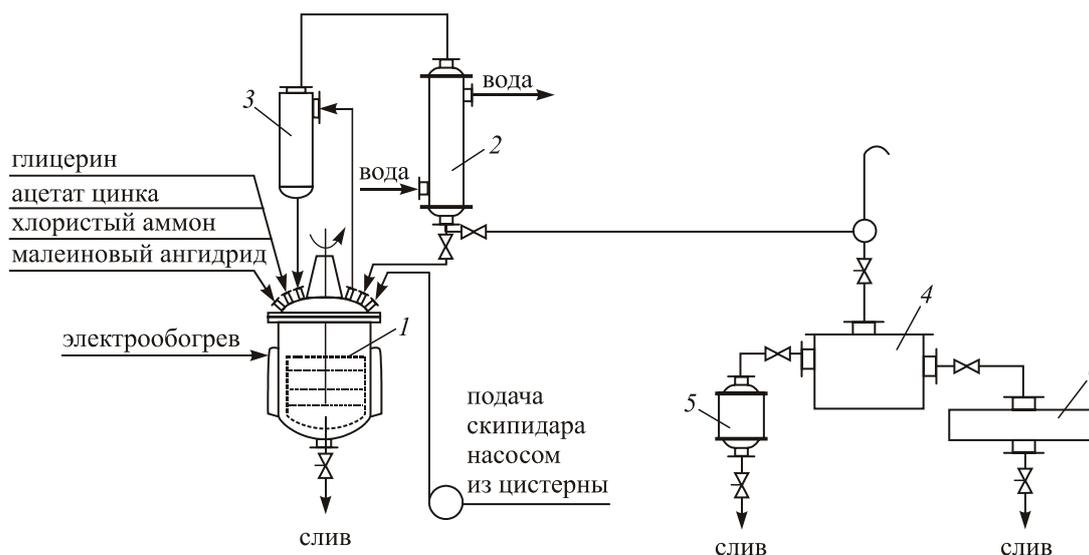


Рис. 4. Технологическая схема получения ТМС, модифицированной ацетатом цинка и глицерином:

- 1 – реактор; 2 – холодильник; 3 – сепаратор; 4 – флорентина;
- 5 – сборник скипидара; 6 – сборник воды

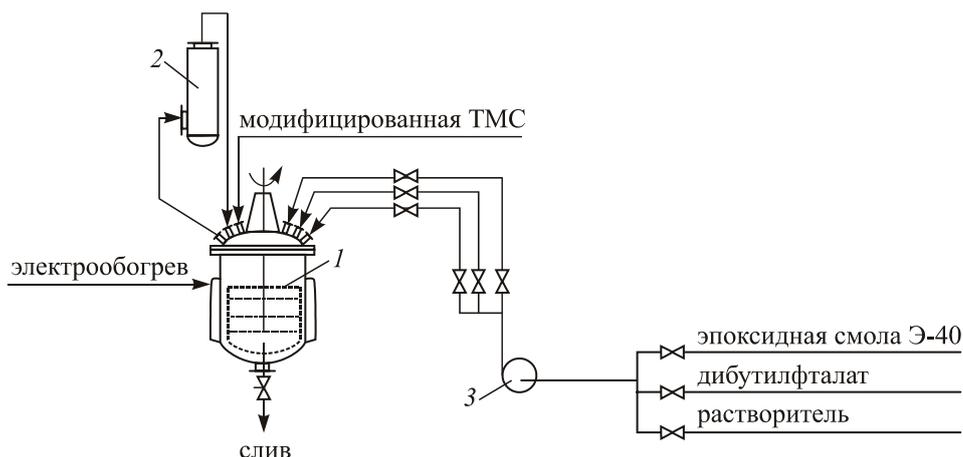


Рис. 5. Технологическая схема получения электроизоляционного покровного лака ЛА-6Г:
1 – реактор; 2 – холодильник; 3 – насос

Технология термоотверждаемых композиций состоит из двух стадий: I – получение смолы ТМС в присутствии катализатора NH_4Cl с последующим ее модифицированием ацетатом цинка (окисью цинка) и глицерином; II – получение термоотверждаемой композиции на ее основе.

Алколаминовые соли ТМС нашли применение в водорастворимом флюсующем составе ВФС [20].

Вторичные канифольные продукты и композиционные составы на их основе. В процессе химического модифицирования канифоли при температуре $195 \pm 5^\circ\text{C}$ диаминами (этилендиамин, диэтилентриамин, гексаметилендиамин) были получены антисептики (амиды) АС-

3 и АС-4 [21, 22], которые по своим биоцидным свойствам (стойкость к плесневым, деревокрашиваемым и дереворазрушающим грибам) превосходят промышленный антисептик НФМ. Полученные на их основе пропиточные составы для защиты канатной пряжи и древесины могут быть использованы в промышленности.

Триэаноламиновые соли на основе промышленной диспропорционированной канифоли (ДЖК) были использованы в разработанной рецептуре МС типа ЗГВ-103М [23, 24, 25], применяемого машиностроительными предприятиями России. Производство ЗГВ-103М налажено на ОАО «Завод горного воска» с 2012 г. Технологическая схема получения состава ЗГВ-103М приведена на рис. 6.

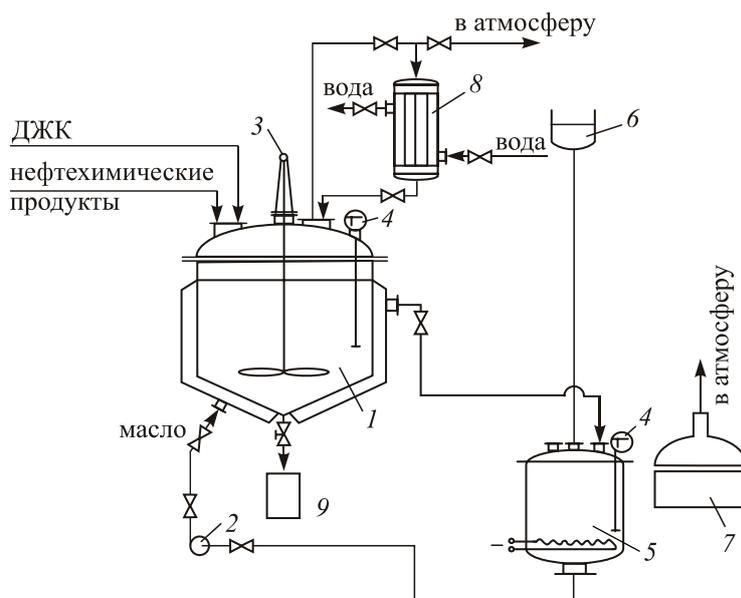


Рис. 6. Технологическая схема получения модельных составов для точного литья:
1 – реактор с обогреваемой рубашкой; 2 – циркуляционный насос; 3 – мешалка;
4 – термометр; 5 – теплогенератор; 6 – расширительный бачок;
7 – емкость для дробления канифоли; 8 – холодильник; 9 – сборник

Технология состава ЗГВ-103М представляет собой последовательное сплавление и перемешивание нефте-, лесохимических и полимерных компонентов при температуре 80–115°C.

Для приклеивания бумажных этикеток в клеевых композициях могут быть применены натриевые соли ДЖК [25, 26, 27].

При частичной модификации канифоли глицерином был получен продукт с высокими флюсующими свойствами (КМЖФ-1) и на его основе разработан флюсующий состав САФ-1 [28] для защиты монтажных проводов типа МСВ и МСВМ, а также клей для склейки ферритовых сердечников КСФ [29].

Композиционные составы на основе отходов канифольно-терпентинного и целлюлозно-бумажного производств. Получен бытовой флюс для низкотемпературной пайки [30] на основе отхода – канифольного масла, произведенного в процессе выпуска канифоли КМЖФ-1.

Используя отстойную воду канифольно-терпентинного производства (получаемую при промывке терпентина), был разработан водорастворимый флюсующий состав ВФС-2 для низкотемпературной пайки [31].

Химическим модифицированием таллового пека (отхода ЦБК) был получен антисептический состав АС-2 [32, 33] (для защиты кабельной пряжи от повреждения аэробными и анаэробными бактериями). Разработанный антисептик по свойствам превосходит промышленный антисептик НФМ.

Осуществленная программа исследований в период 1989–2014 гг. в области разработки способов получения высокоэффективных вторичных терпеноидных продуктов на основе живицы сосны обыкновенной *Pinus Silvestris L.* с комплексом полезных свойств (и создание на их основе высокоэффективных и практически важных композиционных составов различного назначения) позволила разработать концепцию и предложить более усовершенствованную схему комплексной переработки сосновой живицы (рис. 7).

Разработанная концепция глубокой комплексной переработки сосновой живицы позволила:

- развить знания в области химии моно- и дитерпеноидов;

- разработать технологии новых продуктов с комплексом полезных свойств, полученных глубоким химическим модифицированием терпентина, канифоли и скипидара кислород-, азот- и металлсодержащими соединениями;

- установить закономерности, объясняющие повышение термостойкости канифоли СЖК, ФСЖК, ДЖК и аддуктов ТДМА в результате их химического модифицирования;

- разработать технологии высокоэффективных и практических важных КС с целенаправленным назначением;

- расширить области применения новых терпеноидных продуктов.

Предлагаемая схема глубокой комплексной переработки сосновой живицы *Pinus Silvestris L.* (рис. 7) по сравнению с существующей представляет собой совокупность последовательно-параллельных химико-технологических процессов, сгруппированных по различным способам в зависимости от получения требуемых целевых продуктов.

Концепция и схема подтверждены не только патентами и авторскими свидетельствами на изобретения по способам получения и применения терпеноидных продуктов, но и выпусками их опытных, опытно-промышленных и промышленных партий на разных лесохимических предприятиях СССР, Российской Федерации и Республики Беларусь.

Заключение. 1. Разработана концепция глубокой комплексной переработки живицы сосны обыкновенной *Pinus Silvestris L.*

2. Разработан широкий спектр вторичных продуктов и композиционных составов целенаправленного назначения на их основе: аддуктов, антисептиков, термоотверждаемых лаков, СОЖ, флюсов, модельных составов, клеев для предприятий Республики Беларусь и Российской Федерации.

3. Предложена схема глубокой комплексной переработки сосновой живицы путем ее химического модифицирования кислород-, азот- и металлсодержащими соединениями, обеспечивающая получение терпеноидных продуктов с комплексом полезных свойств и создание на их основе практически важных КС.

Литература

1. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы: пат. 672 Респ. Беларусь, МКИ С 09 F 1/04 / Ю. П. Клюев, Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, С. С. Пуят [и др.]; заявитель Институт физико-органической химии АН БССР, № 100-4799504; заявл. 05.08.93; опубл. 30.06.95 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 1995. № 2. С. 70.
2. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы: пат. 2105781 РФ, МКИ С 09 F 1/04 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, А. И. Титов, Р. И. Зеленина [и др.]; заявители Институт физико-

органической химии АН БССР, Уренский завод «Оргхим», № 94008155/04; заявл. 09.03.94; опубл. 27.02.98 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 1998. № 6. С. 232.

3. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы: а. с. 1810368 СССР, МКИ С 09 F 1/04 / Ю. П. Клюев, А. Ю. Клюев, И. В. Антонович, А. К. Страх [и др.]; заявитель Институт физико-органической химии АН БССР, № 4854507/05; заявл. 26.07.90; опубл. 23.04.93 // Открытия. Изобрет. 1993. № 15. С. 54.

4. Терпеноидномалеиновые аддукты и их производные: получение, свойства и применение (Обзор) / А. Ю. Клюев [и др.] // Сб. науч. тр. Ин-т физ.-органич. химии НАН Беларуси. Минск, 2008. Вып. 2. С. 374–419.

5. Канифолетерпеностирольно-малеиновая смола и способ ее получения: пат. 10641 Респ. Беларусь, МПК6 С 09 F 1/00 / А. Ю. Клюев, В. Е. Агабеков, Н. В. Пучкова, Н. Р. Прокопчук [и др.]; заявитель Институт химии новых материалов», № а 20050647; заявл. 29.06.05; опубл. 30.04.07 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2008. № 3. С. 106.

6. Способ получения терпеномалеиновой смолы: а. с. 1678011 СССР, МКИ С 08 F 122/06 / А. И. Ламоткин, А. Н. Проневич, Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев [и др.]; заявители Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова, Институт физико-органической химии АН БССР, Научно-производственное объединение Всесоюзного научно-исследовательского, проектно-конструкторского и технологического института кабельной промышленности, № 4721136/05; заявл. 19.07.89; опубл. 15.05.91 (Без права публикации в открытой печати).

7. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов и способ ее получения: пат. 4211 Респ. Беларусь, МПК7 С 10 М 173/02, (С 10 М 173/02Б 125:20, 125:24, 133:04), С 10 N 40:20 / А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский, А. А. Эрдман, А. С. Стромский [и др.]; заявитель Институт химии новых материалов НАН Беларуси, № 970677; заявл. 04.12.97; опубл. 30.12.01 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2001. № 4. С. 150.

8. Композиция для антикоррозионного покрытия: пат. 1103 Респ. Беларусь, МКИ5 С 09 D 163/02, С 09 D 5/08, (С 09 D 163/02, 153:04) / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, И. В. Турчанинова, А. А. Эрдман [и др.]; заявитель Химико-технологический центр АН Беларуси, № 1852 А; заявл. 31.03.94; опубл. 14.03.96 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 1996. № 1. С. 124.

9. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов и способ ее получения: пат. 13218 Респ. Беларусь, МПК С 10 М 173/02, С 10 М 177/00 / А. Ю. Клюев, В. Е. Агабеков, Е. В. Карпинчик, А. А. Петухов [и др.]; заявитель Институт химии новых материалов НАН Беларуси», № а 20070631; заявл. 24.05.07; опубл. 30.12.08 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2010. № 3, С. 90–91.

10. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов: пат. 1715 Респ. Беларусь, МКИ С 10 М 173/02, (С 10 М 173/02, 125:20, 125:24, 133:08, 133:04), С 10 N 40:20 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, А. А. Эрдман, А. С. Стромский [и др.]; заявитель Химико-технологический центр АН Беларуси, № 950742; заявл. 26.06.95; опубл. 30.09.97 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 1997. № 3. С. 94.

11. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов: пат. 7936 Респ. Беларусь, МПК7 С 10 М 173/02, (С 10 М 173/02, 125:20, 125:24, 133:04), С 10 T 40:20 / А. Ю. Клюев, А. А. Петухов, В. Е. Агабеков, Н. Р. Прокопчук [и др.]; заявитель Институт химии новых материалов, № а 20020429; заявл. 21.05.02; опубл. 30.12.03 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2006. № 2. С. 90–91.

12. Флюс для низкотемпературной пайки: пат. 2089367 РФ, МКИ6 В 23 К 35/363 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, И. В. Кулевская, В. С. Солдатов [и др.]; заявители Институт физико-органической химии АН БССР, Уренский завод «Оргхим», № 93013412/08; заявл. 16.03.93; опубл. 10.09.97 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 1997. № 25. С. 212.

13. Флюс для низкотемпературной пайки: а. с. 1745478 СССР, МКИ5 В 23 К 35/363 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, А. Я. Валендо, Д. И. Белый [и др.]; заявители Институт физико-органической химии АН БССР, Научно-производственное объединение Всесоюзного научно-исследовательского, проектно-конструкторского и технологического института кабельной промышленности, № 4808010/08; заявл. 13.02.90; опубл. 07.07.92 // Открытия. Изобрет. 1992. № 25. С. 50–51.

14. Клей-расплав: пат. 1104 Респ. Беларусь, МКИ5 С 09 J 167/02 / Р. Г. Шляшинский, А. Е. Израилев, А. И. Титов, А. Ю. Клюев [и др.]; заявитель Химико-технологический центр

АН Беларуси, № 1883 А; заявл. 13.04.94; опубл. 14.03.96 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 1996. № 1. С. 124–125.

15. Способ получения антимикробной и антикоррозионной добавки для пропитки кабелей: а. с. 1807051 СССР, МКИ С 07 D 209/48, С 23 F 11/14 / Р. Г. Шляшинский, А. Е. Израилев, И. Б. Пешков, Д. И. Белый [и др.]; заявители Институт физико-органической химии АН БССР, Научно-производственное объединение Всесоюзного научно-исследовательского, проектно-конструкторского и технологического института кабельной промышленности, Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова, № 4685332/04; заявл. 25.04.89; опубл. 07.04.93 // Открытия. Изобрет. 1993. № 13. С. 84.

16. Способ получения лаковой смолы: пат. 2028356 РФ, МКИ6 С 09 F 1/04 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, А. Я. Валендо, В. С. Солдатов [и др.]; заявители Институт физико-органической химии АН БССР, Научно-производственное объединение Всесоюзного научно-исследовательского, проектно-конструкторского и технологического института кабельной промышленности, Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова, № 4927810/05; заявл. 16.04.91; опубл. 09.02.95 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 1995. № 4. С. 144–145.

17. Оптически прозрачный, чувствительный к добавлению клей для поляризаторов: пат. 6717 Респ. Беларусь, МПК7 С 09 J 7/02, 133/08, 161/14 / В. Е. Агабеков, И. В. Кулевская, С. Н. Шахаб, Р. Г. Шляшинский [и др.]; заявитель Институт химии новых материалов, № а 20010250; заявл. 16.03.01; опубл. 30.12.04 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2004. № 4. С. 147.

18. Праймер фосфатирующий для антикоррозионной защиты металлов: пат. 10704 Респ. Беларусь, МПК6 С 9 D 5/12, С 09 D 163/00 / Ю. Н. Жидков, В. Е. Агабеков, А. П. Ювченко, А. Ю. Клюев; заявитель Институт химии новых материалов, № а 20050247; заявл. 17.03.05; опубл. 30.12.06 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2008. № 3. С. 105.

19. Композиция для антикоррозионного покрытия: пат. 2017771 РФ, МКИ С 09 D 5/08, С 09 D 163/02, С 09 D 155:04 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, А. Е. Израилев, Д. И. Белый [и др.]; заявители Институт физико-органической химии АН БССР, Уренский лесохимический завод, № 4954424/05; заявл. 29.04.91; опубл. 15.08.94 // Офиц. бюл. / Комитет РФ по патентам и тов. знакам. 1994. № 15. С. 79.

20. Флюс для низкотемпературной пайки: а. с. 1816613 СССР, МКИ5 В 23 К 35/363 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, А. Е. Израилев, Д. И. Белый [и др.]; заявители Институт физико-органической химии АН БССР, Уренский лесохимический завод, № 4954498/08; заявл. 12.05.91; опубл. 23.05.93 // Открытия. Изобрет. 1993. № 19. С. 33–34.

21. Способ получения фунгицидной добавки: пат. 15028 Респ. Беларусь, МПК6 А 01 N 33/02, С 09 D 193/04 / А. Ю. Клюев, В. Е. Агабеков, В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский [и др.]; заявители ОАО «Завод горного воска», Институт химии новых материалов НАН Беларуси, № а 20091174; заявл. 31.07.09; опубл. 30.04.11 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2011. № 2. С. 15–16.

22. Фунгицидный состав для пропитки древесины: пат. 16154 Респ. Беларусь, МПК6 В 27 К 3/34 / А. Ю. Клюев, В. Е. Агабеков, В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский [и др.]; заявители ОАО «Завод горного воска», Институт химии новых материалов НАН Беларуси, № а 20091175; заявл. 31.07.09; опубл. 30.04.11 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2011. № 2. С. 16–17.

23. Модельный состав для точного литья и способ его получения: пат. 18054 Респ. Беларусь, МПК В 22 С 7/02 / Р. В. Титенкова, А. Ю. Клюев, Н. Р. Прокопчук, В. В. Мулярчик [и др.]; заявители ОАО «Завод горного воска», Институт физико-органической химии НАН Беларуси, № а 20120409; заявл. 21.03.12; опубл. 28.02.14 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2014. № 1. С. 76.

24. Исследование возможности использования модифицированной канифоли в модельных составах для точного литья / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2012. № 4 (151). С. 106–118.

25. Клеевая композиция для этикеток: пат. 10880 Респ. Беларусь, МПК С 09 J 189/00 / В. Е. Агабеков, И. В. Кулевская, Н. Г. Арико, А. Ю. Клюев; заявитель Институт химии новых материалов НАН Беларуси, № а 20050808; заявл. 08.08.05; опубл. 30.04.07 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2008. № 4. С. 105.

26. Клеевая композиция для приклеивания бумажных этикеток: пат. 13217 Респ. Беларусь, МПК С 09 J 189/00, С 09 J 193/00 / В. Е. Агабеков, И. В. Кулевская, Н. Г. Арико, А. Ю. Клюев;

заявитель Институт химии новых материалов НАН Беларуси, № а 20060922; заявл. 20.09.06; опубл. 30.04.08 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2010. № 3. С. 89.

27. Клеевая композиция для этикеток: пат. 15374 Респ. Беларусь, МПК С 09 J 133/04, С 09 J 131/04 / В. Е. Агабеков, И. В. Кулевская, Н. Г. Арико, О. А. Дайнеко [и др.]; заявитель Институт химии новых материалов НАН Беларуси, № а 20091459; заявл. 15.10.09; опубл. 30.06.11 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2012. № 1. С. 114–115.

28. Флюс для пайки проводов с изоляцией: а. с. 1563082 СССР, МКИ5 В 23 К 35/363 / Р. Г. Шляшинский, Д. И. Белый, А. Е. Израилев, М. Г. Тупиков [и др.]; заявители Институт физико-органической химии АН БССР, Всесоюзный научно-исследовательский, проектно-конструкторский и технологический институт кабельной промышленности, № 4474603/31-27; заявл. 16.08.88 (Без права публикации в открытой печати).

29. Клеевая композиция: пат. 2028358 РФ, МКИ6 С 09 J 111/00, 161/08 / А. Я. Валендо, Р. Г. Шляшинский, В. С. Солдатов, А. Ю. Ключев [и др.]; заявители Институт физико-органической химии АН Беларуси, Научно-производственное объединение Всесоюзного научно-исследовательского, проектно-конструкторского и технологического института кабельной промышленности, № 4790675/05; заявл. 30.02.90; опубл. 09.02.95 // Офиц. бюл. Комитета РФ по патентам и тов. знакам. 1995. № 4. С. 81.

30. Флюс для низкотемпературной пайки: а. с. 1489955 СССР, МКИ4 В 23 К 35/363 / Б. Г. Ударов, Р. Г. Шляшинский, Э. Н. Мануков, А. Ю. Ключев [и др.]; заявители Институт физико-органической химии АН БССР, Научно-производственное объединение Всесоюзного научно-исследовательского, проектно-конструкторского и технологического института кабельной промышленности, № 4327756/31-27; заявл. 13.11.87; опубл. 30.06.89 // Открытия. Изобрет. 1989. № 24. С. 79.

31. Флюс для низкотемпературной пайки: пат. 1649 Респ. Беларусь, МКИ6 В 23 К 35/362 / А. Ю. Ключев, Р. Г. Шляшинский, А. А. Эрдман, А. С. Стромский [и др.]; заявитель Химико-технологический центр Академии наук Беларуси, № 2473; заявл. 10.10.94; опубл. 30.03.97 Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 1997. № 1. С. 119.

32. Способ получения antimicrobial и антикоррозийной добавки для пропитки кабелей: а. с. 1823434 СССР, МКИ С 07 С 233/02, С 23 F 11/14 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Ключев, А. Е. Израилев, Г. Г. Свалов [и др.]; заявители Институт физико-органической химии АН БССР, Научно-производственное объединение Всесоюзного научно-исследовательского, проектно-конструкторского и технологического института кабельной промышленности, № 4928275/04; заявл. 19.02.91; опубл. 12.10.92 (Без права публикации в открытой печати).

33. Положительное решение от 13.01.92 по заявке на изобретение № 4912100105 от 19.02.91 «Состав для пропитки кабельной пряжи и бумаги» / А. Е. Израилев, А. Д. Чередниченко, Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Ключев, Д. И. Белый.

References

1. Klyuev Yu. P., Shliashinskiy R. G., Klyuev A. Yu., Puiat S. S. *Sposob polucheniya kanifoleterpenomaleinovy smoly* [A method for producing terpenes rosin-maleic resins]. Patent BY, no. 672, 1995.

2. Shliashinskiy R. G., Klyuev, A. Yu., Titov A. I., Zelenina R. I. *Sposob polucheniya kanifoleterpenomaleinovy smoly* [A method for producing terpenes rosin-maleic resins]. Patent RF, no. 2105781, 1998.

3. Klyuev Yu. P., Klyuev A. Yu., Antonovich I. V., Strakh A. K. *Sposob polucheniya kanifoleterpenomaleinovy smoly* [A method for producing terpenes rosin-maleic resins]. Patent RF, no. 1810368, 1993.

4. Klyuev, A. Yu., Skakovskiy, E. D., Kozlov, N. G., Pronevich, A. N., Prokopchuk, N. R., Udarov, B. G. Terpenesrosin-maleic adducts and derivatives: production, properties and applications (Review). *Sb. nauch. tr. In-t fiz.-organich. khimii NAN Belarusi* [Collection of Scientific. works of Institute of Physics-organic chemistry of the NAS of Belarus], 2008, no. 2, pp. 374–419 (In Russian).

5. Klyuev A. Yu., Agabekov W. E., Puchkova N. V., Prokopchuk N. R. *Kanifoleterpenostiol'nomaleinovaya smola i sposob ee polucheniya* [Rosinturpentinmaleic resin and its preparing]. Patent BY, no. 10641, 2007.

6. Lamotkin A. I., Pronevich A. N., Shliashinskiy R. G., Klyuev A. Yu. *Sposob polucheniya kanifoleterpenomaleinovy smoly* [A method for producing terpenes rosin-maleic resins]. Patent USSR, no. 1678011, 1991.

7. Klyuev A. Yu., Shliashinskiy R. G., Erdman A. A., Stromskii A. S. *Smazochno-okhlazhdayushchaya zhidkost' dlya mekhanicheskoy obrabotki metallicheskih splavov i sposob ee polucheniya* [Coolant for machining of metal alloys and its method of preparation]. Patent BY, no. 4211, 2001.
8. Shliashinskiy R. G., Klyuev A. Yu., Turchaninova I. V., Erdman A. A. *Kompozitsiya dlya antikorrozionnogo pokrytiya* [The composition for an anticorrosion coating]. Patent BY, no. 1103, 1996.
9. Klyuev A. Yu., Agabekov W. Ye., Karpinchik Ye. V., Petukhov A. A. *Smazochno-okhlazhdayushchaya zhidkost' dlya mekhanicheskoy obrabotki metallicheskih splavov i sposob ee polucheniya* [Coolant for machining of metal alloys and its method of preparation]. Patent BY, no. 13218, 2008.
10. Klyuev A. Yu., Shliashinskiy R. G., Erdman A. A., Stromskii A. S. *Smazochno-okhlazhdayushchaya zhidkost' dlya mekhanicheskoy obrabotki metallov* [Cutting oil for mechanical processing of metals]. Patent RB, no. 1715, 1997.
11. Klyuev A. Yu., Petukhov A. A., Agabekov W. Ye. *Smazochno-okhlazhdayushchaya zhidkost' dlya mekhanicheskoy obrabotki metallicheskih splavov* [Coolant for mechanical processing metal alloys]. Patent BY, no. 7936, 2003.
12. Shliashinskiy R. G., Klyuev A. Yu., Kulevskaya I. V., Soldatov V. S. *Flyus dlya nizkotemperaturnoy payki* [The flux for soldering]. Patent USSR, no. 2089367, 1997.
13. Shliashinskiy R. G., Klyuev A. Yu., Valendo A. Ia., Belyi D. I. *Flyus dlya nizkotemperaturnoy payki* [The flux for soldering] Patent USSR, no. 1745478, 1992.
14. Shliashinskiy R. G., Izrailev A. Ye., Titov A. I., Klyuev A. Yu. *Kley-rasplav* [Hot melt glue]. Patent BY, no. 1104, 1996.
15. Shliashinskiy R. G., Izrailev A. Ye., Peshkov I. B., Belyi D. I., Klyuev A. Yu. *Sposob polucheniya antimikrobnoy i antikorrozionnoy dobavki dlya propitki kabeley* [A method for producing anti-microbial and anti-corrosion additives for impregnating cables]. Patent USSR, no. 1807051, 1993.
16. Shliashinskiy R. G., Klyuev A. Yu., Valendo A. Ya., Soldatov V. S. *Sposob polucheniya lakovoy smoly* [A method for producing a resin varnish]. Patent RF, no. 2028356, 1995.
17. Agabekov W. Ye. Kulevskaya, I. V., Shakhhab S. N., Shliashinskiy R. G., Klyuev, A. Yu. *Opticheski prozrachnyy chuvstvitel'nyy k dobavleniyu kley dlya poliarizatorov* [The optically transparent sensitive to the addition of adhesive polarizers]. Patent BY, no. 6717, 2004.
18. Zhidkov Yu. N., Agabekov V. E., Yuvchenko A. P., Klyuev A. Yu. *Praymer fosfatiruyushchiy dlya antikorrozionnoy zashchity metallov* [Phosphating primer for corrosion protection of metals]. Patent BY, no. 10704, 2006.
19. Shliashinskiy R. G., Klyuev A. Yu., Izrailev A. Ye., Belyi D. I. *Kompozitsiya dlya antikorrozionnogo pokrytiya* [The composition for an anticorrosion coating]. Patent RF, no. 2017771, 1994.
20. Shliashinskiy, R. G., Klyuev, A. Yu., Izrailev A. Ye., Belyi D. I. *Flyus dlya nizkotemperaturnoy payki* [The flux for soldering]. Patent USSR, no. 1816613, 1993.
21. Klyuev A. Yu., Agabekov V. Ye., Mulyarchik V. V., Danishevskiy V. N. *Sposob polucheniya fungitsidnoy dobavki* [A process for preparing a fungicidal additive]. Patent BY, no. 15028, 2011.
22. Klyuev A. Yu., Agabekov V. Ye., Mulyarchik V. V., Danishevskiy V. N. *Fungitsidnyy sostav dlya propitki drevesiny* [Fungicidal composition for impregnation of wood]. Patent BY, no. 16154, 2011.
23. Titenkova R. V., Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R., Mulyarchik V. V. *Model'nyy sostav dlya tochnogo lit'ya i sposob ego polucheniya* [Model composition for precision casting and process for its preparation]. Patent BY, no. 18054, 2014.
24. Prokopchuk N. R., Klyuev A. Yu. Study the possibility of using modified rosin in the model amounted Islands for precision casting. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU]. 2012, no. 4: Chemistry, Technology of Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 106–118 (In Russian).
25. Agabekov W. Ye., Kulevskaya I. V., Ariko, N. G., Klyuev A. Yu. *Kleevaya kompozitsiya dlya etiketok* [The adhesive composition for labels]. Patent BY, no. 10880, 2007.
26. Agabekov W. Ye., Kulevskaya I. V., Ariko, N. G., Klyuev A. Yu. *Kleevaya kompozitsiya dlya prikleivaniya bumazhnykh etiketok* [The adhesive composition for sticking paper labels]. Patent BY, no. 13217, 2008.
27. Agabekov W. Ye., Kulevskaya I. V., Ariko, N. G., Klyuev A. Yu. *Kleevaya kompozitsiya dlya etiketok* [The adhesive composition for labels]. Patent BY, no. 15374, 2011.
28. Shliashinskiy R. G., Klyuev A. Yu., Izrailev A. Ye., Belyi D. I. *Flyus dlya payki provodov s izolyatsiyey* [The flux for soldering wires with insulation]. Patent USSR, no. 1563082, 1988.
29. Shliashinskiy R. G., Klyuev A. Yu., Valendo A. Ia., Soldatov V. S. *Kleevaya kompozitsiya* [Adhesive composition]. Patent RF, no. 2028358, 1995.

30. Udarov B. G., Shliashinskiy R. G., Manukov E. N., Klyuev A. Yu. *Flyus dlya nizektemperaturnoy payki* [The flux for soldering]. Patent USSR, no. 1489955, 1989.

31. Klyuev A. Yu., Shliashinskiy R. G., Erdman A. A., Stromskiy A. S. *Flyus dlya nizektemperaturnoy payki* [The flux for soldering]. Patent BY, no. 1649, 1997.

32. Shliashinskiy R. G., Klyuev A. Yu., Izrailev A. E. *Sposob polucheniya antimikrobnoy i antikorrozivnoy dobavki dlya propitki kabeley* [A method for producing antimicrobial and anticorrosion additives for impregnating cables]. Patent USSR, no. 1823434, 1992.

33. Shliashinskiy R. G., Klyuev A. Yu., Izrailev A. E., Belyy D. I., Cherednichenko, A. D. *Sostav dlya propitki kabel'noy pryazhi i bumagi* [Composition for impregnating the cable yarn and paper]. Application USSR, no. 4912100105, 1991.

Информация об авторах

Ключев Андрей Юрьевич – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Республики Беларусь (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: irka-ideal@rambler.ru

Прокопчук Николай Романович – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, член-корреспондент НАН Беларуси. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tnsippm@belstu.by

Information about the authors

Klyuev Andrey Yur'yevich – PhD (Engineering), Leading Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irka-ideal@rambler.ru

Prokopchuk Nikolay Romanovich – DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsippm@belstu.by

Поступила 08.12.2016

УДК 676.222:676.024.7

А. Д. Воробьев, Н. В. Жолнерович, И. В. Николайчик, Н. В. Черная
Белорусский государственный технологический университет

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА УДЕРЖАНИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ
В КОМПОЗИЦИИ ГАЗЕТНОЙ БУМАГИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ
ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Статья посвящена изучению влияния бинарных систем вспомогательных химических веществ на степень удержания компонентов бумажной массы в структуре образцов газетной бумаги. Изучена зависимость влияния исследуемых соединений высококатионного низкомолекулярного органического полимера и высокомолекулярного катионного полиакриламида на качество газетной бумаги, изготовленной из термомеханической массы, отобранной из производственного цикла РУП «Завод газетной бумаги» (г. Шклов), а также на содержание наполнителя, степень его удержания и разрывную длину бумаги. Выполнена статистическая обработка результатов многофакторного эксперимента для критериев оптимизации, построены и проанализированы двумерные сечения поверхностей отклика уравнений регрессии, сформулирована и решена задача оптимизации. Разработан способ повышения удержания наполнителя в композиции газетной бумаги, результатом которого является повышение степени удержания наполнителя в структуре бумаги до 71,9%. Данное увеличение показателей качества бумаги достигается за счет применения в композиции газетной бумаги с высоким содержанием наполнителя органического полимера PC9290 в количестве 0,05% от а. с. в. и катионного полиакриламида PC9350 в количестве 0,05% от а. с. в.

Ключевые слова: удержание, наполнитель, газетная бумага, разрывная длина.

A. D. Vorobiov, N. V. Zholnerovich, I. V. Nikolaichik, N. V. Chernaya
Belarusian State Technological University

**DEVELOPMENT OF METHOD OF FILLER RETENTION IN THE NEWSPRINT
COMPOSITION WHILE USING AUXILIARY CHEMICALS**

The paper studies the influence of auxiliary chemicals binary systems for the retention degree of pulp components in the structure of newsprint samples. The dependence of the effect of highly cationic low-molecular-weight organic polymer and high-molecular-weight cationic polyacrylamide tested compounds on quality of newsprint, and on the filler content in the paper, and paper breaking length. The statistic processing of the multifactor experiment results for optimization criteria, optimization aim was formulated and solved. Method of increase the retention of the filler in newsprint composition was developed, where the results were the increase of the retention degree of filler to 71,9%. Such increase of quality indexes is achieved by using organic polymer PC9290 (0,05% a. d. f.) and cationic polyacrylamide PC9350 (0,05% a. d. f.) in newsprint composition with high filler content.

Key words: retention, filler, newsprint, breaking length.

Введение. В настоящее время бумажное производство характеризуется увеличением использования химических веществ и материалов, способствующих повышению качества бумаги. Производство бумаги является рентабельным в том случае, если минимизированы безвозвратные потери используемых волокнистых полуфабрикатов и химикатов, особенно минерального наполнителя.

Необходимость совершенствования процесса удержания компонентов бумажной массы и частиц наполнителя в структуре бумажного полотна является актуальной проблемой, характерной для предприятий, изготавливающих газетную бумагу.

Высокая степень удержания компонентов бумажной массы на сеточном столе бумагодельной машины (БДМ) способствует:

- снижению концентрации массы в напорном ящике и в оборотной воде и улучшению формования бумажного полотна;
- эффективному использованию наполнителя, снижению потерь волокна и наполнителя на сеточном столе БДМ;
- возможности увеличения степени замкнутости системы, циркуляции оборотной воды (снижение расхода воды и электроэнергии) [1];
- достижению требуемых физико-механических показателей качества бумаги, увеличению производительности и стабильности функционирования БДМ [2, 3].

Разработка технологического режима применения систем полимерных соединений в композиции бумаги базируется, как правило, на подборе оптимального сочетания факторов технологического процесса. Эффективность

использования бинарных систем химикатов для повышения удержания наполнителя в структуре газетной бумаги существенным образом зависит от вида используемой полимерной системы, содержания отдельных компонентов системы в композиции бумажной массы, очередности их дозирования, химической природы, молекулярной массы и плотности заряда. Важно отметить, что характер и механизм взаимодействия волокон термомеханической древесной массы (ТММ) с полимерными компонентами существенно отличаются от физико-химических и химических процессов и явлений, протекающих в волокнистых суспензиях на основе целлюлозы. Это обусловлено, с одной стороны, электрокинетическими свойствами волокон ТММ, с другой – наличием в термомеханической массе значительного количества анионных загрязнений, а также требует разработки оптимальных расходных параметров дозирования компонентов полимерных систем при использовании наполнителя в композиции бумажной массы.

Удержание наполнителя в структуре бумаги из 100% ТММ является сложным процессом и базируется согласно современным представлениям на механическом, адсорбционном удержании и удержании за счет флокулирующего действия высокомолекулярных полимеров. Определение оптимального расхода и очередности дозирования полимерных компонентов системы обеспечит, по нашему мнению, оптимальный вклад каждой составляющей механизма удержания при сохранении физико-механических свойств готовой бумаги.

Основная часть. С целью изучения влияния содержания компонентов бинарной системы удержания на изменение физико-механических свойств газетной бумаги и степень удержания наполнителя были изготовлены образцы бумаги массой 45 г/м^2 из 100% термомеханической массы, отобранной из производственного цикла РУП «Завод газетной бумаги» (г. Шклов). Степень помола термомеханической массы составляла 78°ШР , белизна не менее 60%. В качестве наполнителя был использован каолин марки КН-83 (ГОСТ 19285-73), содержание которого в бумажной массе варьировалось от 3 до 7% от а. с. в. В качестве бинарной системы вспомогательных химических веществ использованы: первый компонент бинарной системы – высокомолекулярный катионный полиакриламид РС9350 (расход варьировался от 0,05 до 0,15% от а. с. в.), второй компонент бинарной системы – высококатионный низкомолекулярный синтетический органический полимер РС9290 (расход варьировался в диапазоне от 0,05 до 0,15% от а. с. в.) (Solenis (США)).

Для определения необходимого оптимального количества указанных химикатов был использован метод математического планирования эксперимента. Организационной основой для математического описания плана эксперимента являлся план Коно, позволяющий при небольшом количестве опытов получить достаточно достоверную информацию о значениях показателей в исследуемом факторном пространстве для изучаемого объекта.

В качестве независимых управляющих переменных (факторов) были выбраны: содержание первого компонента бинарной системы РС9350 в композиции бумажной массы (X_1 , % от а. с. в.), содержание второго компонента бинарной системы РС9290 в композиции бумажной массы (X_2 , % от а. с. в.) и содержание наполнителя (X_3 , % от а. с. в.).

Задача оптимизации была сформулирована следующим образом: найти такие значения независимых управляемых переменных (X_1 , X_2 и X_3) в заданной области факторного пространства, которые обеспечивают получение требуемых показателей качества образцов бумаги (Y_1 , Y_2) в заданной области факторного пространства при минимальных расходах X_1 – X_3 .

При нахождении оптимальных значений выбранных переменных критериями оптимизации являлись следующие показатели:

- содержание наполнителя в бумаге (Y_1 , %);
- степень удержания наполнителя (Y_2 , %);
- разрывная длина (Y_3 , км).

При обработке экспериментальных данных на ПЭВМ в электронных таблицах Microsoft Excel были получены математические модели второго порядка с парными взаимодействиями, адекватно описывающие зависимость критериев оптимизации (Y_2 , Y_3) от расходных параметров технологического процесса (X_1 ; X_2 ; X_3).

По полученным уравнениям регрессии были построены двумерные сечения поверхности отклика, представленные на рис. 1–3. Для определения оптимальных значений исследуемых факторов были получены уравнения частных функций полезности и рассчитаны значения глобального критерия оптимизации W_i в каждой строке плана эксперимента.

Как видно (рис. 1), при содержании наполнителя в композиции бумажной массы 3% от а. с. в. увеличение количества первого компонента бинарной системы приводит к снижению содержания наполнителя в композиции бумаги. В то же время возрастание содержания второго компонента бинарной системы имеет экстремальный характер с характерным максимумом в области 0,08–0,12% от а. с. в. Это свидетельствует об эффективности применения исследуемых компонентов в определенном диапазоне

концентраций в волокнистой массе, содержащей наполнитель, и снижении эффективности в случае передозировки обоих компонентов бинарной системы удержания. При увеличении количества наполнителя в композиции бумаж-

ной массы до 5 и 7% от а. с. в. изменяется характер влияния на содержание наполнителя в бумаге первого компонента бинарной системы – высокомолекулярного катионного полиакриламида (PC9350).

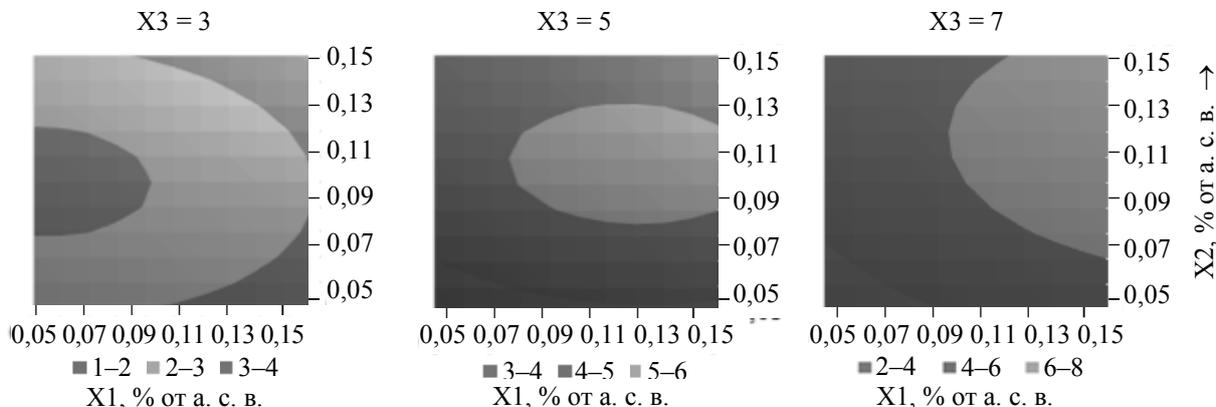


Рис. 1. Двумерные сечения поверхности отклика, отражающие зависимость содержания наполнителя в образцах бумаги от расходов добавок № 2 и № 1 при увеличении расхода наполнителя от 3 до 7% от а. с. в.

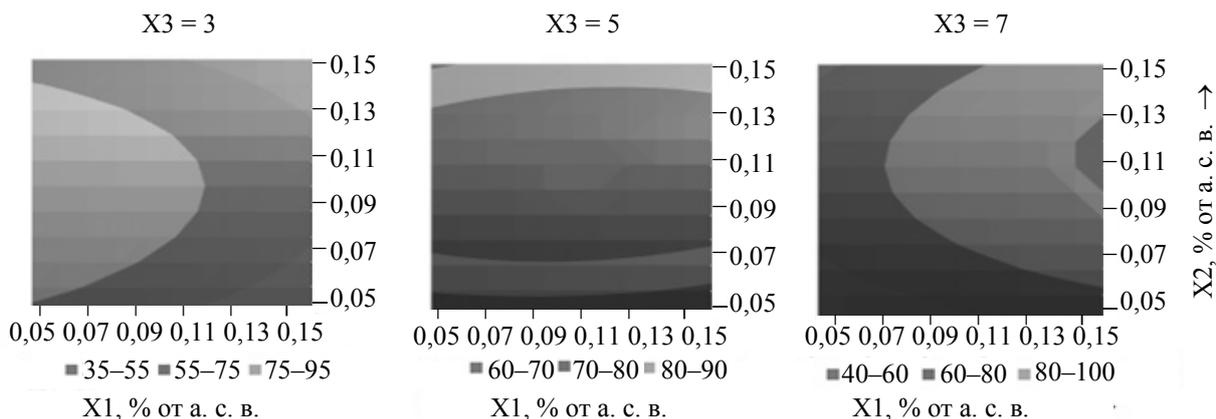


Рис. 2. Двумерные сечения поверхности отклика, отражающие зависимость степени удержания наполнителя в образцах бумаги от расходов добавок № 2 и № 1 при увеличении расхода наполнителя от 3 до 7% от а. с. в.

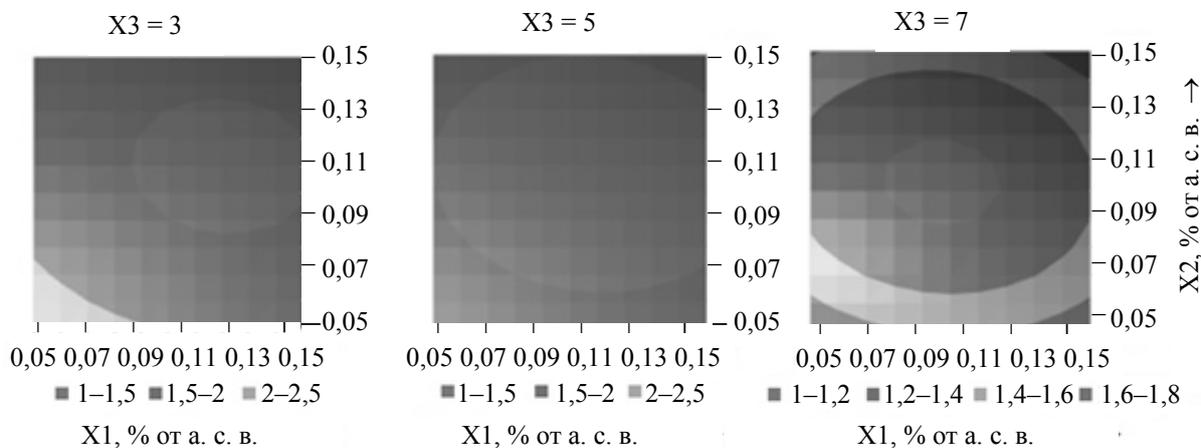


Рис. 3. Двумерные сечения поверхности отклика, отражающие зависимость разрывной длины газетной бумаги от расходов добавок № 2 и № 1 при увеличении расхода наполнителя от 3 до 7% от а. с. в.

Это подтверждает существующую возможность повышения удержания наполнителя за счет флокуляции высокомолекулярными полимерами. Важно отметить, что экстремальный характер изменения данного показателя в зависимости от добавляемого количества второго компонента бинарной системы сохраняется. Это требует строгого соблюдения расходных норм химикатов при практической реализации разрабатываемого технологического режима в промышленных условиях.

Аналогичный характер влияния полимерных компонентов бинарной системы наблюдается для показателя удержания наполнителя в структуре бумаги (рис. 2). Увеличение расхода первого компонента бинарной системы приводит к снижению удержания наполнителя при содержании его в бумажной массе в количестве 3% от а. с. в., что, вероятно, обусловлено перезарядкой компонентов бумажной массы и стабилизацией положительно заряженной системы. Это в конечном итоге приводит к потере (провалу) наполнителя при обезвоживании бумажного полотна на сеточном столе бумагоделательной машины. Причем чем больше количество добавленного первого компонента (РС9350), тем более узкий оптимальный диапазон дозировки второго компонента бинарной системы, что усложняет управление системой и требует более строгого контроля за количеством дозируемого химиката в производственных условиях.

При увеличении количества наполнителя в композиции бумажной массы повышается значимость второго компонента бинарной системы удержания – высококатионного низкомолекулярного органического полимера (РС9290) в удержании наполнителя. Сохраняется экстремальный характер влияния с максимумом удержания наполнителя в диапазоне расходов второго компонента бинарной системы 0,07–0,14% от а. с. в. (рис. 2). Вероятно, это обусловлено увеличением вклада адсорбционной составляющей электростатического механизма удержания наполнителя.

Дальнейшее повышение расхода наполнителя требует увеличения дозировки обоих компонентов бинарной системы в композиции бумажной массы и приводит к смещению максимума удержания наполнителя в область более высоких расходов второго компонента бинарной системы.

Однако эффективность применения полимерных систем должна включать комплексную оценку влияния добавляемых химикатов не только на удержание наполнителя, но и на основные функциональные свойства бумаги.

Одним из важных показателей качества бумаги, существенно снижающимся при увеличении содержания наполнителя в бумаге, является разрывная длина. Определяющим фактором в данном случае при выборе оптимального сочетания расходов компонентов бинарной системы удержания является компромиссное решение задачи между достижением требуемого качества при максимальном содержании наполнителя в бумаге.

Анализ двумерных сечений поверхности отклика изменения разрывной длины образцов бумаги в зависимости от содержания наполнителя и компонентов бинарной системы в композиции бумажной массы свидетельствует об экстремальной зависимости показателя. При этом значение разрывной длины образцов бумаги уменьшается с увеличением содержания наполнителя в композиции бумажной массы (рис. 3).

Результатом решения задачи оптимизации и достигаемые при этом значения критериев оптимизации были следующими: $X_1 = 0,05\%$ от а. с. в.; $X_2 = 0,05\%$ от а. с. в.; $X_3 = 3\%$ от а. с. в. Значение частных функций полезности составило: $Y_2 = 71,9\%$; $Y_3 = 2,38$ км. Значение глобального критерия оптимизации $W_i = 0,86$.

Закключение. Оптимизация расходных параметров процесса изготовления газетной бумаги с использованием бинарной системы химических вспомогательных веществ показала возможность минимизации расхода компонентов системы удержания при минимальном содержании наполнителя в системе. Это обусловлено условием максимизации физико-механических показателей бумаги (а именно показателя разрывной длины). Однако сравнительный анализ поверхностей отклика свидетельствует о возможности повышения содержания наполнителя в композиции бумаги при сохранении ее физико-механических свойств.

Разработан способ повышения удержания наполнителя в композиции газетной бумаги с применением бинарной системы удержания, включающей последовательное дозирование высокомолекулярного катионного полиакриламида РС9350, добавляемого в количестве 0,05% от а. с. в. и высококатионного низкомолекулярного органического полимера РС9290, добавляемого в количестве 0,05% от а. с. в. Разработанный режим обеспечивает повышение степени удержания наполнителя в структуре бумаги до 71,9% при сохранении физико-механической прочности (разрывная длина 2,38 км).

Литература

1. Хованский В. В., Дубовый В. К., Кейзер П. М. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона: учеб. пособие. СПб.: СПбГТУРП, 2013. С. 70.
2. Исследование влияния химикатов для флокуляции бумажной массы на процесс формования бумаги для печати / Л. Г. Махотина [и др.] // Целлюлоза, бумага, картон. 2002. № 5–6. С. 40–45.
3. Оптимизация средств удержания на бумагоделательной машине бумажной фабрики Palm / Т. Вельт [и др.] // Целлюлоза, бумага, картон. 2004. № 5. С. 60–64.

References

1. Khovanskiy V. V., Dybovyu V. K., Kejzer P. M. *Primeneniye khimicheskikh vspomogatelnykh veshchestv v proizvodstve bumagi i kartona* [The use of chemical additives in production of paper and paper-board]. SPb, SPbGTURP Publ., 2013, p. 70.
2. Mahotina L. G., Mandre T. V., Mandre A. U., Loginov O. A., Teslenko V. V., Akim E. L. Study of the effects for the pulp flocculation in the forming process of paper. *Tselluloza, bumaga, karton* [Pulp, paper, board], 2002, no. 5–6, pp. 40–45 (In Russian).
3. Velt T., Kege J., Kerman N., Virt B. Optimization means of containment on a paper machine at the Palm paper mill. *Tselluloza, bumaga, karton* [Pulp, paper, board], 2004, no. 5, pp. 60–64. (In Russian).

Информация об авторах

Воробьев Антон Дмитриевич – магистрант кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Anthony.sparrows@gmail.com

Жолнерович Наталья Викторовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zholnerovich@mail.ru

Николайчик Ирина Владимировна – магистр технических наук, ассистент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: irihanna@mail.ru

Черная Наталья Викторовна – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v_fleisher@list.ru

Information about the authors

Vorobiov Anton Dmitrievich – Master's degree student, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Anthony.sparrows@gmail.com

Zholnerovich Natal'ya Viktorovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zholnerovich@mail.ru

Nikolaichik Irina Vladimirovna – Master of Engineering, assistant lecturer, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irihanna@mail.ru

Chernaya Natal'ya Viktorovna – DSc (Engineering), Professor, Head of the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_fleisher@list.ru

Поступила 07.12.2016

УДК 543.544.45

**С. В. Черепица¹, С. Н. Сытова¹, А. Л. Корбан¹,
Н. И. Заяц², О. В. Стасевич², С. С. Ветохин²**

¹Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета

²Белорусский государственный технологический университет

**ОЦЕНКА МЕТОДИКИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ
В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СМЕСЯХ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЭТАНОЛА
В КАЧЕСТВЕ ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА**

В данной работе была проведена сравнительная оценка правильности новой альтернативной методики количественного определения токсичных летучих компонентов в водно-этанольных смесях по сравнению с действующей методикой, изложенной в регламенте Еврокомиссии EC2870/2000. Экспериментальные исследования были проведены при использовании метода газовой хроматографии в лабораториях Института ядерных проблем Белорусского государственного университета (Республика Беларусь), Университета Ровира и Вирхилий (Испания). Количественный анализ содержания ацетальдегида, этилацетата, метилового, пропилового, изобутилового, изоамилового спиртов в модельных водно-этанольных смесях проводили в соответствии с новой альтернативной методикой, при этом в качестве внутреннего стандарта был использован этанол, присутствующий в смеси. Результаты сравнивали с результатами экспериментальных данных, полученных в соответствии с действующей методикой. Обработку результатов осуществляли согласно требованиям ИСО 5725. В результате было выявлено, что точность предлагаемой методики не уступает по показателям правильности действующей методике, поэтому она может быть применима для количественного определения летучих токсичных компонентов в водно-этанольных смесях.

Ключевые слова: водно-этанольные смеси, этанол, пентан-1-ол, октан-2-ол, газовая хроматография, правильность, смещение, метод внутреннего стандарта, ацетальдегид, этилацетат, метанол, пропан-1-ол, изобутиловый спирт, изоамиловый спирт.

**S. V. Charapitsa¹, S. N. Sytova¹, A. L. Korban¹,
N. I. Zajats², O. V. Stasevich², S. S. Vetokhin²**

¹Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University

²Belarusian State Technological University

**THE ESTIMATION OF THE METHOD OF GAS CHROMATOGRAPHY
DETERMINATION OF TOXIC COMPONENTS IN WATER-ETHANOL
MIXTURES BY WITH ETHANOL AS INTERNAL STANDARD**

The accuracy estimation of a new method of qualitative determination of toxic volatile components in water-ethanol mixtures in comparison with the valid method in accordance with the Commission Regulation EC2 870/2000 has been carried out in this work. The experimental researches have been done at the laboratories of Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University (Republic of Belarus) and University Rovira and Virgili (Spain) by gas chromatography. The qualitative amounts of acetaldehyde, ethyl acetate, methanol, propan-1-ol, isobutyl alcohol, isoamyl alcohol in model water-ethanol mixtures have been estimated by the new alternative method using the presenting in the mixture ethanol as internal standard. The results have been compared with the results, which had been received in accordance with the valid method. The calculations have been done in accordance with the standard ISO 5725. As a result it has been found out that the accuracy of the new alternative method is equal to accuracy of the valid method. Consequently, this method could be used for finding out the qualitative amounts of toxic volatile components in water-ethanol mixtures.

Key words: water-ethanol mixture, ethanol, pentan-1-ol, octan-2-ol, gas chromatography, accuracy, bias, internal standard, acetaldehyde, ethyl acetate, methanol, propan-1-ol, isobutyl alcohol, isoamyl alcohol.

Введение. Как известно, содержание токсичных летучих компонентов в спиртосодержащей продукции строго контролируется и не

должно превышать нормируемых значений. В соответствии с регламентом Еврокомиссии EC2870/2000 [1], официальными методами

Международной ассоциации аналитических сообществ AOAC (Association of Official Analytical Chemists), Международной организации виноделов OIV (International Organisation of Vine and Wine), определение токсичных микропримесей в водно-этанольной алкогольной продукции осуществляется газохроматографическим методом. Расчет количественного содержания исследуемых компонентов осуществляют методом внутреннего стандарта (ВС), которым чаще всего служит пентанол-1. Представление измеренных концентраций исследуемых токсичных компонентов осуществляют в миллиграммах на литр безводного этанола (Absolute Alcohol – АА) (мг/лАА), а значит, необходимо выполнение дополнительной процедуры измерения объемного содержания этанола в испытуемом образце, что увеличивает продолжительность проводимых испытаний.

Для увеличения скорости проведения испытаний, снижения затрат на приобретение внутреннего стандарта пентанола-1 была предложена альтернативная методика определения количественного содержания микропримесей при использовании уже присутствующего в водно-этанольной смеси этанола в качестве внутреннего стандарта.

Основная часть. Целью данной работы является оценка правильности альтернативной методики количественного определения токсичных микропримесей в водно-этанольных смесях газохроматографическим методом при использовании этанола в качестве внутреннего стандарта по отношению к стандартной методике, предписанной регламентом [1].

Экспериментальные исследования проводились в лабораториях Института ядерных проблем Белорусского государственного университета (Республика Беларусь), Университета Ровира и Вирхилий (Испания) и были организованы в соответствии с требованиями, установленными регламентом Еврокомиссии ЕС 2 870/2000 [1]. В каждой лаборатории объектом исследования являлись три модельные водно-этанольные смеси, приготовленные весовым методом, содержащие ацетальдегид (1), этилацетат (2), метиловый (3), пропиловый (4), изобутиловый (5), изоамиловый (6) спирты в известных концентрациях [1], соответствующих диапазону действия методик. Для приготовления модельных смесей использовались стандартные вещества, приобретенные у компаний Sigma-Aldrich, Fluka (Берлин, Германия). Также был приготовлен стандартный раствор «С» с известным содержанием определяемых примесей для расчета калибровочного коэффициента

RFF. Экспериментальные исследования проводились в условиях повторяемости.

В ходе анализа в лаборатории Университета Ровира и Вирхилий (УРВ) использовали хроматограф газовый Agilent 6890 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД), устройством автоматического ввода жидких проб (Autosampler 76983, Agilent Technologies, США) и колонкой MetaWax (60 м × 0,25 мм × 0,5 мкм) (Текно Крома, Испания). Подвижной фазой служил гелий. Параметры хроматографирования были следующими: температура испарителя – 250°C; температура детектора – 260°C; скорость потока – 0,5 мл/мин до 28 мин, 1,1 мл/мин после. Температурный режим колонки: температура 40°C в течение 5 мин, 40–100°C при скорости изменения температуры 7°C/мин в течение 15 мин, 100–140°C при скорости изменения температуры 3°C/мин в течение 4 мин, 140–200°C при скорости изменения температуры 2°C/мин в течение 4 мин. В качестве внутреннего стандарта вводили октан-2-ол. Идентификацию пиков осуществляли по времени удерживания, которое совпадало со временем удерживания стандартного соединения. Компоненты смеси выходили в следующей последовательности с временами удерживания: ацетальдегид (10,42 мин), этилацетат (13,77 мин), метанол (15,31 мин), этанол (16,77 мин), пропан-1-ол (19,55 мин), изобутиловый спирт (21,20 мин), 2-метилбутан-1-ол (26,97 мин), изоамиловый спирт (27,35 мин), гексан-1-ол (33,68 мин), этиллактат (34,14 мин), октан-2-ол (36,10), уксусная кислота (40,80 мин), 2-фенилэтан-1-ол (62,29 мин).

Анализ образцов в лаборатории Института ядерных проблем Белорусского государственного университета (ИЯП БГУ) выполнялся на газовом хроматографе «Кристалл-5000», оснащенном ПИД. В проведенных экспериментах была использована капиллярная колонка Rtx-Wax (60 м × 0,53 мм × 1 мкм). Температурная программа термостата колонки: начальная изотерма при +75°C (9 мин), линейное повышение температуры со скоростью 7°C/мин до +155°C с конечной изотермой при +155°C (2,6 мин). В качестве газа-носителя служил азот, скорость потока составляла 2,44 мл/мин. Температура инжектора была +160°C, температура детектора +200°C. Ввод исследуемого образца в инжектор осуществлялся как вручную, так и с помощью автоматического дозатора жидких проб ДАЖ-2М. В качестве внутреннего стандарта вводили пентан-1-ол. Компоненты смеси выходили в следующей последовательности с временами удерживания: ацетальдегид (5,82 мин), метилацетат (6,79 мин),

этилацетат (7,56 мин), метанол (7,70 мин), пропан-2-ол (8,14 мин), этанол (8,32), бутан-2-ол (10,74 мин), пропан-1-ол (11,29 мин), изобутиловый спирт (13,2 мин), бутан-1-ол (15,34 мин), изоамиловый спирт (17,88 мин), пентан-1-ол (19,61 мин).

Значения концентраций микропримесей в анализируемой модельной смеси рассчитывались в соответствии с действующей методикой, изложенной в регламенте Еврокомиссии ЕС2870/2000 по формулам (1)–(3):

$$C_i^{AA} = C_i \cdot \rho \cdot 100\% / K, \quad (1)$$

где C_i^{AA} – концентрация i -го компонента, мг/лАА; C_i – концентрация i -го компонента, мг/кг; ρ – плотность модельной смеси, кг/л; K – объемное содержание безводного этанола в модельной смеси, % об.

$$C_i = RRF \cdot C_{в.с} \cdot A_i / A_{в.с}, \quad (2)$$

где RRF – калибровочный коэффициент; $C_{в.с}$ – концентрация внутреннего стандарта в модельной смеси, мг/кг; A_i – площадь пика i -го компонента; $A_{в.с}$ – площадь пика внутреннего стандарта.

$$RRF = A_{в.с}^C \cdot C_i^C / A_i^C \cdot C_{в.с}^C, \quad (3)$$

где $A_{в.с}^C$ – площадь пика внутреннего стандарта в стандартном растворе «С»; C_i^C – концентрация i -го компонента в стандартном растворе «С», мг/кг; A_i^C – площадь пика i -го компонента в стандартном растворе «С»; $C_{в.с}^C$ – концентрация внутреннего стандарта в стандартном растворе «С», мг/кг.

Расчет по предлагаемому альтернативному методу производили в соответствии с формулами (4)–(6):

$$RRF_{эт} = A_{в.с}^C \cdot C_i^C / A_i^C \cdot C_{в.с}^C, \quad (4)$$

где $RRF_{эт}$ – калибровочный коэффициент, рассчитанный по альтернативному методу; $A_{в.с}^C$ – площадь пика внутреннего стандарта этанола в стандартном растворе «С»; C_i^C – концентрация i -го компонента в стандартном растворе «С», мг/лАА; A_i^C – площадь пика i -го компонента в стандартном растворе «С»; $C_{в.с}^C$ – концентрация внутреннего стандарта этанола в стандартном растворе «С», мг/лАА.

$$C_{в.с}^C \cdot эт = m_{эт} / V_{эт}^{AA} = \rho_{эт} \cdot V_{эт}^{AA} / V_{эт}^{AA} = \rho_{эт}, \quad (5)$$

где $m_{эт}$ – масса этанола в стандартном растворе «С», мг; $V_{эт}^{AA}$ – объем безводного этанола, л; $\rho_{эт}$ – плотность этанола при данной температуре, кг/л.

Формула (5) отражает основную концепцию альтернативного способа расчета концентраций примесей при использовании уже содержащегося в смеси этанола в качестве внутреннего стандарта. Как видно из формулы (5), концентрация внутреннего стандарта этанола, выраженная в миллиграммах на литр безводного этанола (м/лАА), всегда будет равна плотности этанола при данной температуре. Исходя из вышесказанного, расчет определяемого компонента осуществлялся по формуле

$$C_i^{AA} = RRF_{эт} \cdot C_{в.с} \cdot A_i / A_{в.с} \cdot эт = RRF_{эт} \cdot \rho_{эт} \cdot A_i / A_{в.с} \cdot эт, \quad (6)$$

где $RRF_{эт}$ – калибровочный коэффициент, рассчитанный по альтернативному методу; $C_{в.с}$ – концентрация внутреннего стандарта этанола в модельной смеси, мг/л АА; A_i – площадь пика i -го компонента; $A_{в.с} \cdot эт$ – площадь пика внутреннего стандарта этанола; $\rho_{эт}$ – плотность этанола при данной температуре, кг/л.

По результатам параллельных измерений концентраций токсичных микропримесей было рассчитано среднее значение и дана оценка правильности – смещение по следующей формуле:

$$\Delta_i = \bar{C}_i - \mu_i^{abc}, \quad (7)$$

где \bar{C}_i – среднее значение концентрации i -й токсичной микропримеси; μ_i^{abc} – приписанное значение концентрации i -й токсичной микропримеси. Или в процентах:

$$\mu_i = \frac{\Delta_i}{\mu_i^{abc}} \cdot 100\%. \quad (8)$$

Смещение оценивает правильность метода. Оно связано с систематической ошибкой и является составляющей точности измерений.

С целью сравнительной оценки правильности альтернативного и стандартного [1] методов рассчитывали разность смещений, полученных в лабораториях по двум методам $\hat{\Delta}$.

Для всех образцов были получены примерно одинаковые результаты. Для одного из них с наибольшим значением разности смещений они представлены в табл. 1.

Как видно из представленных результатов, наибольшее смещение в двух лабораториях по сравниваемым методам получено при определении ацетальдегида, что связано с его нестабильностью.

Таблица 1

Результаты оценки смещения

Лаборатория	Компонент	Альтернативный метод			Стандартный метод			$\hat{\Delta}, \%$
		μ , мг/лАА	\bar{C}_i , мг/лАА	$\Delta_{\text{альт}}, \%$	μ , мг/кг	\bar{C}_i , мг/кг	$\Delta_{\text{ст}}, \%$	
ИЯП БГУ	1	595,5	668,0	12,2	250,6	276,9	10,5	1,7
	2	527,5	684,6	9,1	264,0	283,9	7,5	1,6
	3	606,1	613,4	1,2	255,0	254,3	0,3	0,9
	4	565,1	575,1	1,8	237,8	238,4	0,3	1,5
	5	548,3	578,4	5,5	230,7	239,8	3,9	1,6
	6	560,1	582,4	4,0	235,8	241,5	2,5	1,5
УРВ	1	593,8	545,3	8,2	237,5	219,6	7,5	0,7
	2	817,0	786,0	3,8	326,8	316,5	3,2	0,6
	3	489,3	460,7	5,8	195,7	185,5	5,2	0,6
	4	173,4	169,3	2,4	69,4	68,2	1,7	0,7
	5	351,5	336,0	4,4	140,6	135,3	3,8	0,6
	6	878,8	835,9	4,9	351,5	336,6	4,2	0,7

Для оценки значимости расхождения результатов смещения, полученных по альтернативному и стандартному методам, использовали критерий Стьюдента:

$$t = |\Delta_{\text{ст}} - \Delta_{\text{альт}}| / \sqrt{S_{\text{ст}}^2/n + S_{\text{альт}}^2/n}, \quad (9)$$

где $\Delta_{\text{ст}}$ – смещение стандартного метода, %; $\Delta_{\text{альт}}$ – смещение альтернативного метода, %; $S_{\text{ст}}$ – среднее квадратическое отклонение двух параллельных измерений стандартного метода, %; $S_{\text{альт}}$ – среднее квадратическое отклонение двух параллельных измерений альтернативного метода, %; n – количество параллельных измерений ($n = 2$).

Среднее квадратическое отклонение двух параллельных измерений рассчитывали по формуле

$$S = |C_{i1} - C_{i2}| / \sqrt{2}, \quad (10)$$

где C_{i1} – концентрация i -го компонента в модельной смеси при первом измерении, мг/л АА, (мг/кг); C_{i2} – концентрация i -го компонента в модельной смеси при втором измерении, мг/л АА или мг/кг. Результаты расчетов среднего квадратического отклонения двух параллельных измерений, полученных в ИЯП БГУ, критерия Стьюдента для образца 2 представлены в табл. 2. Аналогичные результаты были получены и по другим образцам.

Как видно, расчетное значение критерия Стьюдента меньше табличного, который со-

ставляет 3,18 при количестве результатов измерений 4 и доверительной вероятности 0,95, что свидетельствует о незначимости отклонений оценок смещения, полученных по альтернативной и стандартной методикам.

Таблица 2

Значения средних квадратических отклонений параллельных измерений и рассчитанный коэффициент Стьюдента

Компонент	$S_{\text{альт}}, \%$	$S_{\text{ст}}, \%$	t
1	0,3	1,4	1,68
2	0,1	1,3	1,74
3	1,0	0,4	1,12
4	0,8	0,6	2,11
5	1,3	0,2	1,74
6	1,3	0,07	1,60

Заключение. Результаты проведенных испытаний показывают, что по показателю правильности предложенный альтернативный метод определения токсичных микропримесей, основанный на использовании этанола в качестве внутреннего стандарта, не уступает стандартному, описанному в регламенте [1]. При этом он более прост в осуществлении и менее затратен.

Предлагаемый метод может быть применим для количественного определения летучих токсичных компонентов в водно-этанольных смесях.

Литература

1. Commission Regulation (EC) No 2870/2000 of 19 December 2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks // Official Journal of the European Communities. 2000, no. 2870. 27 p.

References

1. Commission Regulation (EC) No 2870/2000 of 19 December 2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks. Official Journal of the European Communities, 2000, no. 2870. 27 p.

Информация об авторах

Черепица Сергей Вячеславович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник. Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета (220030, г. Минск, ул. Бобруйская, 11, Республика Беларусь). E-mail: chere@inp.bsu.by

Сытова Светлана Николаевна – кандидат физико-математических наук, заведующая лабораторией аналитических исследований. Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета (220030, г. Минск, ул. Бобруйская, 11, Республика Беларусь). E-mail: sytova@inp.bsu.by

Корбан Антон Леонидович – студент 4-го курса химического факультета. Белорусский государственный университет (220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 4, Республика Беларусь). E-mail: korban@inp.bsu.by

Зяец Наталия Ивановна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zayatsni@belstu.by

Стасевич Ольга Викторовна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: stasevich@belstu.by

Ветохин Сергей Сергеевич – кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: serega49@mail.ru

Information about the authors

Charapitsa Siarhei Vyacheslavovich – PhD (Physics and Mathematics), Leading Researcher. Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University (4, Leningradskaya str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chere@inp.bsu.by

Sytova Svetlana Nikolaevna – PhD (Physics and Mathematics), Head of the laboratory. Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University (4, Leningradskaya str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sytova@inp.bsu.by

Korban Anton Leonidovich – student of 4th course chemical Faculty. Belarusian State University (4, Leningradskaya str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: korban@inp.bsu.by

Zayats Natalia Ivanovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zayatsni@belstu.by

Stasevich Ol'ga Victorovna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: stasevich@belstu.by

Vetokhin Siarhei Sergeevich – PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, Head of the Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: serega49@mail.ru

Поступила 15.11.2016

УДК 542.91-035.848

М. В. Андрухова, В. Л. Флейшер

Белорусский государственный технологический университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ РАСТВОРОВ
ПОЛИАМИДНОЙ СМОЛЫ НА ОСНОВЕ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ
И ДИЭТИЛЕНТРИАМИНА, МОДИФИЦИРОВАННОЙ
АМИНОАМИДАМИ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ КАНИФОЛИ**

Методом равновесной поликонденсации в расплаве синтезирована полиамидная смола на основе янтарной кислоты и диэтиленetriамина, модифицированная аминоконидами смоляных кислот талловой канифоли. Изучена кинетика двухстадийного процесса получения полиамидной смолы путем определения кислотного числа проб, отбираемых через каждый час. Синтезированная полиамидная смола представляет собой твердое вещество светло-коричневого цвета с кислотным числом 26,8 мг КОН/г и температурой размягчения 81,0°C. Полученный продукт перспективен как упрочняющий и гидрофобизирующий агент в технологии бумаги и картона, что обусловлено наличием в структуре смолы азотсодержащих групп и свободных смоляных кислот.

Спектрофотометрическим методом изучена устойчивость водных растворов полиамидной смолы с концентрацией 0,1%, 1,0%, 5,0% во времени при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. Установлено, что водные растворы синтезированной полиамидной смолы обладают временной устойчивостью.

Ключевые слова: полиамидная смола, дикарбоновая кислота, диэтиленetriамин, талловая канифоль, поликонденсация, оптическая плотность, устойчивость.

M. V. Andrukova, V. L. Fleisher

Belarusian State Technological University

**THE STUDY OF SOLUTIONS STABILITY OF POLYAMIDE RESIN
BASED ON SUCCINIC ACID AND DIETHYLENETRIAMINE MODIFIED
ROSIN RESIN ACIDS AMINOAMIDES**

Polyamide resin based on succinic acid and diethylenetriaminemodified rosin resin acids aminoamides was synthesized by equilibrium polycondensation in the melt. The two-stage process kinetics of polyamide resin producing was studied by determining of the samples acid number every hour. The synthesized polyamide resin is a solid light brown color substance with acid number of 26.8 mg KOH/g and softening point of 81.0°C. The obtained product is promising as a reinforcement and hydrophobing agent in paper and cardboard technology, due to the presence of nitrogen groups and free resin acids in the resin structure.

Stability of aqueous polyamide resin solutions with concentrations 0.1%, 1.0%, 5.0% in time at a temperature $20 \pm 2^\circ\text{C}$ was studied by spectrophotometrical method. It was found that aqueous solutions of synthesized polyamide resin have the temporal stability.

Key words: polyamide resin, a dicarboxylic acid, diethylenetriamine, tall oil rosin, polycondensation, optical density, stability.

Введение. Для придания бумаге (картону) необходимой степени гидрофобности (водостойкости) применяют проклеивающие вещества, которые, в свою очередь, несколько снижают прочность бумаги (картона). С целью повышения механической прочности бумаги (картона) в сухом и влажном состояниях используют связующие материалы, которые имеют сродство к целлюлозному волокну и повышают прочность бумаги (картона). Не обладая гидрофобными свойствами, они не могут заменить гидрофобизирующие вещества при проклейке бумаги (картона) с целью получения необходимой водостойкости. Однако их совместное применение значительно улучшает проклейку бумаги (картона) [1].

Проведенные нами исследования [2] показали, что продукты поликонденсации адипиновой кислоты с диэтиленetriамином и смоляными кислотами канифоли проявляют гидрофобные свойства за счет присутствия в их структуре смоляных кислот. Упрочняющее действие обусловлено наличием в их структуре азотсодержащих групп, которые способствуют образованию дополнительных межволоконных связей. Поэтому получение продуктов на основе дикарбоновых кислот, полиэтиленполиаминов и смоляных кислот канифоли представляет научный и практический интерес.

Основная часть. Целью данной работы являлось получение полиамидной смолы на основе дикарбоновой кислоты и полиэтилен-

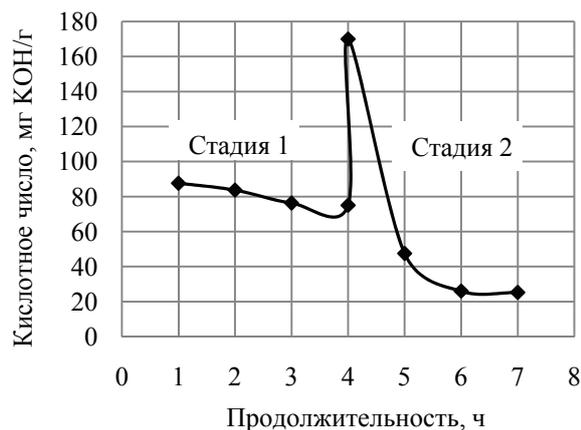


Рис. 2. Зависимость КЧ реакционной массы от продолжительности процесса

Спектрофотометрическим методом изучили устойчивость водных растворов полиамидной смолы с концентрацией C , равной 0,1%, 1,0%, 5,0%, во времени при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ [4]. Оптическую плотность D измеряли на спектрофотометре РВ 2201А при длине волны $\lambda = 365$ нм (максимум поглощения).

На основании полученных данных, представленных в таблице, можно сделать вывод о временной стабильности растворов синтезированной полиамидной смолы, т. к. с течением времени наблюдается коагуляция свободных смоляных кислот и их седиментация, что, в свою очередь, предопределяет способ использования раствора полиамидной смолы в техно-

логии бумаги и картона, который заключается в применении раствора полиамидной смолы непосредственно после его приготовления.

Оптическая плотность водных растворов полиамидной смолы

C, %	Оптическая плотность D с течением времени t , ч				
	0	24	168	720	2184
0,1	0,103	0,089	0,076	0,077	0,108 (опалесценция)
1,0	1,118	0,974	0,791	0,793 (опалесценция)	Осадок
5,0	4,380	4,375	4,392 (мутность)	Осадок	Осадок

Заключение. В данной работе методом равновесной поликонденсации в расплаве синтезирована полиамидная смола на основе ДЭТА и ЯК, модифицированная аминокислотами смоляных кислот талловой канифоли, которая представляет собой твердое вещество светлорыжевато-коричневого цвета с КЧ 26,8 мг КОН/г и температурой размягчения $81,0^\circ\text{C}$.

Установлено, что водные растворы синтезированного продукта с концентрацией (0,1–5,0)% представляют собой седиментационно неустойчивые системы, что обусловлено наличием в составе продукта свободных смоляных кислот.

Литература

1. Иванов С. Н. Технология бумаги. М.: Лесная промышленность, 1970. 696 с.
2. Особенности применения в технологии бумаги продуктов поликонденсации адипиновой кислоты с диэтилентриамином и смоляными кислотами / С. А. Гордейко [и др.] // Труды БГТУ. 2014. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 130–133.
3. Синтез новых полимеров на основе амидов смоляных кислот для упрочнения макулатурных видов бумаги / В. Л. Флейшер [и др.] // Труды БГТУ. 2014. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 134–136.
4. Шишонков М. В. Высокомолекулярные соединения: учеб. пособие. Минск: Выш. шк., 2012. 535 с.

References

1. Ivanov S. N. *Tekhnologiya bumagi* [Technology of paper]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1970. 696 p.
2. Gordeyko S. A., Chernaya N. V., Zholnerovich N. V., Fleysher V. L., Makarova D. S. The application features of the products obtained by polycondensation of adipic acid with diethylenetriamine and resin acids in paper technology. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 130–133 (In Russian).
3. Fleysher V. L., Chernaya N. V., Makarova D. S., Gordeyko S. A., Germas A. V. New polymers synthesis based on resin acids amides for waste paper hardening. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 134–136 (In Russian).
4. Shishonok M. V. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya: uchebnoye posobiye* [Macromolecular compounds: tutorial]. Minsk, Vysheyschaya shkola Publ., 2012. 535 p.

Информация об авторах

Андриюхова Марина Валерьевна – аспирант кафедры биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: m_and_arina@mail.ru

Флейшер Вячеслав Леонидович – кандидат технических наук, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v_fleisher@list.ru

Information about the authors

Andrukhnova Marina Valerievna – graduate student, the Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m_and_arina@mail.ru

Fleisher Vyacheslav Leonidovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_fleisher@list.ru

Поступила 22.11.2016

УДК 536.24

А. Б. Сухоцкий, Г. С. Сидорик
Белорусский государственный технологический университет

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ СВОБОДНОЙ КОНВЕКЦИИ В ОДНОРЯДНОМ ОРЕБРЕННОМ ПУЧКЕ В АППАРАТАХ ВОЗДУШНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

Проанализированы исследования в области свободной конвекции теплообменных пучков аппаратов воздушного охлаждения. Для повышения энергоэффективности работы аппаратов воздушного охлаждения предложено применение интенсифицирующего устройства – вытяжной шахты, что позволяет увеличить коэффициент теплоотдачи и улучшить аэродинамику пучка. Проведены исследования свободноконвективного теплообмена на разработанном экспериментальном стенде для одиночной оребренной трубы с геометрическими параметрами $d \times d_0 \times h \times s \times \Delta \times l = 56 \times 26 \times 15 \times 2,5 \times 0,5 \times 330$ мм, а также для горизонтального однорядного пучка, состоящего из шести биметаллических ребристых труб. Исследовано влияние применения вытяжной шахты на теплообмен однорядного пучка. Построены экспериментальные зависимости чисел Нуссельта от чисел Рейля для одиночной трубы, однорядного пучка и однорядного пучка с вытяжной шахтой. Предложена методика расчета лучистой и конвективной составляющей теплоотдачи для однорядного пучка. Сделаны выводы о том, что теплоотдача у горизонтального пучка выше, чем у одиночной трубы, что связано с изменением гидродинамического потока обтекания трубы и увеличением скорости проходящего через трубу воздуха; также за счет естественной тяги, создаваемой вытяжной шахтой, увеличивается скорость потока воздуха, что приводит к его турбулизации и увеличению коэффициента теплоотдачи. Следовательно, вытяжная шахта создает на поверхностях оребрения вынужденную конвекцию, которая усиливает эффект от свободной конвекции, что приводит к возникновению так называемой смешанной конвекции.

Ключевые слова: аппарат воздушного охлаждения, конвективный теплообмен, свободная конвекция, calorиметрическая труба, трубчатый электронагреватель, число Нуссельта, число Рейля, коэффициент теплоотдачи, торцевые тепловые потери.

A. B. Sukhotskii, G. S. Sidorik
Belarusian State Technological University

INTENSIFICATION OF FREE CONVECTION IN A SINGLE ROW FINNED BUNCH IN AIR COOLER HEAT EXCHANGERS

There were performed It analyzes the research in the field of free convection heat exchange bunches air coolers of air coolers. To improve the energy efficiency of the air cooling apparatus provides the use of an intensifying device – exhaust shaft, thus increasing the heat transfer coefficient and improve the aerodynamics of the bunch. Researches free convection heat transfer on the developed experimental stand for a single finned tube with the geometric parameters $d \times d_0 \times h \times s \times \Delta \times l = 56 \times 26 \times 15 \times 2,5 \times 0,5 \times 330$ mm, as well as the single row of horizontal bunch consisting of six ribbed bimetallic tubes. The effect of the application to extract mine-row bunch. Built according to the experimental Nusselt numbers of Rayleigh numbers for a single tube, the bunch-row and single row bunch with exhaust shaft. The method of calculation of radiant and convective heat transfer component for single-row bunch. It is concluded that the heat transfer from a horizontal bunch is higher than that of a single tube, which is connected with the change of hydrodynamic flow pipe flow and an increase in speed of air flowing through the pipe; also by natural draft created by exhaust shaft, the air flow rate increases, which leads to turbulence and increase its heat transfer coefficient. Consequently, exhaust shaft to create forced convection fin surfaces, which enhances the effect of free convection, leading to a so-called mixed convection.

Key words: air cooler heat exchangers, convective heat transfer, free convection, calorimetric-parameter-pipe, tubular electric heater, Nusselt number, Rayleigh number, heat transfer coefficient, the end heat losses.

Введение. Аппараты воздушного охлаждения (АВО) применяются в широком спектре отраслей промышленности, включая нефтеперерабатывающие заводы, металлургические

заводы, нефтегазопереработку, компрессорные станции с трубопроводами, системы охлаждения оборотной воды, крупные установки для кондиционирования и т. д. [1].

Аппараты воздушного охлаждения работают с использованием широкодоступного типа теплоносителя – воздуха, что обуславливает их востребованность и перспективность применения в будущем. В общем случае конструкция любого аппарата воздушного охлаждения состоит из двух основных частей: поверхности охлаждения – многорядного пучка из биметаллических ребристых труб, образующего теплообменную секцию, а также системы подачи наружного воздуха – вынужденной (вентилятором) или естественной конвекцией [1]. Внутри биметаллических ребристых труб движется охлаждаемый теплоноситель. Нагретый воздух, прошедший через теплообменную секцию аппарата, выбрасывается в окружающую среду. Интенсивность теплообмена определяется, прежде всего, режимом подачи воздуха. Существует большое число различных исследований АВО, работающих в режиме вынужденной конвекции [2–4]. К сожалению, в энергетике на протяжении долгого времени исследования в области свободноконвективного теплообмена считались неактуальными. Поэтому исследования АВО, работающих в режиме естественной конвекции, ограничены, а данных и обобщающих уравнений для пучков оребренных труб в научно-технической литературе представлено незначительно [3, 4].

Основная часть. В работе [5] были установлены экспериментальные зависимости числа Нуссельта от числа Грасгофа, а также даны расчетные формулы для подсчета коэффициента теплоотдачи свободной конвекцией к воздуху от горизонтального ряда, шахматного и коридорного пучка труб. Для однорядного трубного пучка с параметрами: диаметр труб $d = 28$ мм, относительный шаг разбивки труб в пучке $\sigma_1 = 1,082–4,330$, температура поверхности наиболее нагретой трубы $t = 25–240^\circ\text{C}$. Для шахматного пучка: диаметр труб $d = 19$ мм, число горизонтальных рядов $z = 2–7$, относительный горизонтальный шаг рядов труб $\sigma_1 = 1,05–3,50$, относительный вертикальный шаг рядов труб $\sigma_2 = 1,5–3,5$, температура поверхности наиболее нагретой трубы $t = 60–220^\circ\text{C}$, число труб в горизонтальном ряду $n = 5$. Для коридорного пучка – диаметр труб $d = 6–19$ мм, относительный горизонтальный шаг рядов труб $\sigma_1 = 2–4,5$, относительный вертикальный шаг рядов труб $\sigma_2 = 1,5–4,5$, число труб в горизонтальном ряду $n = 2–7$.

Методика расчета и проектирования аппаратов воздушного охлаждения с шахматными оребренными пучками следующих параметров: $d \times d_0 \times h \times s \times \Delta \times l = 55,6 \times 26,5 \times 14,55 \times 2,91 \times 0,75 \times 300$ мм, $\phi = 16,8$ и $d \times d_0 \times h \times s \times \Delta \times l = 56,9 \times 26,36 \times 15,27 \times 2,44 \times 0,55 \times 400$ мм, $\phi = 21$ изучена и усовершенствована в источнике [6]. Были выполнены исследования закономерности

совокупного влияния величины шагов равно-сторонней компоновки труб, числа рядов и номера ряда на порядную и среднюю теплоотдачу пучка. Уточнена методика расчета теплового потока излучения оребренных труб и пучков, базирующаяся на экспериментальном способе определения эффективной степени черноты одиночной трубы.

Главным недостатком аппаратов воздушного охлаждения, работающих в режиме естественной конвекции, являются невысокие значения коэффициентов теплопередачи, что свойственно для всех газожидкостных теплообменников. Это предопределено плохими теплофизическими свойствами воздуха как охлаждающего теплоносителя. Однако для повышения энергоэффективности аппаратов возможно применение различных интенсифицирующих устройств [7–10], что позволяет увеличить коэффициент теплоотдачи и улучшить аэродинамику пучка. Также к таким устройствам относится вытяжная шахта, устанавливаемая над теплообменным пучком аппарата (рис. 1). В данном случае при неработающем вентиляторе 4 восходящее движение воздуха через теплообменный пучок l обусловлено не только естественной конвекцией в теплообменной секцией, но и подъемно-вытяжными силами, возникающими в вытяжной шахте 6. Таким образом, возникает смешанная конвекция потока воздуха, при которой влияние естественной и вынужденной конвекции на теплоотдачу сопоставимо.

Теплообмен при смешанном движении воздуха рассмотрен в работе [11] для модели воздушного конденсатора со следующими параметрами: число труб $n_{\text{тр}} = 20$, число поперечных рядов $z = 4$, диаметр труб 25×2 мм, поперечный шаг разбивки труб в пучке $S_1 = 0,059$ м, продольный шаг разбивки труб в пучке $S_2 = 0,051$ м, коэффициент оребрения $\phi = 23,19$, высота вытяжной шахты $0,485–1,085$ м. Полученный в результате исследований коэффициент теплоотдачи при естественной циркуляции воздуха в ребристых пучках возрастает в среднем с $1,5$ до 3 Вт/(м²·К) при увеличении высоты вытяжной шахты с $0,485$ до $1,085$ м. Также для оценки роли естественной циркуляции в воздухоохлаждаемых ребристых трубных пучках получено безразмерное уравнение для расчета среднего значения коэффициента теплоотдачи.

На разработанном экспериментальном стенде [12] проведены исследования для одиночной оребренной трубы со следующими геометрическими параметрами $d \times d_0 \times h \times s \times \Delta \times l = 56 \times 26 \times 15 \times 2,5 \times 0,5 \times 300$ мм. Исследован также горизонтальный однорядный пучок, состоящий из шести вышеуказанных труб, расположенных с шагом $S_1 = 58$ мм.

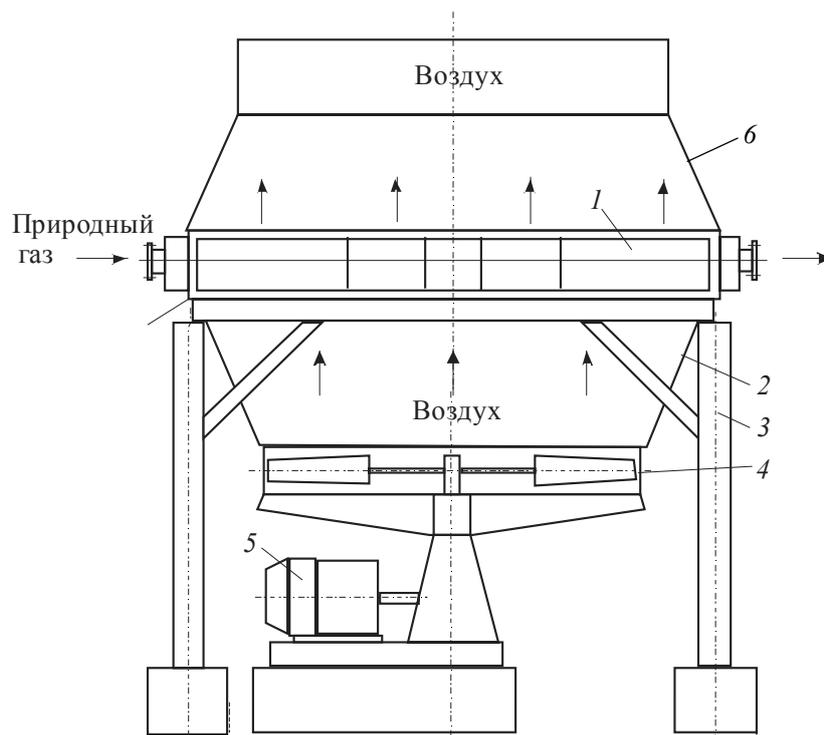


Рис. 1. Схема аппарата воздушного охлаждения с вытяжной шахтой:

1 – теплообменная секция; 2 – диффузор; 3 – опора; 4 – вентилятор; 5 – двигатель; 6 – вытяжная шахта

Средний конвективный коэффициент теплоотдачи [12] рассчитывался по формуле, Вт/(м²·К):

$$\alpha_k = \frac{Q_k}{F \cdot (t_{ст} - t_0)}, \quad (1)$$

где F – площадь теплоотдающей оребренной поверхности трубы, м²; $t_{ст}$ – средняя температура поверхности стенки у основания ребер трубы (среднеарифметическая температура по показаниям термопар), °С.

Тепловой поток, отведенный конвекцией от трубы к окружающему воздуху, рассчитывался из уравнения

$$Q_k = W - Q_{л} - Q_{п}, \quad (2)$$

где W – электрическая мощность, подводимая к калориметру, Вт; $Q_{л}$ – тепловой поток, отведенный излучением от трубы к воздуху, Вт; $Q_{п}$ – тепловые потери через торцы труб и токопроводы, Вт.

Тепловые потери через торцевые участки оребренной трубы вычислялись на основании предварительно проведенных опытов [13] по следующей формуле

$$Q_{пот} = 0,413 + 0,0866 \cdot W + 1,411 \cdot 10^{-4} \cdot W^2. \quad (3)$$

При расчете теплового потока, отводимого от калориметрической ребристой трубы при работе в режиме свободной конвекции, важным является вопрос учета лучистой составляющей.

Результирующий тепловой поток излучения между калориметрической трубкой и камерой, образующими замкнутую систему, определяли по формуле

$$Q_{л} = \varepsilon_{пр} \cdot \varphi_{т-о} \cdot \varphi_{гп-о} \cdot c_0 \cdot F_1 \times \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right], \quad (4)$$

где $\varepsilon_{пр}$ – приведенная степень черноты системы тел; $\varphi_{т-о}$ – средний угловой коэффициент излучения трубы к окружающей среде; $\varphi_{гп-о}$ – средний угловой коэффициент излучения от гладкотрубного пучка к окружающей среде; c_0 – коэффициент излучения абсолютно черного тела; F_1 – площадь поверхности оребренной трубы, м²; T_1 и T_2 – абсолютные температуры соответственно оребренной трубы и окружающего в камере воздуха, К.

Приведенная степень черноты [14] вычислялась по формуле

$$\varepsilon_{пр} = \left[1 + (1/\varepsilon_{эф} - 1)\varphi_{т-о} \right]^{-1}, \quad (5)$$

где $\varepsilon_{эф} = 0,66$ – эффективная степень черноты одиночной оребренной трубы [15].

Средний угловой коэффициент излучения одиночной трубы к окружающей среде:

$$\varphi_{т-о} = \frac{(s - \varphi_{ол-ол}(s - \Delta))d}{(d^2 - d_0^2) / 2 + (s - \Delta)d_0 + \Delta d}, \quad (6)$$

где $\varphi_{ол-ол}$ – угловой коэффициент излучения на себя цилиндрической поверхности диаметром d и длиной $(s - \Delta)$, замыкающей межреберное пространство [16]:

$$\begin{aligned} \varphi_{ол-ол} = & 1 - R + \frac{H}{4} + \frac{2R}{\pi} \arctg\left(\frac{2\sqrt{1-R^2}}{H}\right) + \\ & + \frac{H}{2\pi} \arcsin(1-2R^2) - \frac{\sqrt{H^2+4}}{2\pi} \times \\ & \times \left[\frac{\pi}{2} + \arcsin\left(1 - \frac{2R^2 H^2}{H^2 - 4R^2 + 4}\right) \right], \quad (7) \end{aligned}$$

где $R = d_0 / d$, $H = 2 \cdot (s - \Delta) / d$.

Для расчета среднего углового коэффициента излучения от гладкотрубного пучка к окружающей среде использовалась следующая формула:

$$\begin{aligned} \varphi_{п-о} = & \frac{2\sigma_1}{\pi z} \times \\ & \times \left[1 - \left(\sqrt{1 - \frac{1}{\sigma_1^2}} - \frac{1}{\sigma_1} \arctg \sqrt{\sigma_1^2 - 1} \right)^z \right], \quad (8) \end{aligned}$$

где $\sigma_1 = s_1 / d$ – относительный шаг; z – число рядов труб в пучке.

Результаты эксперимента представлялись в числах подобия Релея и Нуссельта:

$$Ra = \frac{g \cdot \beta \cdot d_0^3 \cdot (t_{ст} - t_0)}{\nu^2} \cdot Pr; \quad (9)$$

$$Nu = \alpha_{к} \cdot \frac{d_0}{\lambda}, \quad (10)$$

где g – ускорение свободного падения, m/c^2 ; β – коэффициент температурного расширения, K^{-1} ; Pr – число Прандтля; ν – коэффициент кинематической вязкости, m^2/c ; λ – коэффициент теплопроводности, $Вт/(К \cdot м)$.

Определяющей температурой для теплофизических свойств воздуха α , λ , ν , β являлась температура окружающего воздуха t_0 . За определяющий размер был принят диаметр трубы по основанию ребер d_0 .

Для интенсификации теплообмена над экспериментальным пучком устанавливалась вытяжная шахта с трапецидальным основанием, переходящим в цилиндрическую трубу диаметром 110 мм, высотой $H_{ш} = 52$ см.

Подаваемая мощность на одну биметаллическую ребристую трубу изменялась в диапазоне 10–250 Вт, температура окружающей среды – 19–26°C.

Результаты экспериментальных исследований представлены на рис. 2 в виде зависимости чисел Нуссельта от чисел Релея для одиночной трубы, горизонтального пучка и горизонтального пучка с вытяжной шахтой.

Из графика на рис. 2, а следует, что теплоотдача у горизонтального пучка выше, чем у одиночной трубы, что связано с изменением гидродинамики потока обтекания трубы и увеличением скорости проходящего через трубу воздуха.

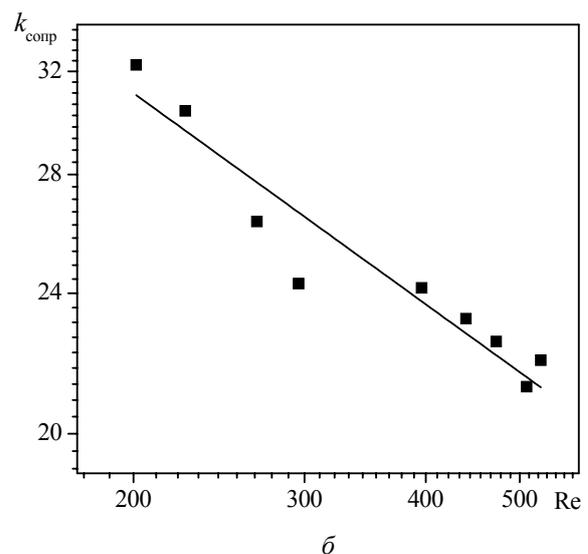
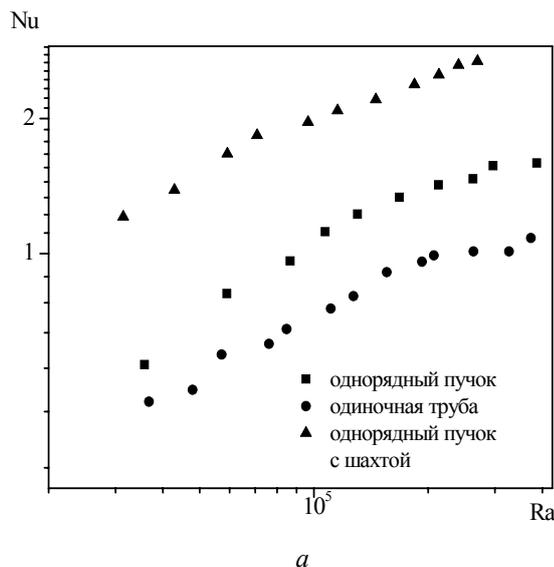


Рис. 2. Экспериментальная зависимость чисел Нуссельта от чисел Релея для ребристой калориметрической трубы, однорядного пучка и однорядного пучка с вытяжной шахтой (а) и коэффициента сопротивления от числа Рейнольдса для однорядного пучка с вытяжной шахтой (б)

Также за счет естественной тяги, создаваемой вытяжной шахтой, повышается скорость потока воздуха, что приводит к его турбулизации и увеличению коэффициента теплоотдачи. Следовательно, вытяжная шахта создает на поверхностях оребрения вынужденную конвекцию, которая усиливает эффект от свободной, что приводит к возникновению смешанной конвекции.

При работе аппарата в режиме смешанной конвекции представляет интерес определение скоростей потока воздуха в пучке, числа Рейнольдса и коэффициента аэродинамического сопротивления пучка.

Из уравнения теплового баланса определялся расход воздуха, проходящего через однорядный пучок:

$$V = \frac{n \cdot (W - Q_{\text{пот}})}{c \cdot (t_{\text{ш}} - t_0)}, \quad (11)$$

где $n = 6$ – число труб в пучке, шт.; $t_{\text{ш}}$ – средняя температура воздуха в шахте, °С.

Скорость воздуха в пучке

$$w_{\text{п}} = \frac{V}{f_2}, \quad (12)$$

где f_2 – площадь сжатого сечения пучка, м², которая рассчитывалась по формуле

$$f_2 = l \cdot n \cdot S_1 \cdot \left[1 - \left(\frac{1}{S_1} \right) \cdot d \right]. \quad (13)$$

Усредненный коэффициент аэродинамического сопротивления пучка и шахты опреде-

лялся из равенства потери напора потока воздуха в пучке и подъемно-вытяжного напора шахты:

$$k_c = \frac{4 \cdot (\rho_0 - \rho_{\text{ш}}) \cdot g \cdot H_{\text{ш}}}{(\rho_0 + \rho_{\text{ш}}) \cdot w_{\text{п}}^2}, \quad (14)$$

где ρ_0 , $\rho_{\text{ш}}$ – плотность воздуха окружающей среды и в шахте соответственно, кг/м³.

Число Рейнольдса определяли по формуле

$$\text{Re} = w_{\text{п}} \cdot \frac{d_0}{\nu}. \quad (15)$$

В результате эксперимента была получена зависимость коэффициента аэродинамического сопротивления пучка и шахты от числа Рейнольдса ($\text{Re} = 200\text{--}500$), которая представлена на рис. 2, б. Как видно, эта зависимость имеет убывающий характер и качественно аппроксимируется уравнением степенного вида

$$k_c = 255 \text{Re}^{-0,395}. \quad (16)$$

Вывод. Вытяжная шахта высотой 52 см, установленная над однорядным теплообменным пучком, позволяет увеличить теплопередачу в 2–2,5 раза.

Разработанный экспериментальный стенд позволяет определять аэродинамическую характеристику теплообменного пучка при малых числах Рейнольдса ($\text{Re} = 200\text{--}500$), которая необходима для проведения теплогидравлических расчетов АВО в режиме естественной и смешанной конвекции.

Литература

1. Кунтыш В. Б., Бессонный А. Н. Примеры расчетов нестандартизированных эффективных теплообменников. СПб.: Недра, 2000. 300 с.
2. Кунтыш В. Б., Самылов А. И. Исследование теплоотдачи однорядных пучков из оребренных труб при совместном действии свободной и вынужденной конвекции воздуха // Изв. вузов. Энергетика. 1999. № 4. С. 59–68.
3. Самородов А. В., Теляев Р. Ф., Кунтыш В. Б. Методика теплового расчета аппарата воздушного охлаждения в режиме свободной конвекции воздуха // Изв. вузов. Проблемы энергетики. 2002. № 1–2. С. 20–30.
4. Кунтыш В. Б., Марьяна З. Г., Топоркова М. А. Исследование облученности оребренных труб аппаратов воздушного охлаждения // Изв. вузов. Энергетика. 1981. № 10. С. 119–122.
5. Основы расчета и проектирования теплообменников воздушного охлаждения: справочник; под общ. ред. В. Б. Кунтыша, А. Н. Бессонного. СПб.: Недра, 1996. 512 с.
6. Теплообменный аппарат типа аппарата воздушного охлаждения газа: пат. 2266488 Рос. Федерация, МПК 7 F28 D 1/02 / Лифанов В. А., Берестов В. А., Шляхов С. Б.; заявители Овчар В. Г., Даниленко В. Г., Лифанов В. А. № 2004108990/06; заявл. 26.03.2004; опубл. 20.12.2005 // Официальный бюллетень / Федеральный институт интеллектуальной собственности. 2004. № 35. С. 51.
7. Аппарат воздушного охлаждения: пат. 9446 Респ. Беларусь, МПК 7 F 24 F 3/00, F 28 D 1/00 / Кунтыш В. Б., Сухоцкий А. Б., Миннигалеев А. Ш., Мулин В. П.; заявитель учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет». № u 20130091; заявл. 31.01.2013; опубл. 30.08.2013 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2013. № 9. С. 70.

8. Аппарат воздушного охлаждения: пат. 2200907 Рос. Федерация, МПК F24F 3/00 / Асадуллин М. З., Аскарлов Р. М., Гольянов А. И., Исмаилов И. Г., Мукминов А. Р., Сатиков И. Ф., Файзуллин С. М., Файзуллин А. С.; заявитель ООО «Баштрансгаз». № us 5835341; заявл. 11.03.2001; опубл. 20.03.2003 // *Официальный бюллетень / Федеральный институт интеллектуальной собственности*. 2003. № 8. С. 87.
9. Короленко Ю. А. Теплоотдача от горизонтального пучка труб к воздуху в условиях свободной конвекции // *Изв. Томского ордена Трудового Красного Знамени политехнического института имени С. М. Кирова*. 1962. № 110. С. 26–33.
10. Кунтыш В. Б., Позднякова А. В., Мелехов В. И. Теплоотдача естественной конвекцией одиночного ряда вертикальных оребренных труб calorиферов лесосушильных камер // *Изв. вузов. Лесной журнал*. 2002. № 2. С. 116–119.
11. Мильман О. О. Экспериментальное исследование теплообмена при естественной циркуляции воздуха в модели воздушного конденсатора с вытяжной шахтой // *Теплоэнергетика*. 2005. № 5. С. 16–19.
12. Сухоцкий А. Б., Сидорик Г. С. Экспериментальный стенд для исследования смешанной конвекции в ребристом пучке // *Интенсификация тепло-массообменных процессов, промышленная безопасность и экология: материалы Четвертой Всероссийской студенческой науч.-техн. конф., г. Казань, 2015 г. Казань, 2015. С. 3–6.*
13. Самородов А. В. Совершенствование методики теплового расчета и проектирования аппаратов воздушного охлаждения с шахматными оребренными пучками: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.14.14. 1999. С. 3–22.
14. Сидорик Г. С. Экспериментальная установка для исследования свободноконвективного теплообмена ребристых труб воздухоохлаждаемых теплообменников. Будущее машиностроения России. Девятая Всероссийская конф. молодых ученых: сб. докл., г. Москва, 2016 г. М., 2016. С. 419–423.
15. Самородов А. В. Рощин С. П., Кунтыш В. Б. Лучистый теплообмен одиночной ребристой трубы с окружающей средой // *Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: сб. науч. тр. 1997. Вып. II. С. 102–113.*
16. Самородов А. В. К расчету теплообмена излучением круглоребристых труб и пучков // *Тр. лесоинженерного факультета Петрозаводского гос. ун-та*. 1999. Вып. 2. С. 135–142.

References

1. Kuntyshev V. B. *Primery raschetov nestandardizirovannykh effektivnykh teploobmennikov* [Examples of substandard heat exchanger's calculations]. St. Petersburg, Nedra Publ., 2000. 300 p.
2. Kuntyshev V. B., Samilov A. I. The study of heat transfer, single beams of ribbed-indigenous pipes under the joint action of free and forced convection air. *Izvestiya vuzov. Energetika* [Proceedings of the higher education institutions. Power engineering], 1999, no. 4, pp. 59–68 (In Russian).
3. Samorodov A. V., Telyaev R. F., Kuntyshev V. B. Methods of thermal calculation apparatus who-stuffy cooling in free air convection. *Izvestiya vuzov. Energetika* [Proceedings of the higher education institutions. Power engineering], 2002, no. 1–2, pp. 20–30 (In Russian).
4. Kuntyshev V. B., Mar'ina Z. G., Toporkova M. A. Research of irradiance finned pipe air cooling heat exchangers. *Izvestiya vuzov. Energetika* [Proceedings of the higher education institutions. Power engineering], 1981, no. 10, pp. 119–122 (In Russian).
5. Kuntyshev V. B., Bessonnyy A. N. *Osnovy rascheta i proyektirovaniya teploobmennikov vozduzhnogo okhlazhdeniya* [Basic of calculation and design of air cooled heat exchangers]. St. Petersburg, Nedra Publ., 1996. 512 p.
6. Lifanov V. A., Berestov V. A., Shl'achov S. B. *Teploobmennyy apparat tipa apparata vozduzhnogo okhlagdeniya* [Heat exchanger as a type of air cooler heat exchanger]. Patent RF, no 2004108990/06, 2004.
7. Kuntyshev V. B., Sukhotskii A. B., Minnigaleyev A. Sh., Mulin V. P. *Apparat vozduzhnogo okhlazhdeniya* [Air cooler heat exchanger]. Patent RB, no. 20130091, 2013.
8. Asadullin M. Z., Askarov R. M., Gol'yanyov A. I., Ismailov I. G., Satikov I. F., Fayzullin S. M., Fayzullin A. S. *Apparat vozduzhnogo okhlazhdeniya* [Air cooler heat exchanger]. Patent RF, no. 5835341, 2003.
9. Korolenko U. A. Heat transfer of horizontal tubes beam to air in condition of free convection. *Izvestiya Tomskogo ordena Trudovogo Krasnogo Znameni politekhnicheskogo instituta imeni S. M. Kirova* [Tomsk Red Banner of Labor Polytechnic Institute named after S. M. Kirov], 1962, no. 110, pp. 26–33 (In Russian).
10. Kuntyshev V. B., Pozdnyakova A. V., Melechov V. I. Heat transfer by natural convection of a single row of vertical ribbed pipes in wood-drying kiln's calorifiers. *Izvestiya vuzov. Lesnoy zhurnal* [Proceedings of the higher education institutions. Forestry Journal], 2002, pp. 116–119 (In Russian).

11. Mil'man O. O. Experimental research of heat transfer in condition of free convection in the air condenser models with exhaust shaft. *Teploenergetika* [Thermal Engineering], 2005, no. 5 pp. 16–19 (In Russian).

12. Sukhotskii A. B., Sidorik G. S. [Experimental stand for the study of mixed convection in the ribbed bunch]. *Materialy Chetvertoy Vserossiyskoy nauchno-tekhnicheskoy studencheskoy konferentsii («Intensifikatsiya teplo-massoobmennyykh protsessov, promyshlennaya ekologiya i bezopasnost'»)* [Proceedings of the Fourth All-Russian Student Scientific Conference («The intensification of heat-mass-exchange processes, safety and ecology»)], Kazan', 2015, pp. 3–6.

13. Samorodov A. V. *Sovershenstvovaniye metodiki teplovogo rascheta i proyektirovaniya apparatov vozdušnogo okhlazhdeniya s shakhmatnymi puchkami. Aftoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Perfection of a technique of thermal calculation and design of air coolers with chess ribbed beams. Abstract of thesis cand. of techn. sci.], 1999, pp. 3–22.

14. Sidorik G. S. [The experimental setup for the study of free convection heat exchange finned tube air-cooled heat exchangers]. *Sbornik dokladov Devyatoy Vserossiyskoy konferentsii molodykh uchenykh («Budushcheye mashinostroyeniya Rossii»)* [Proceedings of the Ninth All-Russian Conference of Young Scientists («The Future Engineering of Russia»)], Moscow, 2016, pp. 419–423 (In Russian).

15. Samorodov A. V. Radiant heat transfer of single finned tube with the environment. *Sbornik nauchnykh trudov. Okhrana okruzhayushchey sredy i ratsional'noye ispol'zovaniye prirodnnykh resursov* [Collection of scientific works Environmental protection and rational use of natural resources], 1997, no. 2, pp. 135–142 (In Russian).

16. Samorodov A. V. Calculation of radiative heat transfer of domed-ribbed tubes and beams. *Trudy lesoinzhenerenogo facul'teta Petrozavodskogo gosudarstvennogo universiteta* [Proceedings of the Faculty of Forestry of Petrozavodsk State University], 1999, no. 2, pp. 135–142 (In Russian).

Информация об авторах

Сухоцкий Альберт Борисович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры энергосбережения, гидравлики и теплотехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: alk2905@mail.ru

Сидорик Галина Сергеевна – аспирант кафедры энергосбережения, гидравлики и теплотехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: galiana.sidorik@gmail.com

Information about the authors

Sukhotskii Albert Borisovicz – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Energy-saving, Hydraulics and Heat Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alk2905@mail.ru

Sidorik Galina Sergeevna – PhD student, the Department of Energy-saving, Hydraulics and Heat Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: galiana.sidorik@gmail.com

Поступила 22.11.2016

УДК 666.766:[666.321+614.842.615]

**Р. Ю. Попов¹, Е. М. Дятлова¹, Е. О. Богдан¹, Ю. А. Климош¹,
О. А. Сергиевич¹, О. Д. Навроцкий²**

¹Белорусский государственный технологический университет

²НИИ пожарной безопасности и проблем чрезвычайных ситуаций

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БЕЛОРУССКОГО КАОЛИНОВОГО СЫРЬЯ И УТИЛИЗИРУЕМОГО ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЯ

Приведены результаты исследований по разработке составов керамических масс для получения эффективных теплоизоляционных материалов и изделий. Материалы получали по шликерной технологии с использованием каолина месторождения «Дедовка» (Республика Беларусь), глины «Керамик-Веско» (Украина), синтезированного алюмосиликатного шамота и гипсового вяжущего. Для создания ячеистой структуры материала использовался пенообразователь «Барьер-пленкообразующий» для тушения пожаров с истекшим сроком годности и подлежащий утилизации. Исследование устойчивости, кратности, дисперсности и других свойств пен, полученных методом диспергирования утилизируемого пенообразователя на приборе Росс – Майлса, свидетельствуют о возможности его применения в технологии получения теплоизоляционных материалов.

Установлено, что наличие в структуре материала кристаллической фазы муллита обеспечивает ему требуемые прочностные характеристики. Исследование структуры полученных материалов позволило установить, что требуемые показатели пористости обеспечиваются равномерно распределенными по объему материала порами, характеризующимися изометричной формой и средним размером 750 мкм.

Проведенные исследования показали целесообразность применения обогащенного каолинового сырья Беларуси и утилизируемого пенообразователя «Барьер-пленкообразующий» для получения ячеистых теплоизоляционных керамических материалов, что позволит расширить сырьевую базу керамической отрасли, ассортимент выпускаемой продукции, решить проблемы импортозамещения, ресурсо- и энергосбережения, а также утилизации пенообразователей для пожаротушения с истекшим сроком годности.

Ключевые слова: теплоизоляционные материалы, каолин, утилизируемый пенообразователь, пористость, механическая прочность, теплопроводность, структура, фазовый состав.

**R. Yu. Popov¹, E. M. Dyatlova¹, E. O. Bohdan¹, Yu. A. Klimosh¹,
O. A. Sergievich¹, O. D. Navrotsky²**

¹Belarusian State Technological University

²Research Institute of Fire Safety and Emergency Problems

THERMAL INSULATION CERAMIC MATERIALS BASED ON BELARUSIAN RAW KAOLIN AND UTILIZABLE FOAMING AGENT

The results of studies on the development of compositions of ceramic mass for efficient thermal insulation materials and products. Materials prepared by the slurry technology using kaolin deposits “Dedovka” (Belarus), clay “Ceramic-Vesko” (Ukraine), synthesized aluminosilicate fireclay and gypsum binder. To create a cellular structure of the material used foaming agent “Barrier-film forming” for fighting fires that have expired and subject to disposal. Investigation of stability, multiplicity, dispersion and other properties of foams obtained by dispersing the utilized foaming agent in the device Ross-Miles, indicate the possibility of its application in the technology of thermal insulation materials. It is found that the presence in the structure of the mullite crystalline phase of the material gives it the required strength characteristics. Investigation of the structure obtained materials revealed that the desired porosity are provided uniformly distributed over the volume of the pores of the material, characterized by isometric form and an average size of 750 microns.

Studies have shown the feasibility of enriched kaolin raw materials Belarus and utilizable foamer agent “The Barrier-film forming” for cellular thermal insulating ceramic materials that will expand the raw material base of the ceramic industry, the range of products, to solve the problems of import substitution, resource and energy saving, as well as of recycling of foaming agents that have expired.

Key words: thermal insulation materials, kaolin, utilizable foaming agent, porosity, mechanical strength, thermal conductivity, structure, phase composition.

Введение. Современные теплоизоляционные материалы, характеризующиеся невысокой теплопроводностью и значительной пористостью, широко используются для тепловой изоляции ограждающих конструкций зданий, технологического оборудования и различных теплотехнических установок (сушилок, печей, холодильных камер и т. д.). Их применение обеспечивает достижение высоких технико-экономических показателей и способствует существенному снижению расхода основных строительных материалов и, что более важно, топливно-энергетических ресурсов. Например, применение теплоизоляционных материалов для футеровки тепловых агрегатов позволяет уменьшить потери тепла в окружающую среду от 20 до 70%, при этом обеспечивается снижение перепада температур в печах, уменьшение толщины ограждающих конструкций, существенно ускоряется процесс обжига. Кроме того, использование новых эффективных теплоизоляционных материалов в строительстве приводит к улучшению комфорта в жилых и промышленных помещениях, а также снижает себестоимость возведения строительных конструкций за счет уменьшения нагрузки на фундамент и, следовательно, снижает уровень затрат на него [1].

Широкое распространение среди различных видов теплоизоляционных материалов, в особенности применяющихся в ограждениях тепловых агрегатов, получили керамические алюмосиликатные изделия. Высокие теплоизоляционные характеристики подобных материалов обеспечиваются низкой теплопроводностью (около 0,174 Вт/(м·К)) и высокой пористостью (более 45%), что достигается рациональным сочетанием целого ряда факторов: химическим, фазовым и гранулометрическим составом исходных компонентов масс и конечного продукта; размером, количеством и взаимным распределением пор и присутствующих в материале кристаллических фаз.

К сожалению, в Беларуси теплоизоляционные алюмосиликатные изделия не выпускаются и являются предметом импорта из стран СНГ и ближнего зарубежья. Одной из причин является отсутствие месторождений огнеупорных глинистых материалов на территории республики. Однако в настоящее время большой интерес ученых вызывают перспективные месторождения и проявления каолинов на территории Республики Беларусь, в частности месторождение «Дедовка» Житковичского района Гомельской области с общими запасами первичных каолинов 7,02 млн. т и вторичных каолинов 1,23 млн. т. Проведенные исследования [2–5] позволили установить возможность и целесообразность применения природных и обогащенных мест-

ных каолинов в керамической промышленности. Это позволяет расширить сырьевую базу керамической отрасли, а также ассортимент выпускаемой продукции, что будет способствовать производству отечественных теплоизоляционных керамических материалов для строительства новых и реконструкции существующих теплотехнических установок.

В керамической технологии традиционно применяют несколько методов поризации структуры: введение выгорающих добавок, использование пенообразования или химического газообразования. Анализ литературных данных [1] показывает, что применение шликерной технологии с использованием пенообразователей позволяет получать материалы, характеризующиеся высокой пористостью (до 85%), равномерной ячеистой структурой, и как следствие обладающие высокими теплоизоляционными свойствами.

В качестве пенообразователей традиционно применяют поверхностно-активные продукты нефтепереработки и нефтехимического синтеза, а также природные органические вещества (например, канифольное мыло, сапонин), способные образовывать устойчивые пены.

В принципе эту функцию могут выполнять пенообразователи, используемые для получения пены при тушении пожаров. Согласно данным Научно-исследовательского института пожарной безопасности и проблем чрезвычайных ситуаций, ежегодно в Республике Беларусь образуется порядка 70–100 т пенообразователей с истекшим сроком годности, у которых показатели качества не соответствуют требованиям ТНПА. Как правило, указанные пенообразователи с биоразлагаемостью менее 80% подлежат сжиганию в специальных печах химической промышленности или захоронению на полигонах химических отходов. Пенообразователи, характеризующиеся биоразлагаемостью более 80%, допускается сбрасывать в производственные сточные воды при разбавлении водой до требуемых значений ПДК_{пав}, составляющих 20 мг/л. Однако при этом создается опосредованная опасность для человека и окружающей среды. Присутствие таких активных компонентов в сточных водах может приводить к необходимости создания более дорогостоящих очистных установок, повышающих стоимость качественной питьевой воды.

Следует отметить, что неустраиваемые в течение установленного срока годности указанные пенообразователи для тушения пожаров сохраняют вполне приемлемые пенообразующие свойства и могут представлять интерес для получения пористой керамики.

В связи с этим исследования в области получения эффективных теплоизоляционных материалов и изделий на основе глинистого

сырья Республики Беларусь и пенообразователей для пожаротушения с истекшим сроком годности являются актуальными, поскольку направлены на импортозамещение, ресурсо- и энергосбережение.

Основная часть. Для получения теплоизоляционных материалов применялись следующие сырьевые компоненты: каолин месторождения «Дедовка» (Республика Беларусь), обогащенный мокрым способом, глина «Керамик-Веско» (Украина), гипсовое вяжущее марки Г-5 и синтезированный алюмосиликатный шамот.

Обогащение каолина месторождения «Дедовка» осуществлялось мокрым способом (отмучивание) до прохождения частиц через сито 0063.

Алюмосиликатный шамот получали путем смешивания глины «Керамик-Веско» (80%)¹ и указанного обогащенного каолина (20%) с последующим гранулированием и обжигом в электрической печи при температуре 1200°C. Затем синтезированный материал измельчали до прохождения через сито 0,5. В качестве шамота также можно использовать измельченный алюмосиликатный огнеупор [3].

Для создания ячеистой структуры использовался пенообразователь «Барьер-пленкообразующий», применяющийся для получения пены при тушении пожаров отдельных видов горючих жидкостей (спирты, альдегиды, кетоны и др.). Указанный пенообразователь представляет собой водный раствор поверхностно-активных веществ (ПАВ), который используется для получения воздушно-механической пены.

В связи с тем, что к пенам, применяемым для получения пористых изделий, предъявляются высокие требования в отношении их устойчивости во времени, кратности, дисперсности и прочности пленок, были проведены исследования утилизируемых пенообразователей и свойств пен, полученных на их основе.

Поверхностное натяжение исследуемого пенообразователя, определенное сталагмометрическим методом, составляло 22–25 мДж/м² при температуре (293 К), что свидетельствует о достаточно высокой способности молекул ПАВ понижать поверхностное натяжение растворителя. Водородный показатель исследуемого пенообразователя составляет 10,8–11,0; плотность – 1040–1070 кг/м³.

С целью исследования пенообразующей способности утилизируемого пенообразователя получали пену диспергационным методом на приборе Росс – Майлса по стандартной методике при температуре 20 ± 2°C. Пенное число определяли по высоте столба пены в миллиметрах, измеренной через 30 с после истечения 200 см³ раствора с высоты 900 мм

на поверхность такого же раствора. Пенное число составляло 180–183 мм, кратность пены – 9–10. Устойчивость исследуемой пены, рассчитанная как отношение высоты столба пены через 5 мин к высоте столба пены в начальный момент времени и выраженная в процентах, находилась на уровне 88–90%. Исследование кинетики устойчивости полученной пены позволило установить, что наиболее существенное понижение высоты столба пены на 18–20 мм наблюдалось в течение первых 5 мин ее существования, при этом относительная скорость разрушения пены составляла 2,5 %/мин. Плотность пены находилась на уровне 240–260 кг/м³. Приведенные выше характеристики пен, полученных с использованием утилизируемого пенообразователя «Барьер-пленкообразующий», свидетельствуют о возможности их применения в данной технологии.

При исследовании структуры пены отмечается наличие газовых пузырьков в виде многогранников, отличающихся малым содержанием жидкой фазы и характеризующихся высокой стабильностью. Отдельные пузырьки пены разделены тонкими перемычками, которые в силу упругости и ряда других факторов препятствуют коалесценции газовых пузырьков (рис. 1).

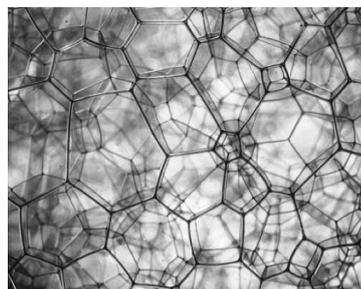


Рис. 1. Форма ячеек пены (×10)

Для получения теплоизоляционных материалов по шликерной технологии суспензию готовили следующим образом. Предварительно подготовленные сырьевые компоненты: глина «Керамик-Веско» в количестве 10%, шамот синтезированный 60–80% и обогащенный каолин «Дедовка» 10–30%, смешивались в необходимых соотношениях, затем добавлялась вода до влажности шликера 40–50%. Суспензия тщательно перемешивалась до однородности с помощью миксера. Отдельно готовилась пена методом диспергирования пенообразователя в лабораторной мешалке, а затем вводилась в шликер. Приготовленная суспензия характеризовалась следующими технологическими параметрами: влажность – 64,5%, водородный показатель – 11,3; текучесть через 30 с после выстаивания – 7 с.

Для стабилизации пеномассы использовали мездровый клей в количестве 20%. Дополнительно в полученную суспензию вводили гипсовое

¹ Здесь и далее по тексту приведены массовые проценты.

вяжущее марки Г-5 в количестве 10–20%, которое за счет активного поглощения влаги при гидратации способствовало упрочнению отлитого полуфабриката и ускорению процессов сушки.

Формование полуфабриката осуществлялось методом литья приготовленного шликера в специальные формы, в которых затем подвяливались изделия до остаточной влажности 15–18%. Сушка отливок производилась в форме в электрическом сушильном шкафу SNOL 58/350 при температуре 100–110°C до влажности 1,5–2,0%. Обжиг изделий осуществлялся в электрической печи SNOL 6,7/1300 в интервале температур 1200–1300°C с выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Полученные материалы характеризовались следующими физико-техническими свойствами: водопоглощение 61,1–72,6%, кажущаяся плотность 640–880 кг/м³, пористость 41,4–65,0%, прочность при сжатии 1,35–2,50 МПа. Установлено, что с увеличением температуры синтеза от 1200 до 1300°C закономерно уменьшаются водопоглощение и открытая пористость на 3,5–6,0% и 2,0–3,2% соответственно. Кажущаяся плотность при этом повышается на 2,0–2,7%. В большей степени температура синтеза оказывает влияние на показатели механической прочности при сжатии, значения которых увеличиваются на 15–25% при повышении температуры от 1200 до 1300°C.

Повышение температуры обжига способствует интенсификации процессов спекания за счет увеличения количества эвтектического расплава, в котором растворяются зерна твердых частиц. При этом происходит их сближение и перемещение жидкости в промежутки между зернами, вследствие чего поры (пустоты) заполняются жидкой фазой, что и приводит к уменьшению водопоглощения, открытой пористости и увеличению кажущейся плотности и механической прочности [1].

На основании проведенных исследований установлено, что введение гипсового вяжущего марки Г-5 в количестве 10–20% в составы экспериментальных масс оказывает влияние на прочностные характеристики синтезируемой керамики. Как видно из рис. 2, при содержании данного компонента в количестве 10 и 15% механическая прочность при сжатии образцов находится на уровне 0,45–0,63 МПа.

При увеличении содержания гипсового вяжущего марки Г-5 до 20% наблюдается повышение прочности практически в 3 раза до значений 1,68–1,79 МПа.

Дальнейшее повышение в составах масс содержания этого компонента не рационально, поскольку он может оказывать существенное влияние на изменение химического состава керамики и, как следствие, ухудшать термомеханические свойства.

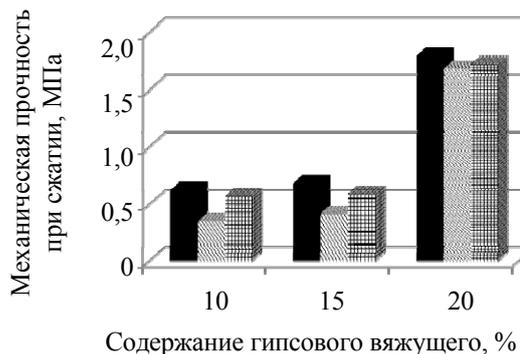


Рис. 2. Зависимость механической прочности синтезированных образцов исследуемых составов от содержания гипсового вяжущего марки Г-5 ($T_{\text{обжига}} = 1200^\circ\text{C}$)

Теплопроводность является важнейшим свойством керамических материалов, характеризующим эффективность их использования для теплоизоляции конструкций и агрегатов (оборудования). Коэффициент теплопроводности исследуемых материалов, полученный с помощью измерителя теплопроводности марки ИТ-λ-400, составляет 0,20–0,35 Вт/(м·К), что соответствует требованиям, предъявляемым к промышленным шамотным легковесным материалам. Установлено, что наиболее существенное влияние на теплопроводность оказывает состав масс, и в частности содержание алюмосиликатного шамота, по сравнению с температурой обжига.

На основании проведенных исследований установлено, что максимальная пористость с одновременно высокой прочностью и требуемыми значениями теплопроводности характерны для образцов, полученных при температуре обжига 1200°C.

Рентгенофазовый анализ, проведенный с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker (Германия), позволил установить, что фазовый состав синтезированных материалов представлен преимущественно муллитом ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), кварцем ($\alpha\text{-SiO}_2$) и кристобалитом (SiO_2). Влияние температуры обжига на фазовый состав образцов оптимального состава представлено на рис. 3.

Повышение температуры обжига от 1200 до 1300°C приводит к уменьшению интенсивности дифракционных максимумов, характерных для α -кварца, и увеличению интенсивности дифракционных максимумов для кристобалита, что косвенно может свидетельствовать об изменении их количества.

При этом интенсивность пиков, принадлежащих кристаллической фазе муллита, практически не изменяется. Наличие в структуре материала кристаллической фазы муллита обеспечивает ему требуемые прочностные характеристики.

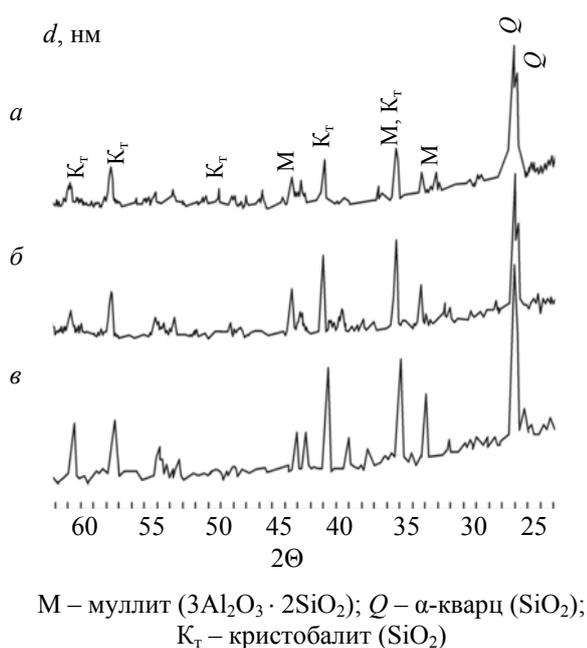


Рис. 3. Дифрактограммы образцов оптимального состава, обожженных при температурах: *a* – 1200°C; *б* – 1250°C; *в* – 1300°C

В то же время присутствие кристобалита, характеризующегося высоким значением термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР), приводит к снижению термостойкости материала [4]. Однако ввиду того, что синтезированный материал характеризуется высокой пористостью, образующиеся напряжения при термоциклировании способны релаксироваться в существующем поровом пространстве. При этом разрушение материала не происходит.

Результаты исследования микроструктуры синтезированных материалов, выполненного на сканирующем электронном микроскопе «Miga» фирмы «Tescan» (Чехия), представлены на рис. 4.

Анализ полученных микрофотографий позволил установить, что материал обладает значительной пористостью. Равномерно распределенные по объему материала поры имеют

изометричную форму и характеризуются средним размером 750 мкм. На поверхности изломов фиксируются кристаллические образования в виде призм продолговатой формы, которые, согласно габитусу кристалла, можно идентифицировать как муллит. Скопления кристаллов различной формы и размеров располагаются как на поверхности, так и во внутренних полостях пор и аналогичны для образцов всех исследуемых составов. На некоторых участках четко выделяются зерна шамота с остатками аморфизированного глинистого сырья.

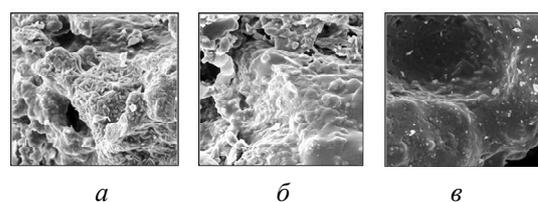


Рис. 4. ЭМ-изображение ($\times 1000$) поверхности синтезированных материалов при температурах: *a* – 1200°C; *б* – 1250°C; *в* – 1300°C

С увеличением температуры обжига материала от 1200 до 1300°C наблюдается аморфизация и уплотнение поверхности керамики. Повышение температуры обжига приводит к уменьшению размера пор, их внутренняя поверхность остекловывается с образованием раковистого излома (рис. 4, *в*). Образцы, обожженные при температуре 1300°C, характеризуются повышенным содержанием стекловидной фазы, наличием пор округлой замкнутой формы средним размером 6 мкм.

Закключение. Проведенные исследования показали целесообразность применения обогащенного каолинового сырья Беларуси и утилизируемого пенообразователя «Барьер-пленкообразующий» для получения ячеистых теплоизоляционных керамических материалов, что позволит расширить сырьевую базу керамической отрасли, а также ассортимент выпускаемой продукции, решить проблему утилизации пенообразователей с истекшим сроком годности.

Литература

1. Горлов Ю. П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий. М.: Высшая школа, 1989. 384 с.
2. О возможности повышения кондиционности каолинового сырья Республики Беларусь различными методами обогащения / Г. Н. Малиновский [и др.] // Строительная наука и техника. 2011. № 4. С. 7–13.
3. Алюмосиликатные огнеупорные материалы на основе каолинов Республики Беларусь / Е. М. Дятлова [и др.] // Материалы. Технологии. Инструменты. 2012. Т. 17, № 3. С. 27–31.
4. Особенности химико-минералогического состава и свойства каолинов белорусских месторождений / О. А. Сергиевич [и др.] // Стекло и керамика. 2012. № 3. С. 25–31.
5. Керамические материалы строительного назначения на основе каолинов Республики Беларусь / О. А. Сергеевич [и др.] // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2011. № 5. С. 28–29.

References

1. Gorlov Yu. P. *Tekhnologiya teploizolyatsionnykh i akusticheskikh materialov i izdeliy* [The technology of thermal insulation and acoustic materials and products]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1989. 384 p.
2. Malinovskiy G. N., Dyatlova E. M., Sergievich O. A., Barantseva S. E. On the possibility of conditionally increasing of the Republic of Belarus raw kaolin various methods of enrichment. *Stroitel'naya nauka i tekhnika* [Construction Science and Technology], 2011, no. 4, pp. 7–13 (In Russian).
3. Dyatlova E. M., Gyk E. L., Popov R. Yu., Sergievich O. A. Aluminosilicate refractory materials on the basis of the Republic of Belarus kaolin. *Materialy. Tekhnologii. Instrumenty* [Materials. Technologies. Tools], 2012, vol. 17, no. 3, pp. 27–31 (In Russian).
4. Sergievich O. A., Dyatlova E. M., Malinovskiy G. N., Barantseva S. E., Popov R. Yu. Special features of the chemical and mineralogical composition and properties of kaolins of the Belarus deposits. *Steklo i keramika* [Glass and Ceramics], 2012, no. 3, pp. 25–31 (In Russian).
5. Podbolotov K. B., Pochyiko S. V., Sergievich O. A. Ceramics materials of construction purpose on the basis of the Republic of Belarus kaolin. *Stroitel'nyye materialy, oborudovaniye, tekhnologii XXI veka* [Construction materials, the equipment, technologies of XXI century], 2011, no. 5, pp. 28–29 (In Russian).

Информация об авторах

Дятлова Евгения Михайловна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dyatlova@belstu.by

Попов Ростислав Юрьевич – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: popov@belstu.by

Богдан Екатерина Олеговна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: bogdan@belstu.by

Климош Юрий Александрович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии стекла и керамики, декан факультета химической технологии и техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: klimosh@belstu.by

Сергиевич Ольга Александровна – научный сотрудник кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: klimashevskaya@belstu.by

Навроцкий Олег Дмитриевич – кандидат технических наук, начальник отдела технологий ликвидации чрезвычайных ситуаций. НИИ пожарной безопасности и проблем чрезвычайных ситуаций (220046, г. Минск, ул. Солтыса, 183а, Республика Беларусь). E-mail: onav@tut.by

Information about the authors

Dyatlova Evgeniya Mihailovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dyatlova@belstu.by

Popov Rostislav Yur'evich – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: popov@belstu.by

Bohdan Ekaterina Olegovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bogdan@belstu.by

Klimosh Yurii Aleksandrovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Glass and Ceramics Technology, Dean of Chemical Technology and Engineering Faculty. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klimosh@belstu.by

Sergievich Olga Aleksandrovna – researcher, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klimashevskaya@belstu.by

Navrotsky Oleg Dmitrievich – PhD (Engineering), Head of the Department of methods liquidation of emergencies. Research Institute of Fire Safety and Emergency Problems (183a, Soltysa str., 220046, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: onav@tut.by

Поступила 15.11.2016

УДК 621.926

П. Е. Вайтехович, Д. Н. Боровский, Е. О. Ильяшенко, С. А. Герасимчик
Белорусский государственный технологический университет

МЕТОД РАСЧЕТА РАДИАЛЬНЫХ И ОКРУЖНЫХ НАГРУЗОК ПРИ ЗУБЧАТОМ ПРИВОДЕ ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЫ

Рассмотрены вопросы, связанные с определением динамических нагрузок, возникающих в подвижных узлах планетарной мельницы с шестеренчатым приводом. Выполнен анализ влияния конструктивных и технологических параметров на их величину. Для проведения исследования была выбрана горизонтальная планетарная мельница с внешней обкаткой помольных барабанов. Так как на характер движения загрузки в помольных барабанах планетарной мельницы большое влияние оказывают геометрические параметры отдельных узлов агрегата, были введены геометрические критерии, отражающие соотношение между этими параметрами. В ходе силового расчета привода планетарной мельницы определены инерционные силы, оказывающие существенное влияние на движение. С учетом принципа Даламбера составлены уравнения кинестатики. Из этих уравнений получены выражения для определения окружной составляющей силы зацепления и реакции на оси барабана. Апробация методики расчета этих сил проводилась на планетарной мельнице с размерами реального промышленного объекта. В ходе расчета варьировались такие параметры, как угловая скорость водила, соотношение геометрических параметров и степень загрузки барабанов. Изменения искомых параметров анализировались на протяжении одного полного оборота водила. Произведя оценку полученных результатов, можно отметить, что изменение опорной реакции и окружной силы происходит по косинусоидальному закону в небольшом диапазоне. Также установлено, что увеличение угловой скорости и коэффициента загрузки приводит к значительному повышению динамических нагрузок. Общим итогом аналитических исследований является разработка метода расчета динамических нагрузок на опорные узлы планетарной мельницы с учетом влияния максимального количества параметров.

Ключевые слова: планетарная мельница, частота вращения, загрузка мельницы, инерционные силы, зубчатый привод, динамические нагрузки, реакция опоры, окружная сила.

P. Ye. Vaitekhovich, D. N. Borowskiy, E. O. Ilyashenko, S. A. Gerasimchik
Belarusian State Technological University

THE METHOD OF CALCULATION OF RADIAL AND CIRCUMFERENTIAL LOADS IN A GEAR DRIVE OF PLANETARY MILL

The issues associated with the determination of dynamic loads encountered in moving the nodes of the planetary mill with gear drive. The analysis of influence of constructive and technological parameters on their size. To conduct the study was selected horizontal planetary mill with external running of the grinding drums. As traffic load in the grinding drums, planetary ball mills are largely influenced by geometric parameters of individual units was introduced geometric criteria reflecting the correlation between these parameters. Ho de the power calculation drive planetary mill was determined as the inertial force of an eye-Sabaudia a significant impact on the movement. Taking into account the principle of d'alembert the equations terms of kinetostatical. From these equations the expressions for determining the circumferential force component of engagement and reaction on the axis of the drum. Approbation of the methods of calculation of these forces was carried out in a planetary mill with dimensions of a real industrial object. In the course of computation varied parameters such as the angular velocity of the carrier, the ratio of geometric parameters and the degree of loading of the reels. Change the desired parameters of the analysis were zeroality for one full revolution of the carrier. Having evaluated the received re-of results, it can be noted that the change in support reactions and the circumferential force occurs at the cosine law in a small range. It is also established that the increase of angular velocity and load factor leads to a significant increase of dynamic loads. The overall outcome of the analytical studies is to develop a method of calculating the dynamic loads on the bearings of the planetary mill with the influence of the maximum number of parameters.

Key words: planetary mill speed, mill load, inertial forces, gear drive, dynamic loads, reaction support, ring power.

Введение. Более десятка лет авторы данной работы занимаются исследованием планетарных мельниц, что подтверждается монографией [1]

одного из них, а также многочисленными публикациями [2–5]. Вначале исследовалось движение одиночного мелющего тела [1–2]. Были

определены режимы движения, установлено влияние конструктивных и технологических параметров на величину инерционных сил, действующих на тело. В дальнейшем учтено влияние конструктивных и технологических параметров на характер перемещения элементов загрузки [3–4]. Исследование кинематики и динамики движения мелющих тел позволило определить весь комплекс нагрузок, действующих на измельчаемый материал с их стороны. А это в свою очередь обеспечило возможность приступить к составлению модели разрушения материала в планетарной мельнице [5]. Такая модель была разработана, апробирована и показала хорошую сходимость расчетных и экспериментальных данных.

После проведенных аналитических и экспериментальных исследований встал вопрос о создании промышленного образца планетарной мельницы. На этом этапе наиболее важным является выбор оптимальной схемы привода и разработка методов его расчета. Работа в этом направлении уже начата. Был предложен метод определения динамических нагрузок при ременном приводе [6] и дан анализ влияния различных факторов на их величину. Очевидно, что невысокий коэффициент полезного действия ременных передач всегда ограничивает возможность их использования. Кроме того, у планетарных мельниц нагрузки изменяются в широком диапазоне, даже на протяжении одного оборота. Это в еще большей степени снижает надежность и так не долговечного ременного привода.

Основная часть. Указанные выше недостатки переориентировали авторов на исследование зубчатого привода планетарных мельниц. Да, он более сложен в изготовлении и эксплуатации, но в нем полностью устранены проблемы ременного привода.

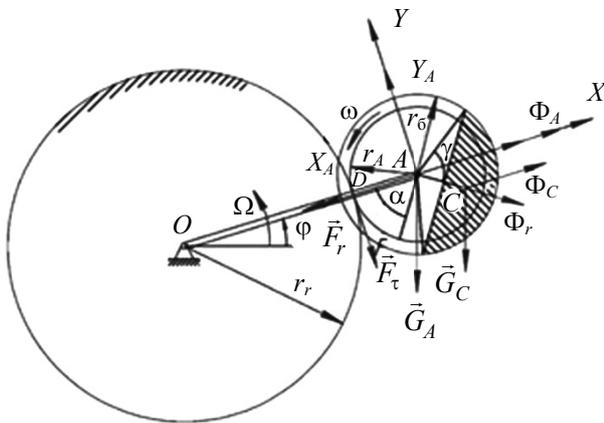


Рис. 1. Расчетная схема

Для исследования принята зубчатая передача, представляющая собой шестерню, установ-

ленную соосно с размольным барабаном и обкатываемую по наружной поверхности неподвижного зубчатого колеса (рис. 1). Обкатка осуществляется с помощью водила, соединяющего оси барабана и неподвижного колеса.

Согласно схеме на рис. 1, с использованием принципа Даламбера составлены уравнения кинестатики:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{k=1}^n F_{kx} = 0, \\ \Phi_A + \Phi_C + \Phi_r \cdot \sin \alpha - (G_A + G_C) \cdot \sin \varphi - \\ - F_\tau \cdot \operatorname{tg} \alpha_W - X_A = 0, \\ \sum_{k=1}^n F_{ky} = 0, \\ -\Phi_r \cdot \cos \alpha - (G_A + G_C) \cdot \cos \varphi - F_\tau + Y_A = 0, \\ \sum_{k=1}^n m_A (\bar{F}_k) = 0, \\ \Phi_C \cdot l_{AC} \cdot \cos \alpha - G_C \cdot l_{AC} \cdot \sin \varphi + F_\tau \cdot r_A = 0, \end{array} \right. \quad (1)$$

где G_A и G_C – вес барабана и загрузки соответственно; Φ_A – инерционная сила от массы барабана; Φ_C и Φ_r – переносная и относительная силы инерции загрузки соответственно; F_r и F_τ – окружная и радиальная силы соответственно; X_A и Y_A – проекции реакций связи на соответствующие оси координат; α – угол, на который сегмент загрузки отстает от водила; φ – угол поворота водила; ω и Ω – угловые скорости барабана и водила соответственно; α_W – угол зацепления; l_{AC} – расстояние от центра барабана до центра тяжести загрузки; r_A – радиус шестерни.

Стандартный угол для эвольвентного зацепления $\alpha_W = 20^\circ$ [7].

Расстояние l_{AC} рассчитывается по формуле [8]:

$$l_{AC} = \frac{4 \cdot r_6 \cdot (\sin \gamma)^3}{3 \cdot (2 \cdot \gamma - \sin 2\gamma)}, \quad (2)$$

где γ – половина угла сектора, который ограничивает сегмент загрузки.

Угол α , определяющий положение загрузки в барабане мельницы, составляет $40\text{--}60^\circ$ [9].

Из системы уравнений (1) можно определить силы в зацеплении:

– окружную

$$F_\tau = \frac{1}{r_A} \cdot (G_C \cdot l_{AC} \cdot \sin \varphi - \Phi_C \cdot l_{AC} \cdot \cos \alpha); \quad (3)$$

– радиальную:

$$F_r = F_\tau \cdot \operatorname{tg} \alpha_W. \quad (4)$$

Эти силы используются при расчете зубчатых колес на усталость.

По уравнениям (1) определяются составляющие нормальной реакции связи:

$$X_A = \Phi_A + \Phi_C + \Phi_r \cdot \sin \alpha - (G_A + G_C) \cdot \sin \varphi - F_\tau \cdot \operatorname{tg} \alpha_w; \quad (5)$$

$$Y_A = \Phi_r \cdot \cos \alpha + (G_A + G_C) \cdot \cos \varphi + F_\tau. \quad (6)$$

Искомой величиной будет опорная реакция на оси барабана:

$$R_A = \sqrt{X_A^2 + Y_A^2}. \quad (7)$$

По величине этой реакции вычисляется динамическая грузоподъемность и подбираются подшипники для опорных узлов.

Из приведенных формул (3)–(7) видно, что их использование возможно при предварительном расчете сил тяжести G_A и G_C и инерционных сил Φ_A , Φ_C и Φ_r . Силы инерции определяются по следующим формулам:

$$\Phi_A = m_A \cdot a_A = m_A \cdot \Omega^2 \cdot (r_n + r_A); \quad (8)$$

$$\Phi_C = m_3 \cdot \Omega^2 \cdot (r_n + r_A); \quad (9)$$

$$\Phi_r = m_3 \cdot \omega^2 \cdot l_{AC}. \quad (10)$$

Причем масса барабана рассчитывалась как суммарная масса боковых стенок с крышками и шестернями. При расчете массы загрузки m_3 учитывалась доля стальных шаров и измельчаемого материала. Соотношение угловых скоростей барабана ω и водила Ω находилось по зависимости для внешней обкатки, полученной нами ранее [1]:

$$\omega = \Omega \cdot \frac{1+k}{k}. \quad (11)$$

Описанный выше алгоритм был реализован при расчете промышленного образца планетарной мельницы с диаметром барабана 0,2 м ($r_6 = 0,1$ м) и длиной 1 м. В качестве варьируемых параметров принимались угловая скорость водила $\Omega = 30\text{--}80$ рад/с и угол его поворота $\varphi = 0\text{--}360^\circ$. Основным расчетным параметром являлась опорная реакция R_A , дополнительным – окружная сила F_τ . Влияние степени загрузки помольных барабанов на характер изменения опорной реакции оценивали коэффициентом загрузки K_3 :

$$K_3 = \frac{S_c}{S_6} = \frac{0,5 \cdot r_6^2 \cdot (2 \cdot \gamma - \sin \gamma)}{\pi \cdot r_6^2}, \quad (12)$$

где S_c и S_6 – площадь сегмента и поперечного сечения барабана соответственно.

Возможные изменения геометрических размеров привода учитывались геометрическими критериями. Причем в данной работе при их назначении мы придерживались того же принципа, что и при изучении механики мелюшей загрузки [1–4].

В результате первый из критериев, характеризующий соотношение размеров зубчатых колес, представлен в виде

$$k = \frac{r_A}{l_{OA} - r_A} = \frac{r_A}{r_n}. \quad (13)$$

Второй геометрический критерий устанавливает соотношение между размерами барабана и приводной шестерни:

$$b = \frac{r_6}{r_A}. \quad (14)$$

Результаты расчетов показали, что при фиксированных значениях геометрических критериев $k = 0,4$, $b = 1,0$, постоянных коэффициентов загрузки $K_3 = 0,5$ и скорости водила $\Omega = 30$ рад/с реакция на протяжении одного оборота водила изменяется по косинусоидальному закону, но амплитуда ее изменения, как и при ременном приводе [6], не очень велика. Максимальное значение $R_A = 614$ кН достигается в диапазоне изменения угла поворота водила $\varphi = 270\text{--}300^\circ$ (рис. 2).

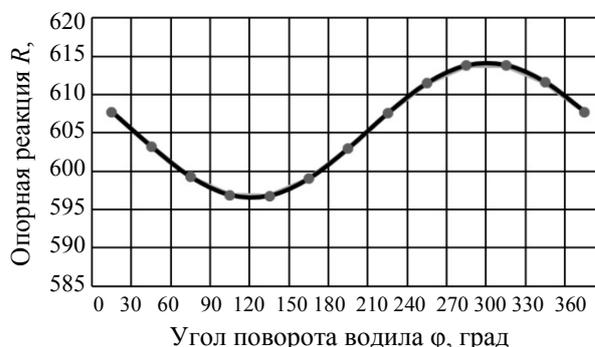


Рис. 2. Зависимость изменения величины опорной реакции от угла поворота водила

Аналогичным образом изменяется реакция связи и при других значениях угловой скорости. Но ее увеличение приводит к значительному повышению величины опорной реакции (рис. 3).



Рис. 3. Зависимость изменения величины опорной реакции от угловой скорости водила

К такому же повышению приводит и увеличение степени загрузки барабана до $K_3 \leq 0,5$ (рис. 4). При дальнейшем ее увеличении значение опорной реакции стабилизируется прежде всего за счет уменьшения расстояния l_{AC} .

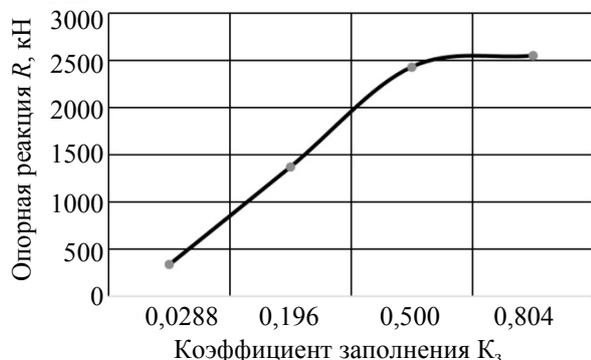


Рис. 4. Зависимость изменения величины опорной реакции от коэффициента заполнения

Следует отметить, что оба предыдущих графика построены по максимальным значениям нормальной реакции при угле поворота водила $\varphi = 300^\circ$.

Повышение величины опорной реакции в зависимости от двух проанализированных параметров вполне объяснимо. Во-первых, увеличивается масса загрузки, а соответственно, сила тяжести G_C и инерционные силы Φ_C и Φ_r , во-вторых, все инерционные силы значительно возрастают при повышении угловой скорости.

Что касается влияния геометрических критериев на величину опорной реакции, то здесь закономерности несколько иные.

При фиксированном значении критерия $b = 1,0$, что соответствует равенству диаметров барабана и приводной шестерни, повышение критерия k возможно за счет уменьшения диаметра подвижного колеса, т. е. радиуса r_n . При этом уменьшается длина водила ($r_n + r_A$). Естественно, что снижаются значения инерционных сил Φ_C и Φ_A , которые существенно влияют на величину опорной реакции, уменьшая ее. Правда, одновременно с этим, согласно формуле (11), повышается угловая скорость барабана ω и вместе с ней инерционная сила Φ_r . Но при малых значениях критерия $k \leq 0,2$ его влияние на угловую скорость барабана и указанную инерционную силу не очень существенно. По этой причине опорная реакция в указанном диапазоне резко снижается (рис. 5).

В дальнейшем это влияние усиливается и величина опорной реакции стабилизируется.

Увеличение геометрического критерия b при фиксированных диаметре барабана (r_b) и критерии $k = 0,4$ равнозначно уменьшению диаметра приводной шестерни (r_A), а соответ-

венно, и длины водила ($r_n + r_A$). А все это в совокупности приводит к почти линейному уменьшению опорной реакции (рис. 6).

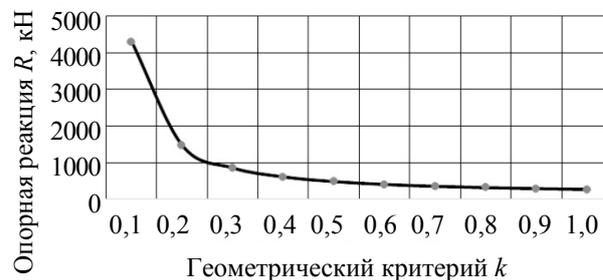


Рис. 5. Зависимость изменения величины опорной реакции от величины геометрического критерия k

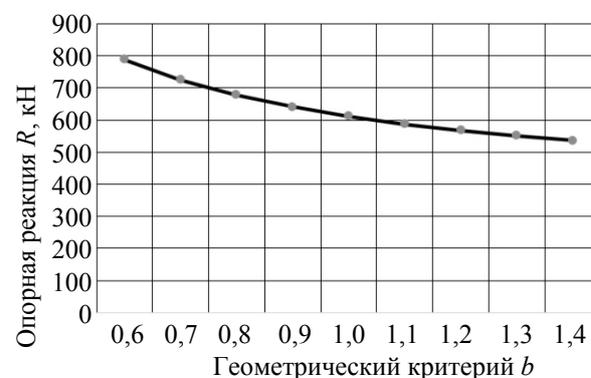


Рис. 6. Зависимость изменения величины опорной реакции от величины геометрического критерия b

Кроме того, была рассчитана тангенциальная сила F_t и построена ее зависимость от угла поворота водила на протяжении полного оборота (рис. 7).

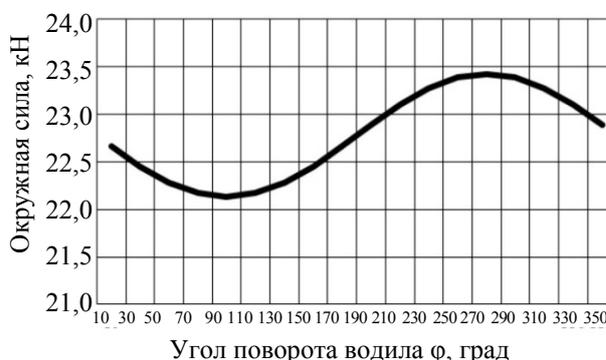


Рис. 7. Зависимость изменения величины окружной силы от угла поворота водила

По полученной зависимости можно сказать, что характер изменения тангенциальной силы аналогичен изменению опорной реакции. Однако ее величина значительно меньше.

Заключение. В данной работе предложен алгоритм расчета зубчатого привода планетарной мельницы на основе расчетной схемы, в которой учтены силы тяжести размольного барабана, приводной шестерни и загрузки, а также силы инерции. В качестве определяемых параметров приняты опорная реакция на оси барабана и окружная сила в зубчатом зацеплении. Для определения этих сил составлена система уравнений кинестатики, в результате решения которой получены расчетные зависимости.

Реализация составленного алгоритма позволила провести анализ изменения опорной реак-

ции и окружной составляющей силы зацепления от угла поворота водила, его угловой скорости, степени заполнения размольного барабана и ряда геометрических параметров. Опорная реакция является основным параметром для расчета динамической грузоподъемности при выборе подшипников, а окружная сила – при расчете на выносливость зубчатого зацепления. Методика расчета прошла апробацию на реальном промышленном объекте. Ее можно рекомендовать для оптимизации конструктивных элементов шестеренчатого привода планетарных мельниц.

Литература

1. Вайтехович П. Е. Интенсификация и моделирование процессов диспергирования в поле инерционных сил. Минск: БГТУ, 2008. 220 с.
2. Вайтехович П. Е., Семенов Д. В., Юхневич Д. В. Специфика движения мелющих тел в вертикальной планетарной мельнице // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2009. С. 7–10.
3. Вайтехович П. Е., Семенов Д. В., Хвесько Г. М. Анализ моделей относительного движения мелющих тел в планетарной мельнице // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. 2010. Вып. XVIII. С. 167–171.
4. Вайтехович П. Е., Семенов Д. В. Влияние взаимодействия между мелющими телами на характер их движения в планетарной мельнице // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2010. № 9. С. 13–15.
5. Вайтехович П. Е., Хвесько Г. М., Козлов П. С. Эффективность разрушающего воздействия мелющих тел в горизонтальной планетарной мельнице // Труды БГТУ. 2013. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 182–187.
6. Вайтехович П. Е., Хвесько Г. М., Боровский Д. Н. Определение динамических нагрузок на опорные узлы при ременном приводе планетарной мельницы // Труды БГТУ. 2016. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 121–126.
7. Детали машин и основы конструирования / А. Ф. Дулевич [и др.]. Минск: БГТУ, 2006. 219 с.
8. Звавич Л. И., Рязановский А. Р. Геометрия: справ. пособие. М.: Дрофа, 2002. 128 с.
9. Ким Б. Г. Определение положения помольной среды в планетарной мельнице при каскадном режиме // Изв. вузов. Горный журнал. 1976. № 1. С. 149–153.

References

1. Vaytekhovich P. Ye. *Intensifikatsiya i modelirovaniye protsessov dispergirovaniya v pole inertsonnykh sil* [Intensification and modeling of dispersion in the field of inertial forces]. Minsk, BGTU Publ., 2008. 220 p.
2. Vaytekhovich P. Ye., Semenenko D. V., Yukhnevich D. V. Specifics of the motion of grinding bodies in vertical planetary stranded-nice. *Khimicheskoye i neftegazovoye mashinostroeniye* [Chemical and petroleum engineering], 2009, pp. 7–10 (In Russian).
3. Vaytekhovich P. Ye., Semenenko D. V., Khves'ko G. M. The analysis models the relative motion of grinding bodies in a planetary mill. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series III, Chemistry and Technology of Inorganic Substances, 2010, issue XVIII, pp. 167–171 (In Russian).
4. Vaytekhovich P. Ye., Semenenko D. V. Effect of interaction between grinding bodies the character of their motion in a planetary mill. *Khimicheskoye i neftegazovoye mashinostroeniye* [Chemical and petroleum engineering], 2010, no. 9, pp. 13–15 (In Russian).
5. Vaytekhovich P. Ye., Khves'ko G. M., Kozlov P. S. The effectiveness of the damaging effects of grinding bodies in a horizontal rest a planetary mill. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2013, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 182–187 (In Russian).
6. Vaytekhovich P. Ye., Khves'ko G. M., Borovskiy D. N. Determination of dynamic loads on the bearings in the belt drive planetary mill. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 121–126 (In Russian).
7. Dulevich A. F., Osoko S. A., Los' A. M., Tsaruk F. F. *Detali mashin i osnovy konstruirovaniya* [Machine parts and design principles]. Minsk, BGTU Publ., 2006. 219 p.
8. Zvavich L. I., Ryazanovskiy A. R. *Geometriya* [Geometry]. Moscow, Drofa Publ., 2012. 128 p.

9. Kim B. G. Determination of the position of the grinding environment in a planetary mill at CAS-cascade mode. *Izvestiya vuzov. Gornyy zhurnal* [Higher education. Mining journal], 1976, no. 1, pp. 149–153 (In Russian).

Информация об авторах

Вайтехович Петр Евгеньевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vpe51@mail.ru

Боровский Денис Николаевич – кандидат технических наук, ассистент кафедры машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dzianis23@rambler.ru

Ильяшенко Егор Олегович – магистр технических наук, аспирант кафедры машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ilyashenko@tut.by

Герасимчик Сергей Анатольевич – студент 5-го курса факультета химической технологии и техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: elf01@tut.by

Information about the authors

Vaytekhovich Petr Yevgen'yevich – DSc (Engineering), Professor, Head of the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vpe51@mail.ru

Borovskiy Denis Nikolaevich – PhD (Engineering), assistant lecturer, the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dzi-anis23@rambler.ru

Ilyashenko Egor Olegovich – Master of Engineering, PhD student, the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ilyashenko@tut.by

Gerasimchik Sergey Anatol'yevich – student of 5th course of Chemical Technology and Engineering Faculty. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: elf01@tut.by

Поступила 15.11.2016

УДК 621.926

В. С. Францкевич¹, А. С. Дорогокупец²¹Белорусский государственный технологический университет²РУП «Белмедпрепараты»**ОПТИМИЗАЦИЯ КОНСТРУКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТЯГОДУТЬЕВОЙ
МАШИНЫ ПОМОЛЬНО-КЛАССИФИЦИРУЮЩЕГО АГРЕГАТА**

При всестороннем анализе работы помольно-классифицирующего комплекса, работающего на РУП «Белмедпрепараты», установлены причины снижения несущей способности газового потока, создаваемой радиальным вентилятором по мере засорения рукавного фильтра. Это повлекло снижение производительности установки и увеличение удельных энергозатрат. С целью уменьшения удельных энергозатрат и улучшения расходно-напорных характеристик установленного вентилятора произведена оптимизация геометрии его проточной части. В качестве инструмента для реализации поставленной задачи был выбран универсальный газодинамический программный комплекс ANSYS CFX, являющийся лидером в области газодинамического моделирования лопаточных машин. Модель радиального вентилятора была сформирована в CAD программе SolidWorks, затем сгенерирована в ANSYS. Лопаточная часть сформирована в ANSYS BladeModeler с параметризацией ее основных углов. Была получена расходно-напорная характеристика используемого вентилятора, показавшая диапазон с неустойчивым давлением при расходах от 1,1 до 1,2 кг/с. Далее была создана матрица эксперимента, где переменной величиной выступали углы наклона лопаток. Генерация матрицы осуществлялась в зависимости от выбранного диапазона вариаций в пределах существующих углов лопаток. Определены оптимальные значения геометрических параметров лопаток для достижения максимальных значений напора и расхода, реализация которых позволила увеличить напор вентилятора на 50%, при повышении потребляемой мощности на 29%.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, аэродинамика, оптимизация проточной части радиального вентилятора, газодинамическое исследование, расходно-напорная характеристика, энергозатраты.

V. S. Frantskevich¹, A. S. Dorogokupets²¹Belarusian State Technological University²RUE “Belmedpreparaty”**OPTIMIZATION DESIGN ELEMENTS FORCED DRAFT
MACHINE-GRINDING IS CLASSIFIED UNIT**

In a comprehensive analysis of the work the grinding-classifying complex operating on RUE “Belmedpreparaty” were established reasons for the decline of bearing capacity of the gas stream produced by the radial fan as clogging of the bag filter, resulting in reduced productivity and an increase in the installation of specific of energy costs. In order to reduce specific energy consumption and improve consumable-pressure characteristics of the installed fan is made to optimize the geometry of its running part. As a tool to accomplish the task, the universal gas-dynamic software package ANSYS CFX, a leader in the field of gas-dynamic modeling of turbomachinery has been selected. Radial fan model was formed in the CAD program SolidWorks, then generated in ANSYS. The blade portion is formed in the ANSYS BladeModeler with parameterization of its main angles. Consumables-pressure characteristics of the fan used, shows the range was obtained with unstable pressure at flow rates from 1.1 to 1.2 kg/s. Then it was formed the matrix of the experiment where a variable blade tilt angles were. Generation matrix is carried out depending on the variation range of angles within existing blades. The optimal values of the geometrical parameters of blades for maximum pressure and flow, the implementation of which will increase the fan pressure by 50%, with an increase in power consumption by 29%.

Key words: computer simulation, aerodynamics, optimizing the flow of the radial fan, gas-dynamic research, supplies the pressure-characteristic, energy costs.

Введение. Ежегодно во многих отраслях промышленности, в том числе и на фармацевтических предприятиях, одной из стадий получения готового продукта является процесс измельчения материала (при приготовлении таблеточ-

ных масс, измельчении субстанций и других продуктов технологических процессов). Помольное оборудование (мельницы) в основном используется в комплексе с сепарационными устройствами, что позволяет также произвести

классификацию продукта и доизмельчение. В таком оборудовании транспортировка материала из зоны измельчения в зону сепарирования и в дальнейшем в бункер готового продукта осуществляется посредством тягодутьевых машин (вентиляторов, газодувок) [1, 2].

В зависимости от производственной мощности оборудования, его габаритных размеров, перерабатываемого материала мощность привода тягодутьевого оборудования (вентиляторов) может достигать до 50% общей мощности, затрачиваемой на процесс измельчения и сепарирования материала.

В этой связи рассмотрение вопросов оптимизации тягодутьевых машин с целью уменьшения удельных энергозатрат и повышения расходно-напорных характеристик является весьма важным.

До недавнего времени, чтобы убедиться в эффективности работы оборудования, требовалось создание опытного образца, для проверки параметров которого необходимо создавать испытательный стенд, по стоимости в разы превосходящий затраты на тестируемое изделие. Именно на этапе тестовых испытаний выявлялись основные недостатки конструкции модели. Для того чтобы опытный образец модели превратился в конечный продукт, необходимо протестировать десятки вариантов таких конструкций.

В XXI в. все больше современных компаний стараются сократить временные и финансовые затраты, которые они понесут при разра-

ботке новых моделей. Большинство физических процессов, протекающих в природе, можно описать системой дифференциальных или интегральных уравнений и получить «виртуальные» варианты разрабатываемого устройства. Таким образом, возможно уйти от изготовления в «железе» каждого опытного образца и вести оптимизацию последних на уровне «проектирование модели – моделирование ее работы» до тех пор, пока расчетные параметры не будут оптимальными для данного изделия, и только тогда реализовывать модель как физический объект [3].

Основная часть. В качестве тягодутьевого оборудования для оптимизации проточной части выбран радиальный вентилятор, который в настоящее время используется в помольно-сепарационном агрегате одной из производственных линий РУП «Белмедпрепараты» (рис. 1). Данный вентилятор по мере засорения фильтра не обеспечивает требуемые расход и напор воздуха, что влияет на скоростные характеристики воздушного потока внутри помольного агрегата, а это, в свою очередь, влияет на транспортирующие свойства потока. С учетом требуемых расходно-напорных характеристик (расход 2,3–4,4 тыс. м³/ч, давление 3500–4000 Па) для преодоления аэродинамических сопротивлений мельницы, сепарационной части и циклонного пылеуловителя с установленными внутри рукавными фильтрами необходим вентилятор, мощность двигателя которого составляет не менее 10 кВт.

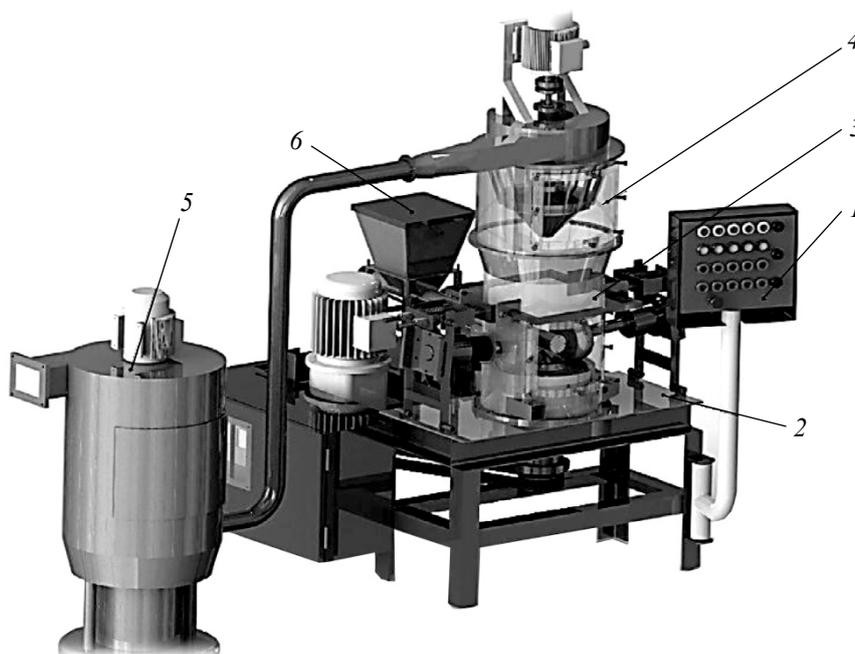


Рис. 1. Помольно-сепарационный агрегат:

1 – пульт управления; 2 – станина; 3 – мельница; 4 – сепаратор;
5 – циклонный рукавный пылеуловитель; 6 – шнековый питатель

Суммарная мощность двигателей (мощности привода размольного стола мельницы, привода динамического сепаратора, привода питателя) помольного агрегата составляет 5 кВт. Таким образом, на транспортировку продукта затраты энергии в 2 раза больше, чем на процесс измельчения и сепарации материала. Среди зарубежных производителей существуют вентиляторы (фирма Elektro, HRD), которые позволяют обеспечить заданные условия работы при меньших удельных энергозатратах.

Газодинамические исследования течений в 3D-моделях различных устройств в настоящее время успешно проводятся в программных продуктах, использующих метод контрольного объема (например, ANSYS Fluent и ANSYS CFX). Поэтому в качестве инструмента для реализации поставленной задачи была выбрана последняя версия универсально газодинамического программного комплекса ANSYS CFX, поскольку в настоящее время он является лидером в области газодинамического моделирования лопаточных машин [3], а его препроцессор ANSYS CFX-Pre позволяет загружать несколько отдельных конечно-элементных зон из разных сеточных файлов. Также возможно использование и других аэродинамических решателей, таких как Fluent, фирменных программ USM3Dns, TRAF3D (NASA), ITSM3D (Siemens), Stage3D (Alstom), TLNS3D-MB (Renault), EULER3D (GeneralElectric), S3D.

Используются также решатели университетских разработок и отдельных специалистов, например, Cobalt [4]. Особо следует отметить отечественные разработки – программы FlowER – трехмерный аэродинамический «солвер» и FlowEROptimus – комплекс для решения задач оптимизации турбомашин [5].

Система уравнений для описания аэродинамики в проточных частях вентиляторов и вентиляционных сетях в декартовых координатах имеет вид

$$\rho \left(u \frac{du}{dx} + v \frac{du}{dy} + w \frac{du}{dz} \right) = -\frac{dP}{dx} + \mu_0 \left[\frac{d^2u}{dx^2} + \frac{d^2u}{dy^2} + \frac{d^2u}{dz^2} \right];$$

$$\rho \left(u \frac{dv}{dx} + v \frac{dv}{dy} + w \frac{dv}{dz} \right) = -\frac{dP}{dy} + \mu_0 \left[\frac{d^2v}{dx^2} + \frac{d^2v}{dy^2} + \frac{d^2v}{dz^2} \right];$$

$$\rho \left(u \frac{dw}{dx} + v \frac{dw}{dy} + w \frac{dw}{dz} \right) =$$

$$= -\frac{dP}{dz} + \mu_0 \left[\frac{d^2w}{dx^2} + \frac{d^2w}{dy^2} + \frac{d^2w}{dz^2} \right];$$

$$\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} = 0,$$

где уравнения движения и неразрывности записаны для условий вязкой несжимаемой среды в стационарной постановке. В этих уравнениях x, y, z – координаты; u, v, w – проекции скорости на оси прямоугольной системы координат; ρ – плотность; P – давление; μ_0 – коэффициент динамической вязкости.

При описании большинства реальных физических процессов, протекающих в природе (например, исследование сжимаемых течений), в систему уравнений дополнительно включают уравнения энергии и состояния. В данной работе рассматривается турбулентное течение несжимаемого воздуха в изотермической постановке. Так как плотность рабочей среды (воздуха) считается постоянной, а рассчитывать температурное поле нет необходимости, то уравнения состояния и энергии опускаются.

Модель радиального вентилятора была сформирована в CAD программе SolidWorks, затем сгенерирована в ANSYS. Лопаточная часть сформирована в ANSYS BladeModeler с параметризацией четырех углов β (рис. 2). Угол наклона лопаток θ принимался равным нулю.

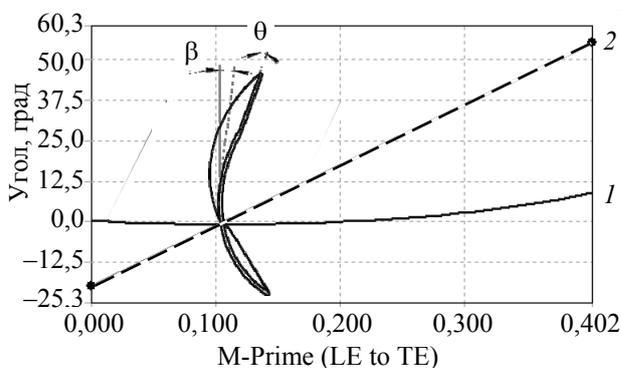


Рис. 2. Углы наклона лопаток по верхней кромке: 1 – кривая, характеризующая углы наклона лопаток θ ; 2 – кривая, характеризующая углы наклона лопаток β

Модель улитки вентилятора, ввиду жесткой привязки к конструкции крепления, оставили без наложения параметрических зависимостей с приведением ее к расчетному знаменателю в ANSYS Design Modeler. В качестве генератора расчетной сетки проточной части вентилятора использовали ANSYS TurboGrid (рис. 3, а), улитки – ANSYS ICEMCFD (рис. 3, б). Как было сказано выше, расчет производили в решателе ANSYS CFX.

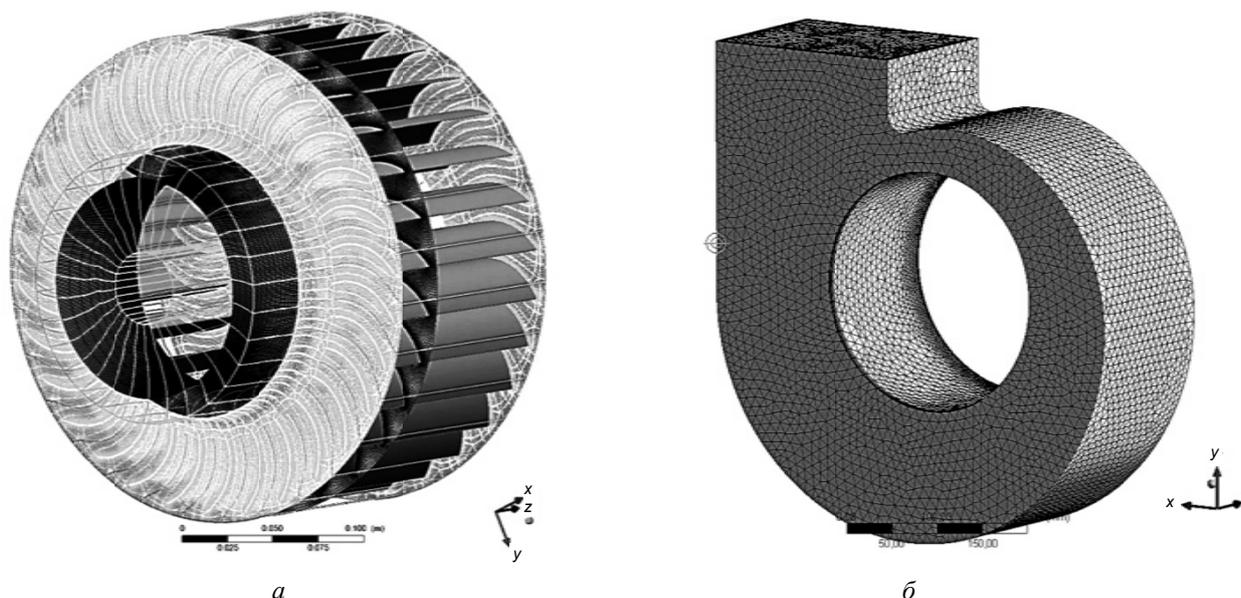


Рис. 3. Сгенерированная расчетная сетка проточной части: а – вентилятора; б – улитки вентилятора

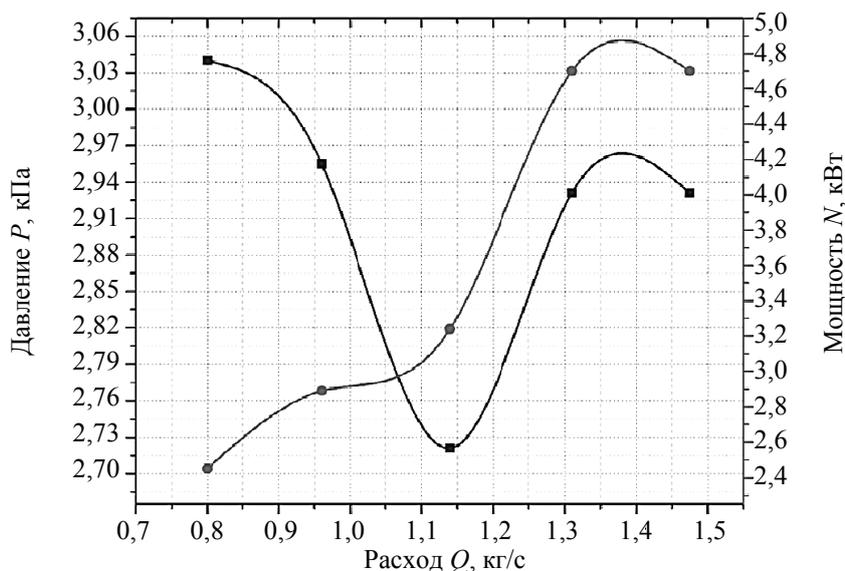


Рис. 4. Q - P - N характеристика существующего вентилятора

Исходными данными расчета являлись: частота вращения крыльчатки – 3000 мин^{-1} ; требуемый расход воздуха – $2300\text{--}4400 \text{ м}^3/\text{ч}$. В результате проведенных расчетов была получена расходно-напорная характеристика вентилятора, представленная на рис. 4.

Из Q - P - N характеристики видно, что рассматриваемый вентилятор обладает неустойчивым давлением в диапазоне расхода от 1,1 до 1,2 кг/с. Максимальное давление, равное 3000 Па, развивается при минимальном расходе воздуха. Использование вентилятора, обладающего такой характеристикой в системах пневмотранспорта с наличием устройств пылеочистки воздуха с изменяющейся степенью засоренности фильтров во

времени, является не эффективным. Для проведения оптимизационных расчетов в направлении повышения энергоэффективности вентилятора в DesignExploration была сформирована матрица эксперимента. Переменной величиной выступали углы наклона лопаток β . Углы верхней кромки лопаток варьировались в пределах от 50° до 76° , нижней кромки лопаток – от -55° до -22° (существующий вентилятор имеет углы наклона β : верхняя кромка – 60° ; нижняя кромка – (-30°)). Генерация матрицы осуществляется в зависимости от указанного диапазона вариаций в пределах существующих углов лопаток. Конструкция крыльчатки вентилятора представлена на рис. 5.



Рис. 5. Конструкция крыльчатки существующего вентилятора

В результате проведенных расчетов по оптимизации в указанных пределах проточной части вентилятора были получены все интересующие данные. После их анализа были определены оптимальные значения геометрических параметров лопаток для достижения максимальных значений напора и расхода при заданной частоте вращения ротора.

Из Q - P - N характеристики (рис. 6) оптимизированного вентилятора видно, что максимальное давление, преодолеваемое вентилятором, составляет порядка 4400 Па при максимальном расходе 1,4 кг/с (4400 м³/ч), что на 49% больше расхода эксплуатируемого вентилятора при прочих равных условиях. При этом потребляемая мощность при указанных характеристиках увеличится всего на 29% (6,3 кВт против 4,9 кВт). Конструкция крыльчатки оптимизированного вентилятора представлена на рис. 7.

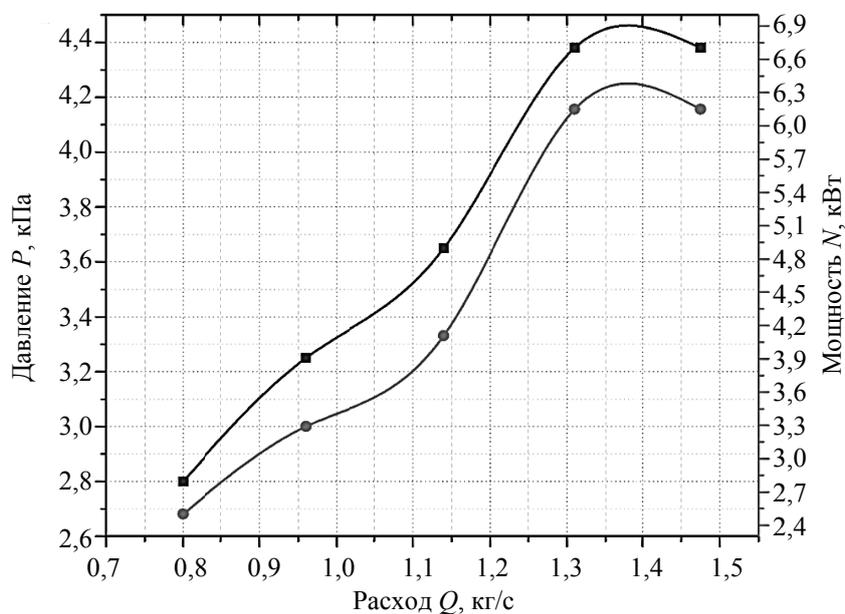


Рис. 6. Q - P - N характеристика вентилятора после проведения оптимизации

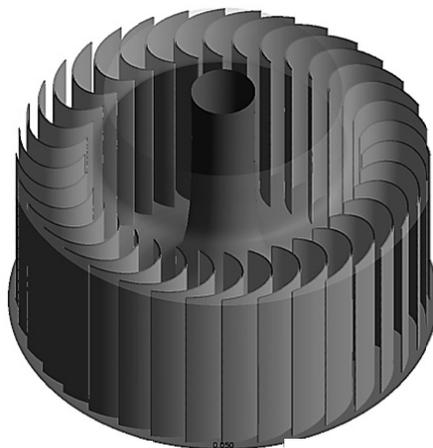


Рис. 7. Конструкция крыльчатки оптимизированного вентилятора

Таким образом, в результате проведенной оптимизации геометрии проточной части радиального вентилятора в среде ANSYS можно увеличить напор на 50% при повышении затрат мощности всего на 29%.

Заключение. При создании промышленного образца предшествующей стадией изготовления должно быть компьютерное моделирование с проведением оптимизации, что позволяет на этапе проектирования сэкономить значительные финансовые ресурсы организации. На конкретном про-

изводственном примере показана возможность повышения эффективности работы промышленного оборудования путем оптимизации его конструктивных и технологических параметров с использованием современных средств компьютерного моделирования. Таким образом, внедрение методов компьютерного анализа на отечественных предприятиях является весьма актуальным вопросом, что позволит впоследствии проводить программы импортозамещения действительно качественной и конкурентоспособной продукцией.

Литература

1. Ушаков С. Г., Зверев Н. И. Инерционная сепарация пыли. М.: Энергия, 1974. 168 с.
2. Барский М. Д. Фракционирование порошков. М.: Недра, 1980. 327 с.
3. Гурина Е. И. Математическое моделирование турбулентных течений в проточных частях шахтных осевых вентиляторов и элементах вентиляционных сетей: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / Томский государственный университет. Томск, 2011. 24 с.
4. Strang W. Z., Tomaro R. F., Grismer M. J. The Defining Methods of Cobalt 60: A Parallel, Implicit, Unstructured Euler/Navier-Stokes Flow Solver // AIAA. 1999. P. 16635.
5. Аэродинамический расчет и оптимальное проектирование проточной части турбомашин / А. В. Бойко [и др.]. Харьков: НТУ «ХПИ», 2002. 356 с.

References

1. Ushakov S. G., Zverev N. I. *Inertsionnaya separatsiya pyli* [Inertial separation of dust]. Moscow, Energiya Publ., 1974. 168 p.
2. Barskiy M. D. *Fraktsionirovaniye poroshkov* [Fractionation powders]. Moscow, Nedra Publ., 1980. 327 p.
3. Gurina E. I. *Matematicheskoye modelirovaniye turbulentnykh techeniy v protochnykh chastyakh shakhtnykh osevykh ventilyatorov i elementakh ventilyatsionnykh setey. Avtoref. dis. kand. fiz.-mat. nauk* [Mathematical modeling of turbulent flows in the setting of mine axial fans and elements of ventilation networks. Abstract of thesis cand. of phys-mat. sci.]. Tomsk, 2011. 24 p.
4. Strang W. Z., Tomaro R. F., Grismer M. J. The Defining Methods of Cobalt60: A Parallel, Implicit, Unstructured Euler/Navier-Stokes Flow Solver. *AIAA*. 1999, p. 16635.
5. Boyko A.V., Govorushchenko Yu. N., Ershov S. V., Rusanov A. V., Severin S. D. *Aerodinamicheskiy raschet i optimal'noye proektirovaniye protochnoy chasti turbomashin* [Aerodynamic calculation and optimal design of a flowing part of turbomachinery]. Kharkov, NTU "KPI" Publ., 2002. 356 p.

Информация об авторах

Францкевич Виталий Станиславович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: fvs2@tut.by

Дорогокупец Алексей Сергеевич – магистр технических наук, заместитель главного механика РУП «Белмедпрепараты» (220007, г. Минск, ул. Фабрициуса, 30, Республика Беларусь). E-mail: Doralex1985@gmail.com

Information about the authors

Frantskevich Vitaliy Stanislavovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: fvs2@tut.by

Dorogokupets Alexey Sergeevich – Master of Engineering, deputy chief engineer of RUE "Belmedpreparaty" (30, Fabritsiusa str., 220007, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Doralex1985@gmail.com

Поступила 15.11.2016

УДК 630*411:636.087.24

И. Н. Кузнецов, Н. С. Ручай

Белорусский государственный технологический университет

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОПРЕПАРАТА
ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЛЕСА НА ОСНОВЕ ГРИБА *PHLEBIOPSIS GIGANTEA*
ГЛУБИННЫМ КУЛЬТИВИРОВАНИЕМ НА ПОСЛЕСПИРТОВОЙ БАРДЕ**

В республике Беларусь, также как и в мировой практике, остро стоит проблема защиты леса от болезней и вредителей. Ущерб, наносимый корневыми гнилями, играет существенную роль, поэтому проблема защиты леса представляет собой актуальную задачу. Наибольшие перспективы, в сравнении с традиционными методами борьбы, имеют биопрепараты.

Исследован глубинный метод культивирования гриба *Phlebiopsis gigantea* с использованием питательных сред на основе отхода производства этанола – послеспиртовой барды и ее компонентов (фугата). Показана целесообразность применения послеспиртовой барды в качестве сырья в производстве биопрепарата для защиты леса от корневой гнили. Изучено влияние различных добавок (опилки, кормовые дрожжи) на процесс накопления активных форм биопрепарата – оидий. Было определено, что при глубинном культивировании самый высокий уровень накопления оидий ($1,5 \cdot 10^6$ шт./мл) был достигнут при использовании древесных опилок. Также было установлено, что барда является лучшей питательной средой для накопления биомассы гриба (7,9–9,8 г/л) в сравнении с фугатом (6,0–6,6 г/л).

На основе проведенных исследований разработана технологическая схема получения биопрепарата.

Ключевые слова: поражение леса корневыми гнилями, биопрепарат для защиты леса, *Phlebiopsis gigantea*, глубинное культивирование, оидии, послеспиртовая барда.

I. N. Kuznetsov, N. S. Ruchay

Belarusian State Technological University

**TECHNOLOGY OF BIOLOGICS FOR THE PROTECTION OF FORESTS
ON THE BASIS OF MUSHROOM *PHLEBIOPSIS GIGANTEA* WITH DEEP
CULTIVATION ON ALCOHOL STILLAGE**

In the Republic of Belarus as well as in the world acute problem of protecting forests from diseases and pests. The damage caused by root rot is essential, therefore, the problem of forest protection is an urgent task. The biologics has the greatest prospects in according with traditional methods of struggle.

Deep method of cultivation of a mushroom *Phlebiopsis gigantea* with use of nutrient mediums on the basis of ethanol stillage and its components (fugat) is researched. Feasibility of use stillage as raw materials in production of a biological product for the wood protection against root decay is shown. The effect of different additives (sawdust, fodder yeast) on the accumulation of reactive biological product – oidy is researched. It was determined that the deep cultivation using sawdust of the highest accumulation oidy ($1.5 \cdot 10^6$ units / ml) was achieved. It was also found that the stillage is the best breeding ground for fungus biomass accumulation (7.9–9.8 g / l) versus fugat (6.0–6.6 g / l).

On the basis of research work the technological scheme for production of a biological product were developed.

Key words: forest loss by root rots, biologics for the forests protection, *Phlebiopsis gigantea*, deep cultivation, oidii, alcohol stillage.

Введение. Из всех растительных ресурсов Земли самое важное значение в природе и жизни человека имеют леса. Леса, в том числе посаженные человеком, занимают площадь около 40 млн. км², или около 1/3 поверхности суши и оказывают влияние на все компоненты биосферы.

Леса выполняют ряд важных природных функций: очищают воздух, создают места обитания животных, защищают почву от эрозии, задерживают осадки (уменьшают поверхностный сток), создают благоприятный микроклимат

для сельскохозяйственных растений, закрепляют пески, препятствуют загрязнению водоемов.

Все леса подлежат охране от пожаров, незаконных вырубок, нарушений установленного порядка лесопользования и других действий, причиняющих вред лесу, а также защите от вредных насекомых и болезней [1].

Повреждение и поражение лесов вредными насекомыми и болезнями наносит большой ущерб народному хозяйству страны в виде потерь текущего прироста древесины, усыхания

и деградации древостоев, снижения их природоохранных, водозащитных и агролесомелиоративных функций.

Защита леса – обязательная составная часть лесозащиты, целью которой является поддержание, сохранение и повышение ресурсного потенциала и биологического разнообразия лесов, являющихся не только отечественным, но и мировым богатством [2].

Ущерб, наносимый лесному хозяйству всего мира корневыми гнилями, огромен. Проблеме корневых гнилей посвящено значительное количество научно-исследовательских работ, позволивших получить подробные сведения о биологии, распространенности и вредоносности возбудителей.

В нашей стране и за рубежом остро стоит вопрос разработки эффективных методов и средств защиты лесных насаждений от корневых гнилей [3].

Существует несколько способов борьбы с корневой губкой, таких как обработка химическими агентами, санитарные рубки леса и биологические методы. Наиболее эффективным и экологичным является использование микробных препаратов.

Традиционно биопрепараты для защиты леса от корневых гнилей в мировой практике производят путем периодического поверхностного культивирования. При этом перспективой имеет глубинное культивирование с использованием в качестве сырья дешевых отходов пищевых производств, например послеспиртовой барды.

Основная часть Объектом исследования являлся штамм гриба *Phlebiopsis gigantea* из музея культур микроорганизмов кафедры лесозащиты и древесиноведения Белорусского государственного технологического университета.

В экспериментах исследовали рост гриба на жидких питательных средах с различными добавками. Жидкие среды готовили на основе послеспиртовой барды и фугата барды, полученного разделением послеспиртовой барды с ОСП ПЦ «Березинский спиртовой завод» центрифугированием при 5000 г в течение 10 мин. Для обогащения питательных сред использовали сухие кормовые дрожжи, мелассу и опилки – стимуляторы образования оидий [4].

Были использованы следующие среды и реактивы: сусло-агар, NaOH 1M, H₂SO₄ 1M.

Исходный посевной материал получали наращиванием биомассы гриба в чашках Петри на сусло-агаре при температуре 22–25°C. На 9–10-е сутки культивирования гриб покрывает всю поверхность питательной среды в чашке Петри. Воздушный мицелий гриба распадается с образованием большого количества вегетативных клеток-оидий.

Глубинное культивирование гриба осуществляли в колбах объемом 250 мл (200 мл жидкой питательной среды) с механическим перемешиванием магнитной мешалкой. Исследуемые жидкие питательные среды засеивали культурой по методу агаровых блоков, вырезанных с поверхности агаризованной среды.

Для обогащения жидких питательных сред использовали сухие кормовые дрожжи, мелассу и опилки (стимуляторы образования оидий).

Величина pH исходных сред 4,2–4,5, температура культивирования 22–25°C продолжительность – до 12 сут.

Определение количества сухой массы мицелия гриба. Концентрацию сухой биомассы гриба в культуральной жидкости определяли весовым методом с отделением мицелия фильтрованием с последующим высушиванием до постоянной массы при 105°C.

Количество оидий в культуральной жидкости подсчитывали в камере Горяева.

Результаты исследований и их обсуждение. В мировой практике препараты дереворазрушающих грибов для защиты хвойных насаждений от корневой губки получают главным образом поверхностным культивированием грибов на твердых средах, которые обеспечивают образование в поверхностном слое мицелия большого количества жизнеспособных спор – оидий, показанных на рис. 1.



Рис. 1. Оидии *Phlebiopsis gigantea*

Оидии сохраняют свою активность при определенных условиях в течение 5–6 мес.

Производство таких препаратов затруднено сложным составом питательных сред, содержащих древесные опилки, картофельную муку, пептон,

мелассу и другие компоненты, а также трудоемкостью производства и низкой производительностью растительных установок. Более производительным и гораздо менее трудоемким является глубинный метод культивирования грибов. Однако в этом случае необходим подбор состава питательной среды, обеспечивающей достаточно высокий уровень образования оидий.

Эксперименты по глубинному культивированию гриба *Phlebiopsis gigantea* в колбах с жидкой питательной средой на основе послеспиртовой барды показали, что барда является полноценной питательной средой, обеспечивающей высокий уровень накопления биомассы гриба, составляющий 6,0–9,8 г/л среды при продолжительности культивирования 12 сут.

Как свидетельствуют полученные данные, представленные в табл. 1, фугат барды в сравнении с натуральной послеспиртовой бардой обеспечивает меньший уровень накопления биомассы гриба (6,0–6,6 г/л), но при этом существенно возрастает количество оидий в культуральной жидкости (1,12–1,48 млн. на 1 мл).

Из табл. 1 видно, что самым предпочтительным стимулятором роста оидий являются опилки.

Повторный эксперимент в лабораторном ферментаторе с использованием в качестве жидкой питательной среды фугата послеспиртовой барды с добавлением опилок показал результаты, представленные в табл. 2.

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что отходы производства этанола – послеспиртовая барда и ее фугат являются благоприятной и недорогой питательной средой для накопления биомассы дереворазрушающего гриба *Phlebiopsis gigantea*, что делает это сырье перспектив-

ным для производства биопрепарата, предотвращающего распространение в лесонасаждениях корневой губки.

По результатам исследований, выполненных на кафедре биотехнологии и биоэкологии БГТУ, разработана технологическая схема (рис. 2) получения биопрепарата для защиты леса путем культивирования гриба *Phlebiopsis gigantea*.

Разработанная технология предусматривает использование в качестве основного компонента питательной среды для культивирования гриба фугата послеспиртовой барды, которая является обременительным отходом в производстве этанола из зернового сырья. Как показали исследования, питательная среда на основе фугата барды обеспечивает высокий уровень накопления биомассы гриба, а присутствие в среде 5% опилок стимулирует увеличение доли оидий в культуральной жидкости.

При культивировании гриба необходимо соблюдать условия асептики, что учтено в технологической схеме (герметичный ферментатор, стерилизация питательной среды, технологического оборудования, коммуникаций и воздуха). Учитывая высокую стоимость энергоносителей, проектом предусматривается получение готового продукта не в сухом виде, а в пастообразной форме, что одновременно облегчает задачу приготовления рабочих суспензий биопрепарата при его применении.

Для улучшения потребительских свойств биопрепарата предусматривается обогащение продукта стабилизирующими добавками, повышающими жизнеспособность клеток, улучшающими прилипаемость препарата к поверхности древесины и обеспечивающими стабильность водной суспензии.

Таблица 1

Глубинное культивирование гриба *Phlebiopsis gigantea* в качалочных колбах с механическим перемешиванием на жидких питательных средах

Питательная среда	Количество сухой биомассы гриба, г/л	Количество оидий млн. /мл среды
Продолжительность культивирования 12 сут		
Послеспиртовая барда + 0,5% кормовых дрожжей	8,2	1,16
Фугат барды + 0,5% кормовых дрожжей	6,6	1,38
Послеспиртовая барда + 5% опилок	9,8	1,50
Фугат барды + 5% опилок	6,2	1,48
Послеспиртовая барда + 2% мелассы	7,9	0,84
Фугат барды + 2% мелассы	6,0	1,12

Таблица 2

Глубинное культивирование гриба *Phlebiopsis gigantea* в лабораторном ферментаторе

Параметры кульвирования	Сутки			
	3	5	8	10
Количество сухой биомассы гриба, г/л	2,7	4,0	5,1	5,9
Количество оидий, млн. шт./ мл среды	0,23	0,51	0,70	1,22

Технологическая схема получения биопрепарата для защиты леса включает следующие основные стадии: накопление посевного материала в чашках Петри на агаризованной среде, увеличение количества биомассы гриба культивированием в качалочных колбах в жидкой среде, производственная ферментация и получение товарного пастообразного продукта.

Накопление посевного материала производят засевом оидий гриба *Phlebiopsis gigantea* на агаризованную среду (сусло-агар) с соблюдением правил асептики. Чашки Петри с засеянной средой инкубируют в течение 10 сут при температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Оидии смывают с поверхности агаризованной среды стерильной водой и переносят суспензию в качалочные колбы, содержащие фугат зерновой барды и опилки.

Культивирование проводят в течение 5–6 сут при температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$ при механическом перемешивании среды магнитной мешалкой.

Полученным посевным материалом из качалочных колб засевают производственную среду в ферментаторе (поз. 2), оснащенный перемешивающим устройством. Технологическая схема получения биопрепарата для защиты леса путем глубинного культивирования гриба *Phlebiopsis gigantea* представлена на рис. 2.

Питательная среда производственного ферментатора представляет собой фугат после-спиртовой барды, содержащий 5% опилок.

Ферментацию осуществляют в условиях асептики при температуре $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ и величине pH исходной среды 4,8–5,5.

Стерильный воздух получают очисткой в головном (поз. 1) и индивидуальном (поз. 8) фильтрах.

Продолжительность культивирования 10 сут с достижением концентрации биомассы гриба 1,5–2% при доле оидий 1,0–2,0 млн./мл. Отработанный воздух из ферментатора перед выбросом в атмосферу очищается в системе «циклон + фильтр сетчатый».

Культуральная жидкость из ферментатора поступает в сборник (поз. 3), из которого насосом (поз. 4) передается на рамный фильтр-пресс (поз. 5) для отделения биомассы гриба. Фильтрат культуральной жидкости собирают в сборнике (поз. 9) и используют в качестве компонента питательной среды в производстве кормовых дрожжей.

Для получения готового продукта необходимо внесение ряда добавок, повышающих срок хранения продукта, обеспечивающих защиту биомассы от ультрафиолетовых лучей, а также эффективное распределение оидий в воде и улучшение закрепления биомассы на обрабатываемых поверхностях.

В пастообразный концентрат биомассы гриба в сборнике (поз. 6) вносят при перемешивании стабилизирующие добавки: консервант (NaCl, бензоат натрия), прилипатель (карбоксиметилцеллюлоза), защитные вещества (меласса), ПАВ (сульфанол). После этого пасту направляют на розлив в пятилитровые канистры. Полученный пастообразный продукт имеет следующие характеристики: влажность не выше 75%, pH 5,0–5,5, содержание оидий гриба 1–2 млн./мл.

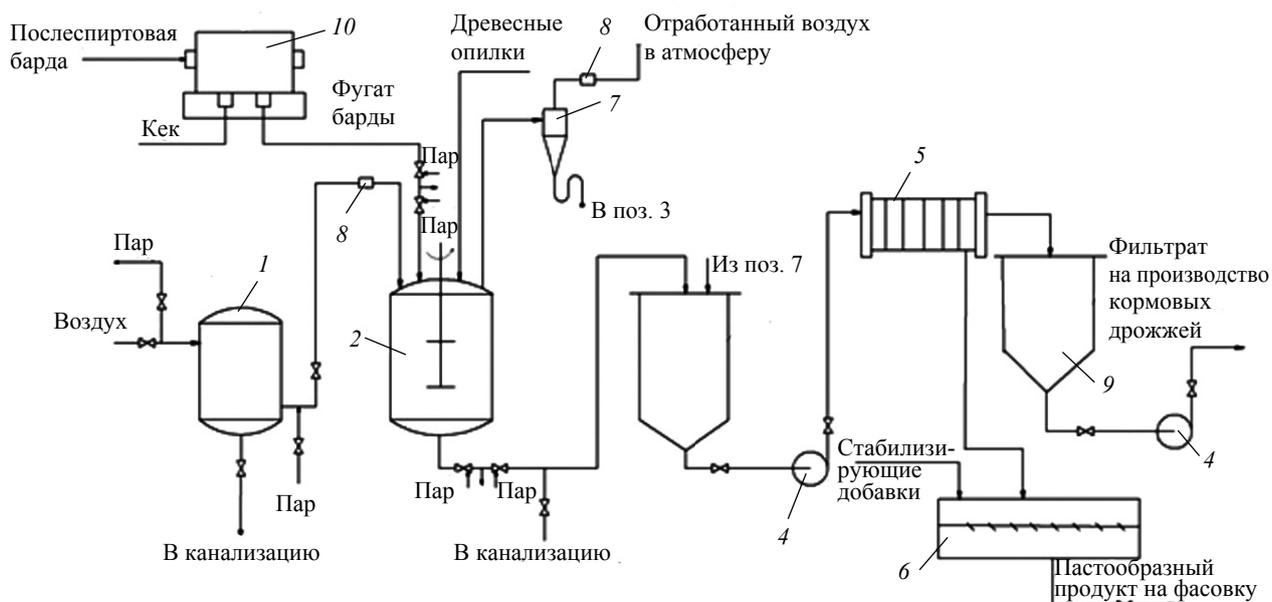


Рис. 2. Технологическая схема получения биопрепарата для защиты леса путем глубинного культивирования гриба *Phlebiopsis gigantea*:

1 – головной фильтр; 2 – ферментатор; 3 – сборник КЖ; 4 – насос; 5 – рамный фильтр-пресс; 6 – сборник; 7 – циклон; 8 – индивидуальный фильтр; 9 – сборник отфильтрованной КЖ; 10 – декантерная центрифуга

Заключение. Таким образом, был изучен глубинный способ культивирования гриба *Phlebiopsis gigantea* на отходах производства этанола (послеспиртовая барда, фугат барды) для получения биопрепарата для защиты леса. Глубинное культивирование осуществлялось с добавлением различных стимуляторов роста оидий: меласса, кормовые дрожжи, древесные опилки. Было определено, что при глубинном культивировании самый высокий

уровень накопления оидий ($1,5 \cdot 10^6$ шт./мл) удалось достичь, используя древесные опилки. Установлено, что барда является лучшей питательной средой для накопления биомассы гриба (7,9–9,8 г/л) в сравнении с фугатом (6,0–6,6 г/л).

На основании проведенных исследований была предложена технологическая схема получения биопрепарата глубинным культивированием гриба *Phlebiopsis gigantea*.

Литература

1. Семенкова И. Г., Соколова Э. С. Фитопатология. М.: Издательский центр «Академия», 2003. 480 с.
2. Тимченко Г. А., Авраменко И. Д., Прокоменко Н. И. Справочник по защите леса от вредителей и болезней. Киев: Урожай, 1988. 224 с.
3. Негруцкий С. Ф. Корневая губка. М.: Лесная промышленность, 1986. 186 с.
4. Кузнецов И. Н., Ручай Н. С. Исследование роста гриба *Phlebiopsis gigantea* на отходах производства этанола для получения биопрепарата защиты леса: сб. мат. II Междунар. науч.-практ. конф. «Ветеринарная медицина на пути инновационного развития», посвященная 15-летию образования факультета ветеринарной медицины. Гродно, 2015. С. 95–100.

References

1. Semenkov I. G., Sokolova E. S. *Fitopatologiya* [Phytopathology]. Moscow, Izdatel'skiy tsentr "Akademiy" Publ., 2003. 480 p.
2. Timchenko G. A., Avramenko I. D., Prokopenko N. I. *Spravochnik po zashchite lesa ot vreditel'ey i bolezney* [Guide to forest protection from pests and diseases]. Kiev, Urozhay Publ., 1988. 224 p.
3. Negrutskiy S. F. *Kornevaya gubka* [Root rot]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1986. 186 p.
4. Kuznetsov I. N., Ruchay N. S. [A study of growth of the fungus *Phlebiopsis gigantea* on ethanol production waste to produce biological product for forest protection]. *Sbornik materialov II Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. («Veterinarnaya meditsina na puti innovatsionnogo razvitiya», posvyashchennaya 15-letiyu obrazovaniya fakul'teta veterinarnoy meditsiny)* [Collection of materials of the II international scientific-practical conference ("Veterinary medicine in the path of innovative development", dedicated to the 15th anniversary of the Faculty of veterinary medicine)]. Grodno, 2015, pp. 95–100 (In Russian).

Информация об авторах

Кузнецов Илья Николаевич – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: i.n.kuznetsov@gmail.com

Ручай Николай Степанович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ruchai@belstu.by

Information about the authors

Kuznetsov Ilya Nikolaevich – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: i.n.kuznetsov@gmail.com

Ruchay Nikolay Stepanovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ruchai@belstu.by

Поступила 08.12.2016

УДК 542.61:547.9:663.543

Н. В. Брушко, Е. В. Феськова, О. В. Стасевич

Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ НА ВЫДЕЛЕНИЕ
ФЕРУЛОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СВЕКЛОВИЧНОГО ЖОМА**

В данной работе изучено влияние изменений условий жидкостной экстракции на эффективность выделения биологически активной феруловой кислоты из отходов переработки сахарной свеклы. Процесс выделения феруловой кислоты включал в себя стадии высушивания, измельчения свекловичного жома, его щелочного и последующего кислотного гидролиза, нейтрализации, экстракции феруловой кислоты этилацетатом, отделения органической фазы и ее концентрирования на ротационном испарителе. Для снижения экономических затрат при выделении феруловой кислоты были апробированы способы гидролиза и экстракции с применением меньшего объема водного гидролизующего агента, а также меньшего количества этилацетата для извлечения феруловой кислоты. Количественную оценку содержания феруловой кислоты в получаемых экстрактах контролировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Таким образом, было выявлено, что наиболее эффективные и экономически целесообразные условия экстракции предусматривают частичную декантацию водной фазы после гидролиза и последующую экстракцию суспензии этилацетатом, при этом соотношение растительного сырья, водной фазы и этилацетата должно составлять 1 : 13,5 : 13,5. Данный способ экстракции позволяет снизить расход этилацетата и повысить содержание феруловой кислоты в выделяемой фракции до 8,92% (мас.) по сравнению с экстрактом, который получали в соответствии со способом, описанным в литературе.

Ключевые слова: феруловая кислота, свекловичный жом, жидкостная экстракция, щелочной гидролиз, кислотный гидролиз, тонкослойная хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, масс-детекция, способы выделения.

N. V. Brushko, A. Feskova, O. V. Stasevich

Belarusian State Technological University

**THE INFLUENCE OF LIQUID EXTRACION CONDITIONS
ON THE ISOLATION OF FERULIC ACID FROM SUGAR BEET PULP**

The influence of conditions of liquid extraction on the effectiveness of isolation of biologically active ferulic acid from sugar beet pulp has been studied in this work. The process of isolation of ferulic acid included the stages of drying, grinding of sugar beet pulp, its alkaline and following acid hydrolysis, neutralization, ethyl acetate extraction of ferulic acid, separation of organic phase and its concentration at rotary evaporator. Towards to decrease the economical costs of isolation of ferulic acid several modes of hydrolysis and extraction have been performed. They have included the usage of less amounts of water hydrolysis agent and ethyl acetate for extraction of ferulic acid. The qualitative amount of ferulic acid in received extracts has been estimated by the method of high performance liquid chromatography. Therefore it has been found that the most effective and economical desirable conditions of extraction included the decantation of a half amount of water after the hydrolysis and following ethyl acetate extraction of received suspension. The proportion of plant material, water phase and ethyl acetate should be 1 : 13,5 : 13,5. This mode of extraction declines the amount of ethyl acetate and raises the content of ferulic acid in isolated fraction to 8,92% (mass.) in comparison with the extract received by the method of isolation which is performed at literature.

Key words: ferulic acid, sugar beet pulp, liquid extraction, alkaline hydrolysis, acid hydrolysis, thin-layer chromatography, high performance liquid chromatography, mass-detection, the modes of isolation.

Введение. Феруловая кислота (ФК) является природным фенилпропановым соединением, обладающим широким спектром биологической активности: антиоксидантной, противовоспалительной и антимикробной. Благодаря вышеперечисленным свойствам феруловая кислота может быть использована в качестве основы при создании лекарственных, профилактических и косметических средств. Ранее нами бы-

ло показано, что феруловая кислота содержится в отходах переработки сахарной свеклы в концентрации 0,2% мас. [1]. В результате деятельности сахарных комбинатов в Республике Беларусь в период сезонной переработки сахарной свеклы образуется от 16 500 до 23 000 т/сут свежего свекловичного жома, который частично используется для производства гранулированного корма для скота, а частично хранится

в жомовых ямах и должен подлежать утилизации. Таким образом, альтернативным способом переработки свекловичного жома является выделение из него биологически активной феруловой кислоты.

Наиболее часто для извлечения биологически активных веществ из растительного сырья применяют экстракционные технологии с использованием жидкого растворителя. Эффективность экстракции твердого вещества жидкостью зависит прежде всего от его растворимости и скорости перехода из одной фазы в другую. Растворимость можно изменить, подбирая соответствующий растворитель, в который переходит преимущественно требуемое вещество. Эффективность процесса увеличивается также при применении избытка растворителя. Однако при разработке технологии выделения биологически активного вещества из растительного сырья в производственных условиях применение избытка растворителя не является рациональным с экономической точки зрения. Такой параметр, как количество используемого растворителя для экстракции, в основном и определяет себестоимость выделяемого вещества. Таким образом, при разработке технологии выделения биологически активных веществ из растительного сырья для снижения их себестоимости актуальным вопросом является подбор такого минимального количества растворителя для экстракции, который бы обеспечивал максимальный выход продукта.

Основная часть. Целью работы является изучение влияния количества растворителя для экстракции на выход феруловой кислоты при выделении из свекловичного жома и выявление оптимального значения данного параметра.

Объектом исследования являлись образцы свекловичного жома, предоставленные ОАО «Городейский сахарный комбинат».

Были апробированы несколько способов выделения ФК из свекловичного жома. За основу был взят способ выделения феруловой кислоты из рисовых отрубей, представленный в литературе (базовый способ) [2].

Процесс выделения феруловой кислоты из мокрого свекловичного жома включал в себя следующие стадии:

- 1) высушивание растительного сырья при температуре, не превышающей 50°C;
- 2) измельчение сырья в электрической кофемолке;
- 3) проведение щелочного гидролиза растительного сырья в течение 24 ч (4 н NaOH);
- 4) проведение кислотного гидролиза полученной суспензии растительного сырья в течение 3 ч (конц. HCl, pH = 2);
- 5) нейтрализация полученной суспензии растительного сырья (NaOH, pH = 7);

б) экстракция феруловой кислоты из полученной суспензии растительного сырья этилацетатом в течение 24 ч;

7) отделение растительного сырья от жидкой фазы фильтрованием;

8) разделение органической фазы, содержащей феруловую кислоту, от воды;

9) упаривание органической фазы на роторном испарителе при пониженном давлении при температуре, не превышающей 50°C.

Как видно, перед экстракцией осуществляли стадии измельчения и гидролиза растительного сырья. Известно, что измельчение растительного материала значительно повышает эффективность экстракции за счет увеличения границы раздела фаз между твердым материалом и жидкостью. Комбинирование двух видов гидролиза обеспечивает полное высвобождение феруловой кислоты из соолигомерного состояния, в котором она присутствует в растении, связанная с полисахаридами, в основном арабинозой и лигнинами. Щелочная обработка по существу обеспечивает гидролитическое расщепление сложноэфирных связей, а кислотная – расщепление простых эфирных связей.

Экстракцию феруловой кислоты из гидролизованного сырья осуществляли этилацетатом. Этот растворитель хорошо растворяет феруловую кислоту и поэтому подходит для экстракции данного соединения. По описанной в литературе методике экстракцию этилацетатом осуществляют объемом, равным объему водной фазы, таким образом, расход этилацетата достаточно большой, и стоимость выделения, следовательно, высокая. С целью снижения объема растворителя было принято решение уменьшить объем добавляемой воды для гидролиза свекловичного жома. Для этого был осуществлен щелочной гидролиз при соотношении сухого сырья к водной щелочи 1 : 2; 1 : 7; 1 : 10. Однако применение малого объема гидролизующего агента приводило к набуханию растительного сырья, превращению его в вязкую аморфную массу, что препятствовало дальнейшему проведению кислотного гидролиза и экстракции этилацетатом. Поэтому было принято решение использовать соотношение сырья и гидролизующего водного раствора щелочи, как было описано в литературе (1 : 25). Прогидролизованная водная фаза до экстракции (Ф1), прогидролизованная водная фаза после экстракции (Ф2), а также этилацетатная фаза после проведения экстракции (Ф3) в соответствии с [2] были подвергнуты качественному анализу на содержание ФК и глюкозы (ГЛ) методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). ТСХ-анализ проводили на пластинах для ТСХ Kieselgel 60 F254 (Merck, США) в системах растворителей А: вода : пропанол-2 : 25%-ный водный

раствор аммиака (1 : 8 : 1) и Б: пропанол-2 : уксусная кислота : петролейный эфир : вода (9 : 6 : 3 : 1). Проявление пластин проводили в УФ-свете при длине волны 254 нм, а также в парах йода. Идентификацию соединений осуществляли путем сравнения окраски пятна и показателя R_f в соответствующей элюирующей системе с окраской и показателем стандартных образцов ФК и ГЛ соответственно. Результаты ТСХ-анализа фракций представлены в табл. 1.

Таблица 1
Результаты ТСХ-анализа фракций

Анализируемая фракция	Элюирующая система	Обнаруживаемое вещество, R_f
Ф1	А	ФК не обнаружена
	Б	ГЛ, $R_f = 0,9$
Ф2	А	ФК не обнаружена
	Б	Глюкоза, $R_f = 0,9$
Ф3	А	ФК, $R_f = 0,9$
	Б	ГЛ не обнаружена

Как видно из таблицы, в результате ТСХ-анализа феруловая кислота была идентифицирована в этилацетатной фазе, а в водной фазе она не была обнаружена. В водной фазе до и после экстракции также было обнаружено присутствие глюкозы. Полученный результат хорошо объясняется плохой растворимостью феруловой кислоты в воде и хорошей в этилацетате. Таким образом, для того чтобы избавиться от сахаров, растворимых в воде, и уменьшить расход растворителя, была апробирована частичная и полная декантация водной фазы после гидролиза. Модификации базового способа представлены в табл. 2.

Количественный анализ полученных экстрактов проводили на хроматографе «Waters» с масс-спектрометрическим детектором на ко-

лонке с обращенно-фазным силикагелем С18 Symmetry 250×4,6 мм. Элюирование осуществляли смесью ацетонитрила и бидистиллированной воды (20:80), подкисленной муравьиной кислотой до pH = 2,45, в изократическом режиме со скоростью потока элюента 0,5 см³/мин.

Идентификацию ФК осуществляли по времени удерживания $t_R = 21,1$ мин, которое совпадало со временем удерживания стандартного образца феруловой кислоты (Sigma, США), а также по УФ и масс-спектру в области положительных ионов, в котором наблюдался сигнал с $m/z = 195,55$, соответствующий молекулярному иону $[M + H]^+$, то есть феруловой кислоте. Количественное определение ФК осуществляли методом абсолютной калибровки при помощи графика, построенного по стандартным растворам ФК с концентрациями 0, 150, 550, 750, 1000 мкг/см³. Уравнение прямой при этом имело вид $y = 2316,372x + 253022,2$, коэффициент корреляции (R^2) равнялся 0,951.

Результаты количественной оценки представлены в табл. 3.

Как видно из таблицы, базовый способ позволяет получить экстракт с наибольшим выходом. Однако максимальное содержание феруловой кислоты в экстракте достигалось использованием способа 2. Выделение феруловой кислоты по способам 1, 3 и 4, которые предусматривали максимальное удаление водной фазы и экстракцию этилацетатом феруловой кислоты из прогидролизованного сырья сразу и по истечении 24 ч не являлись эффективными, несмотря на то, что феруловая хорошо растворима в данном растворителе. Эффективность способа 2 и базового говорит о том, что максимальная экстракция феруловой кислоты этилацетатом (несмотря на ее низкую растворимость в воде) происходит при ее извлечении из водной суспензии прогидролизованного сырья.

Таблица 2

Условия проведения экстракции

Способ экстракции	Условия гидролиза	Соотношение сырья и щелочного гидролизующего агента	Соотношение сырье : водная фаза : этилацетат	Условия экстракции
Базовый	4н NaOH, в течение 24 ч, конц. HCl (pH < 2) в течение 3 ч, нейтрализация	1 : 25	1 : 25 : 25	Экстракция этилацетатом суспензии в течение 24 ч, отделение растительного сырья от жидкости фильтрованием, разделение фаз
1			1 : 2 : 25	Декантация водной фазы, экстракция мокрого гидролизованного сырья этилацетатом
2			1 : 13,5 : 13,5	Частичная декантация водной фазы, экстракция суспензии этилацетатом
3			1 : 1 : 25	Полная декантация водной фазы центрифугированием, экстракция мокрого гидролизованного сырья этилацетатом
4			1 : 2 : 25	Декантация водной фазы, экстракция сырья этилацетатом в течение 24 ч

Таблица 3
Количественные характеристики способов
экстракции феруловой кислоты

Способ экстракции	Масса сырья, г	Выход экстракта из сырья, %	Содержание ФК в экстракте, %
Базовый	1,7095	3,29	5,67
1	10,0000	1,03	3,60
2	2,0000	1,06	8,92
3	2,0000	1,18	4,23
4	2,0000	1,40	2,58

Применение способа 2 для экстракции, который предполагает частичный слив водной фазы после гидролиза, позволяет получить более чистый экстракт, так как с водной фазой частично удаляются сахара, сократить время на экстракцию, поскольку она проводится сразу, а не по истечении 24 ч, а также снизить расход растворителя для экстракции в 1,85 раза, что значительно удешевляет процесс выделения феруловой кислоты.

Заключение. Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод о том, что наиболее эффективные и экономически целесообразные условия экстракции феруловой кислоты из свекловичного жома предусматривают частичную декантацию водной фазы после гидролиза и последующую экстракцию суспензии этилацетатом, при этом соотношение растительного сырья, водной фазы и этилацетата должно составлять 1 : 13,5 : 13,5. Данный способ экстракции позволяет снизить расход этилацетата и повысить содержание феруловой кислоты в выделяемой фракции до 8,92% (мас.) по сравнению с экстрактом, который получали в соответствии со способом, описанным в литературе. Полученные закономерности о влиянии объема растворителей на эффективность экстракции феруловой кислоты из свекловичного жома могут быть использованы сахарными комбинатами Республики Беларусь в качестве основы для разработки технологий альтернативной утилизации отходов переработки сахарной свеклы.

Литература

1. Шемет С. Н., Брушко Н. В., Стасевич О. В. Определение феруловой кислоты в сахарной свекле и продуктах ее переработки // Тезисы докладов 80-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 1–12 февраля 2016 г. Минск: БГТУ, 2016. С. 64.
2. Tilay A., Bule M., Kishenkumar J., Annapure U. Preparation of ferulic acid from agricultural wastes: it's improved extraction and purification // *Agricultural and food chemistry*, 2008, no. 56, pp. 7644–7648.

References

1. Shemet S. N., Brushko N. V., Stasevich O. V. [Determination of ferulic acid in sugar beetroot and it pulp]. *Tezisy dokladov 80-y nauchno-tekhnicheskoy konferentsii professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov* [Thesis of 80th scientific technical conference for higher-education teaching personnel, research scientist, PhD students]. Minsk, 2016, p. 64 (In Russian).
2. Tilay A., Bule M., Kishenkumar J., Annapure U. Preparation of ferulic acid from agricultural wastes: it's improved extraction and purification. *Agricultural and food chemistry*, 2008, no. 56, pp. 7644–7648.

Информация об авторах

Брушко Николай Владимирович – магистрант кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kostik029345@mail.ru

Феськова Елена Владимировна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lena.feskova@mail.ru

Стасевич Ольга Викторовна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: stasevich@belstu.by

Information about the authors

Brushko Nikolai Vladimirovich – Master's degree student, the Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kostik029345@mail.ru

Feskova Alena – PhD (Engineering), Senior Researcher, the Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: feskova@mail.ru

Stasevich Ol'ga Viktorovna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: stasevich@belstu.by

Поступила 15.11.2016

УДК 628.356+574.64

А. В. Игнатенко

Белорусский государственный технологический университет

**БЕЗРЕАГЕНТНОЕ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ
И КОНТРОЛЬ БИОБЕЗОПАСНОСТИ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД**

В статье рассмотрена проблема безреагентного обеззараживания осадков сточных вод (ОСВ) городских очистных сооружений канализации и контроля их биологической безопасности. Отмечено, что ОСВ являются биологически опасным отходом очистных сооружений и дальнейшее применение осадков в качестве удобрений возможно только после их обеззараживания. Один из перспективных способов обеззараживания ОСВ – СВЧ обработка.

В работе изучено влияние длительности и мощности СВЧ обработки на снижение общего количества колиформных бактерий (КБ), термотолерантных колиформных бактерий (ТКБ), численности мезофильных аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов (МАФAnM), яиц гельминтов (ЯГ), а также изменение уровня тепловыделения (Q) микроорганизмов в ОСВ.

Установлено, что при удельных энергозатратах 0,1 кВт·ч/кг СВЧ обработка ОСВ обеспечивает снижение содержания санитарно-показательных микроорганизмов и ЯГ до нормируемых значений. Исследование резистентности показателей КБ, ТКБ, МАФAnM, Q , ЯГ к СВЧ обеззараживанию ОСВ показало, что наиболее устойчивы к СВЧ обработке такие индикаторы биобезопасности ОСВ, как МАФAnM, Q , ЯГ. Между показателями МАФAnM и Q существует сильная корреляционная связь, что позволяет использовать биокалориметрию для оценки эффективности обеззараживания и сокращения длительности анализа безопасности ОСВ с 3 сут до 20 мин.

При задаваемом уровне эффективности обеззараживания ОСВ по показателю тепловыделения $\mathcal{E}_p = 95\%$ обеспечивается гарантированная безопасность ОСВ по показателям КБ, ТКБ, ЯГ. Это уменьшает перечень контролируемых показателей и снижает затраты на контроль биобезопасности ОСВ в лабораториях очистных сооружений.

Ключевые слова: осадки сточных вод, СВЧ обработка, обеззараживание, МАФAnM, колиформные бактерии, термотолерантные колиформные бактерии, яйца гельминтов, биокалориметрия, биобезопасность.

A. V. Ignatenko

Belarusian State Technological University

**REAGENTLESS DECONTAMINATION
AND BIOSAFETY CONTROL OF WASTE WATER SEDIMENTS**

In the article it was described a problem of secondary waste water sediments (WWS) decontamination and their biosafety control. It was marked that WWS are the biological danged wastes of sewage treatment plants and the application of non-toxic sediments as fertilizers is possible only after their disinfection. SHF treatment is one of the most promising methods of WWS decontamination to regulatory requirements.

In the work it was studied the influence of time and power SHF treatment at decreasing of a total quantity of coliform bacteria (CB), thermotolerant CB (TCB), mezophylic aerobic and faculty anaerobic microorganizms (MAFAnM), eggs of gelments (EG) and also the level of heat production of microorganisms (Q) in WWS.

SHF treatment at specific energy consumption 0.1 kWh/kg decreases a contamination by sanitary-indicative microorganisms and EG to regulatory requirements which allows the use of non-toxic WWS as agricultural fertilizers.

The research of resistivity of such safety indicators as CB, TCB, MAFAnM, Q , EG showed that the most stable parameters to SHF treatment were MAFAnM, Q , EG. There is a strong correlation between MAFAnM and Q parameters that makes it possible to use biocalorimetry for estimation of the decontamination efficiency and reduction in the duration of WWS safety analysis from 3 days to 20 min.

At the level of decontamination effectiveness $\mathcal{E}_p = 95\%$ it is provided a guaranteed safety on parameters CB, TCB, EG. It decreases a number of used indicators and cost of biosafety control at the laboratories of waste water sewage treatment plants.

Key words: waste water sediments, SHF treatment, decontamination, mezophylic aerobic and faculty anaerobic microorganizms, coli forms, thermotolerant coli forms, eggs of gelments, biocalorimetry, biosafety.

Введение. ОСВ являются одним из крупнотоннажных отходов очистных сооружений. Ежесуточный объем осадков составляет около 1% от объема очищенных стоков, при этом на долю избыточного активного ила приходится до 60–70% образующихся осадков [1].

ОСВ представляют собой биологически опасные отходы, содержащие широкий спектр патогенных микроорганизмов, паразитов (яиц гельминтов, цист простейших, вирусов и др.). Высокая выживаемость патогенов в окружающей среде создает экологическую опасность для живых организмов, не позволяет непосредственно использовать ОСВ в качестве удобрений и требует их обеззараживания.

Для обработки ОСВ используют реагентные и безреагентные методы. Среди реагентных методов обеззараживания наиболее широко применяется обработка гашеной или негашеной известью, дезинфицирующими веществами [1]. К недостаткам этих методов обеззараживания относится большой расход реагентов, а также их негативное влияние на рост и развитие растений.

Для использования ОСВ в качестве удобрений более перспективно применение безреагентных методов обеззараживания. Однако немногие методы, используемые при обработке воды, подходят для обеззараживания ОСВ. Так, обработка УФ волнами ввиду их низкой проникающей способности не обеспечивает обеззараживания в глубине ОСВ. Более перспективно использование СВЧ волн, обладающих большей проникающей способностью, и позволяющих одновременно проводить обезвоживание и обеззараживание ОСВ.

Для контроля эффективности обеззараживания ОСВ существует целый ряд показателей безопасности, однако не все из них нормируются из-за отсутствия дешевых методов их определения, сложности анализа разных групп патогенов и паразитов. В этой связи в качестве нормируемых показателей используются: содержание яиц гельминтов (ЯГ), мезофильных аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов (МАФАНМ), количество колиформных (КБ), термотолерантных колиформных бактерий (ТКБ), наличие патогенных микроорганизмов [2, 3].

Основными требованиями биологической безопасности ОСВ являются отсутствие патогенов, ЯГ, при допустимом содержании санитарно-показательных микроорганизмов КБ, ТКБ на уровне 10^2 – 10^3 кл/г [4].

Содержание патогенов на практике определяется редко из-за сложности и длительности контроля низких концентраций данных микроорганизмов. О присутствии патогенов судят по санитарно-показательным микрооргани-

мам, высокое содержание которых коррелирует с наличием патогенов.

Одной из санитарно-показательных групп микроорганизмов является МАФАНМ, однако их определение методом посева требует 3 сут.

Помимо МАФАНМ, были предложены также и другие санитарно-показательные микроорганизмы: бактерии группы кишечной палочки и сама кишечная палочка *E. coli*. Она является одной из наиболее многочисленных бактерий желудочно-кишечного тракта человека и животных, и ее содержание хорошо коррелирует с количеством патогенов. Однако *E. coli* труднее идентифицировать, поэтому вместо нее предложено использовать показатель КБ и ТКБ. Это позволяет упростить и сократить длительность анализа безопасности ОСВ с 3 до 1 сут.

Для сокращения длительности анализа биобезопасности ОСВ разрабатываются различные инструментальные экспресс-методы. Один из таких методов – биокалориметрия. Она позволяет быстро и точно определять содержание, видовой состав, активность и жизнеспособность микроорганизмов в жидких, твердых и пастообразных средах, а также оценивать влияние на них различных химических и физических факторов [5].

Основная часть. Целью данной работы является разработка биокалориметрического метода контроля биобезопасности ОСВ и эффективности их СВЧ обеззараживания.

В работе использовали ОСВ Минской очистной станции с влажностью $W = 85$ – 99% . Санитарно-микробиологические и паразитологические исследования ОСВ осуществляли в соответствии с источниками [2, 3]. Для паразитологических исследований ОСВ с $W = 97$ – 99% предварительно обезвоживали центрифугированием 5 мин при 1000 об./мин. Из подготовленных проб ОСВ выделяли ЯГ и анализировали их содержание и жизнеспособность по методу Н. А. Романенко [3]. Микроскопирование и подсчет ЯГ в образцах с учетом их жизнеспособности проводили с помощью светового микроскопа БИМАМ Р11:

$$C_{\text{яг}} = k \cdot N / V, \quad (1)$$

где k – доля жизнеспособных ЯГ; N – число ЯГ; V – объем осадка, дм^3 .

Для санитарно-микробиологических исследований использовали метод десятикратных разведений образцов в физиологическом растворе (ФР). Последние разведения высевали в питательный агар методом глубинного посева. Образцы выдерживали в термостате при 30°C в течение 3 сут. Содержание МАФАНМ (N_m) в ОСВ находили в соответствии с уравнением

$$N_m = a \cdot 10^f \cdot V / v \cdot m, \quad (2)$$

где a – среднее количество выросших колоний; V – объем ФР с ОСВ массой m ; v – объем посева на питательную среду; f – степень разведения образцов.

Для определения КБ и ТКБ проводили высеив разведений на среду Эндо. Посевы инкубировали при $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ (КБ) и при $(44 \pm 1)^\circ\text{C}$ (ТКБ) в течение 24 ч и подсчитывали число лактозо (+) и оксидазо (+) колоний.

СВЧ обеззараживание ОСВ проводили в СВЧ печи Samsung SE935GR ($f = 2450$ МГц, $p = 180\text{--}900$ Вт, $t = 0, 15$ с; 30 с; 60 с; 120 с; $m = 25\text{--}150$ г).

Эффективность антимикробной обработки ОСВ определяли по формуле

$$\mathcal{E}_p = (1 - P_t / P_0) \cdot 100\%, \quad (3)$$

где P_0 , P_t – показатели содержания или мощности тепловыделения микроорганизмов [5] до и после обеззараживания, соответственно.

Эффективность антипаразитарной обработки ОСВ оценивали процентным содержанием живых ($N_{ж}$) и погибших ($N_{п}$) паразитов:

$$\mathcal{E}_n = N_{п} / (N_{п} + N_{ж}) \cdot 100\%. \quad (4)$$

Константы деконтаминации ОСВ (k_d) при СВЧ обработке определяли как

$$k_d = \ln(N_t / N_0) / P \cdot t, \quad (5)$$

где P , t – удельная мощность (p / m) и время СВЧ обработки; N_0 , N_t – начальное и конечное содержание микроорганизмов или ЯГ.

Полученные данные обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

На рис. 1 приведены результаты анализа влияния времени СВЧ обработки на тепловыделение микроорганизмов ОСВ.

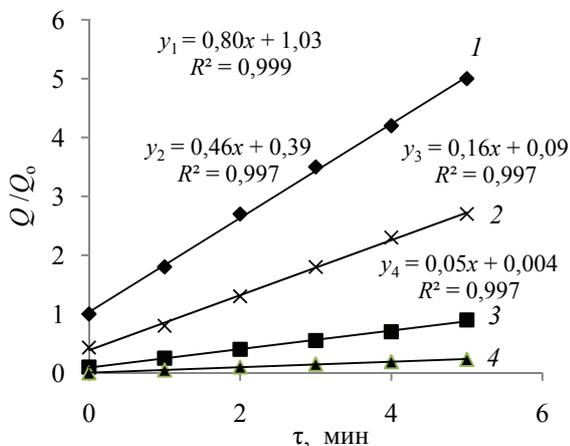


Рис. 1. Кинетика тепловыделения микроорганизмов от времени СВЧ обработки ОСВ:

1 – контроль; 2, 3, 4 – после СВЧ обработки ($p = 360$ Вт), $t = 15, 30, 60$ с

Снижение мощности тепловыделения микроорганизмов ОСВ, определяемой тангенсом угла наклона зависимости Q / Q_0 от t (рис. 1), указывает на гибель клеток после СВЧ обработки в течение десятков секунд. Это позволяет быстро обеззараживать ОСВ в потоке.

Эффективность деконтаминации ОСВ, помимо времени обработки, также зависит от удельной мощности СВЧ излучения (рис. 2).

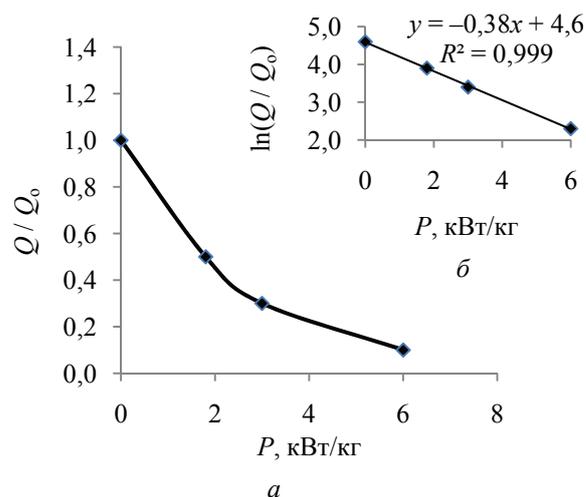


Рис. 2. Изменение относительной величины тепловыделения микроорганизмов от удельной мощности СВЧ обработки ОСВ в обычных (а) и полулогарифмических (б) координатах, $t = 60$ с

Полученные данные указывают, что изменение уровня тепловыделения микроорганизмов в ОСВ в зависимости от удельной мощности и времени СВЧ обработки описывается уравнением

$$Q_t = Q_0 \cdot \exp(-k \cdot P \cdot t). \quad (6)$$

Это позволяет определить константы гибели отдельных групп микроорганизмов и сравнить резистентность показателей безопасности ОСВ при СВЧ обработке (рис. 3).

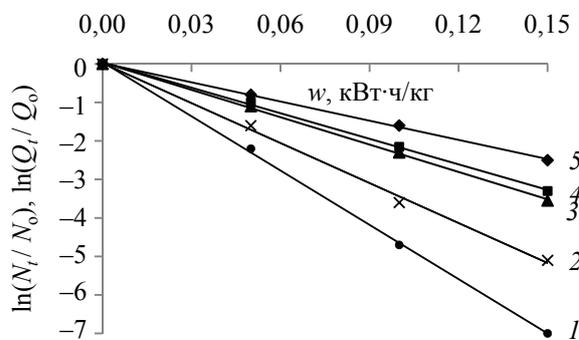


Рис. 3. Изменение показателей безопасности ОСВ от удельных энергозатрат СВЧ обработки в полулогарифмических координатах: 1 – КБ; 2 – ТКБ; 3 – МАФАНМ; 4 – Q ; 5 – ЯГ

Анализ резистентности различных групп микроорганизмов к СВЧ обеззараживанию показал, что из изученных индикаторов биобезопасности ОСВ (КБ, ТКБ, МАФАНМ, ЯГ) наиболее чувствителен к СВЧ обработке КБ, наиболее устойчивы – показатели ЯГ и МАФАНМ.

Между показателями МАФАНМ и Q существует сильная корреляционная связь. Это позволяет сократить длительность анализа безопасности ОСВ до 20 мин при использовании вместо показателя МАФАНМ быстро и точно контролируемого показателя Q .

Заключение. В работе проведено исследование СВЧ обеззараживания ОСВ. Установлено, что при удельных энергозатратах 0,1 кВт·ч/кг снижается содержание санитарно-показательных микроорганизмов и ЯГ до нормируемых значений. Это позволяет использовать нетоксичные ОСВ в качестве сельскохозяйственных удобрений.

Для экспресс-контроля биобезопасности ОСВ использован биокалориметрический метод анализа. Показано, что изменение уровня тепловыделения микроорганизмов в ОСВ в зависимости от удельной мощности СВЧ обработки носит экспоненциальный характер и хорошо коррелирует с изменением показателя МАФАНМ. Это позволяет сократить трудоемкость и длительность анализов биобезопасности ОСВ с 3 сут до 20 мин.

При задаваемом уровне безопасности ОСВ по показателю тепловыделения $\mathcal{E}_p = 95\%$ обеспечивается гарантированное обеззараживание ОСВ по показателям КБ, ТКБ, ЯГ. Это уменьшает перечень анализируемых показателей, снижает затраты на контроль и позволяет использовать биокалориметрию для быстрой и точной оценки биобезопасности ОСВ в лабораториях очистных сооружений.

Литература

1. Прикладная экобиотехнология: учеб. пособие: в 2 т. / А. Е. Кузнецов [и др.]. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. Т. 1. 629 с.; т. 2. 485 с.
2. МУК 4.2.1884-04. Методы контроля. Биологические и микробиологические факторы. Санитарно-микробиологический и санитарно-паразитологический анализ воды поверхностных водных объектов. М.: Стандартинформ, 2010. 41 с.
3. МУК 4.2.796-99. Методы санитарно-паразитологических исследований (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 22.12.1999). М.: Стандартинформ, 2000. 36 с.
4. ГОСТ Р 17.4.3.07-2001. Охрана природы. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений. М.: Стандартинформ, 2008. 5 с.
5. Игнатенко А. В., Гриц Н. В. Микробиологические, органолептические и визуальные методы контроля качества пищевых товаров. Микрокалориметрия: лаб. практикум. Минск: БГТУ, 2003. 114 с.

References

1. Kuznetsov A. E., Gradova N. B., Lushnikov S. V., Engel'khart M., Vaysser T., Chebotareva M. V. *Prikladnaya ekobiotekhnologiya: v 2 t.* [Applied Ecobiotechnology: in 2 vol.]. Moscow, BINOM. Laboratoriya znaniy Publ., 2010. Vol. 1. 629 p.; vol. 2. 485 p.
2. MUK 4.2.1884-04. Method of measurement Biological and microbiological factors. Sanitary-microbiological and sanitary-parazitological analyses of ground water objects. Moscow, Standartinform Publ., 2010. 41 p. (In Russian).
3. MUK 4.2.796-99. Methods of sanitary-parazitological research. Moscow, Standartinform Publ., 1999. 36 p. (In Russian).
4. GOST R 17.4.3.07-2001. Nature protection. Soils. Requirements for sewage sludge use for fertilization. Moscow, Standartinform Publ., 2008. 5 p. (In Russian).
5. Ignatenko A. V., Grits N. V. *Mikrobiologicheskiye, organolepticheskiye i vizual'nyye metody kontrolya kachestva pishchevykh tovarov. Mikrokalorimetriya: lab. praktikum* [Microbiological, organoleptic and visual methods of foodstuffs quality control. Microcalorimetry. Laboratory manual]. Minsk, BGTU Publ., 2003. 114 p.

Информация об авторе

Игнатенко Аркадий Васильевич – кандидат биологических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ignatenko_av@tut.by

Information about the author

Ignatenko Arkadiy Vasil'yevich – PhD (Biology), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ignatenko_av@tut.by

Поступила 17.11.2016

УДК628.316:54:666.962.3

Е. Г. Сапон, В. Н. Марцунь

Белорусский государственный технологический университет

**ОЧИСТКА ВОЗВРАТНЫХ ПОТОКОВ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ
ОТ ФОСФАТОВ ОБОЖЖЕННЫМ ДОЛОМИТОМ**

Сокращение запасов разведанного фосфорсодержащего сырья и борьба с эвтрофикацией водных объектов являются хорошими стимулами для разработки способов извлечения фосфатов на очистных сооружениях канализации. В работе определены потоки очистных сооружений, из которых фосфор может быть извлечен в доступной для последующего использования форме.

Показано, что обожженный доломит является материалом, обеспечивающим эффективное извлечение фосфатов. При его использовании для очистки фугата и иловой воды максимальная степень удаления фосфатов составляла 99,8%. Степень очистки от фосфатов зависит от дисперсности и активности материала.

Исследованы кинетика удаления фосфатов и варианты интенсификации процесса. Установлено, что в наибольшей степени интенсифицирует процесс удаления фосфатов ультразвуковая обработка, при использовании которой за 15 мин степень очистки превысила 85%. Аэрация суспензии обожженного доломита в очищаемой жидкости позволяет за 30 мин. достигнуть 95%-ной степени очистки.

Определены условия отделения отработанного материала, его влажность, химический и фазовый состав. Влажность отработанного материала составляет 91%, содержание фосфора в сухом веществе достигает 2,16 мас. %. На основе рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии установлено, что в результате протекающих химических реакций образуются магний-аммоний фосфат, фосфат магния и брусит.

Исходя из результатов проведенных исследований предложена принципиальная схема удаления фосфатов из потоков, образующихся при обработке осадков сточных вод, на основе применения обожженного доломита. Реализация данной технологии позволит извлечь до 20% фосфора, поступающего на очистные сооружения, и использовать его в составе отработанного обожженного доломита в качестве почвоулучшающей добавки.

Ключевые слова: фосфаты, иловая вода, фугат, обожженный доломит.

Ye. G. Sapon, V. N. Martsul

Belarusian State Technological University

**THE PHOSPHATES REMOVAL FROM SIDE-STREAMS
OF WASTEWATER TREATMENT PLANTS BY BURNED DOLOMITE**

Reducing reserves of phosphorus raw materials and control of eutrophication of water bodies are good incentives for the development of methods for phosphates recovery on sewage treatment plants. The article presents side-streams of wastewater treatment plant, from which phosphorus can be recovered in an accessible for future use form.

It is shown that the burned dolomite provides effective removal of phosphates. The highest degree up to 99.8% of phosphates purification from supernatant water and sludge was achieved. The degree of purification depends on particle sizes and activity of the material.

The kinetic of phosphates removal from side-streams of wastewater treatment plant and techniques for process intensification were investigated. It is established, that ultrasound treatment provides the highest most intensity of the process, after 15-minute applying the purification degree was greater than 85%. Aeration of suspension «burned dolomite – treatment water» allows to achieve the purification degree up to 95% in 30 minutes.

The conditions of separation, humidity, chemical and phase composition of the waste material were investigated. Humidity up to 91 wt. %, the phosphorus content up to 2.16 dry wt. % were observed. Using X-ray diffraction techniques and FTIR spectroscopy it was found that magnesium ammonium phosphate, magnesium phosphate and brushite are results of occurring chemical reactions.

Based on this study process flow scheme of phosphates removal from streams obtained during sludge treatment applying burned dolomite was suggested. The implementation of this technology make it possible to remove up to 20% of phosphorus entering to wastewater treatment plant, and use it as a soil additive.

Key words: phosphates, sludge water, supernatant water, burned dolomite.

Введение. Отведение недостаточно очищенных от фосфатов сточных вод приводит к эвтрофикации водных объектов, которая является причиной избыточного роста водорослей и нарушения функционирования естественных экосистем [1, 2]. Особенно чувствительны к ним водные объекты с замедленным водообменом – озера, водохранилища. С позиции защиты рек и водоемов Беларуси от эвтрофирования содержание фосфатов, не превышающее 0,030 мг Р/л, характеризует состояние водных экосистем как благополучное [3, 4]. По результатам мониторинга поверхностных вод за 2010–2015 годы, как правило, среднегодовые концентрации фосфора для основных водных бассейнов превышали указанное выше значение. Например, в 2014 г. в 24% отобранных проб воды в реке Неман регистрировались концентрации фосфат-иона, превышающие ПДК_{р,х} (0,066 мг Р/л) [5].

К негативным последствиям сброса фосфора со сточными водами также следует отнести то, что он практически полностью выводится из хозяйственного оборота. Ежедневно в результате жизнедеятельности одного человека в сточные воды поступает до 1,2 г фосфора. При численности человечества в 7 млрд. фосфорная нагрузка на мировой океан составляет 3 млн. т./год, или 15% от добываемого количества [6]. Вместе с тем фосфор относится к исчерпаемым ресурсам и при сохранении существующих темпов добычи и использования его разведанных запасов хватит не более чем на 125 лет [7, 8]. При этом качество фосфорсодержащего сырья и его доступность будут ухудшаться, что неизбежно приведет к увеличению затрат на его добычу, обогащение, транспортировку и др. Все это является хорошим стимулом для поиска новых источников удовлетворения потребности в фосфоре. Одним из них являются коммунальные сточные воды [8]. Фосфор может быть извлечен из сточных вод, избыточного активного ила, золы от сжигания осадков сточных вод, возвратных потоков, образующихся на очистных сооружениях в результате обработки осадков сточных вод. Качество получаемых фосфорсодержащих продуктов зависит от применяемых технологий извлечения и состава сточных вод. Так, ограничивающим фактором их использования может быть совместный сброс на очистные сооружения промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод [8].

Значительный вклад в общую нагрузку фосфора на сооружения биологической очистки вносит возврат иловой воды из уплотнителей и иловых площадок, аэробной и анаэробной стабилизации и фугата обезвоживания осадков сточных вод (возвратных потоков) в приемную камеру очистных сооружений. В этих потоках

может содержаться до 60% фосфора, связанного на стадии биологической очистки [9]. Концентрация фосфора в них может достигать 200 мг Р/л, что в 20 раз больше, чем в поступающих на очистку сточных водах [9, 11].

Наиболее широко применяемым методом очистки сточных вод от фосфатов является использование коагулянтов, как правило, солей железа и алюминия. Однако в этом случае фосфор удаляется из сточных вод в составе осадков в форме, практически не доступной для растений.

На сегодняшний день реализовано несколько технологий, позволяющих извлекать фосфор из возвратных потоков очистных сооружений в доступном для последующего сельскохозяйственного использования. В США, Канаде и Японии внедрены установки, обеспечивающие связывание фосфатов в виде гранул, состоящих из кристаллов магний-аммоний фосфата, фосфатов кальция и магния [8, 9]. В основе применяемых технологий лежит использование таких реагентов, как известковое молоко, гидроксид магния, смесь гидроксида натрия и хлорида магния.

Наряду с кристаллизацией высокоэффективным методом очистки сточных вод от фосфатов является сорбция. Перспективно использование местных материалов, обладающих высоким потенциалом удаления фосфора и доступностью. Ранее нами показано, что для эффективного удаления фосфатов из возвратных потоков очистных сооружений может быть использован обожженный доломит (температура обжига 600–750°C) [10, 11]. Фазовый состав материала характеризуется наличием карбонатов кальция и магния и оксида магния. Основным механизмом извлечения фосфатов при его использовании является протекание химических реакций с участием гидроксида магния [12].

Целью данной работы было определение условий, обеспечивающих максимальное удаление фосфатов из возвратных потоков очистных сооружений с помощью обожженного доломита.

Основная часть. Объектами исследования в работе являлись доломит обожженный, возвратные потоки очистных сооружений, растворы фосфатов.

В работе использовали доломит месторождения Руба, который подвергали термообработке, в ходе ее варьировали следующие параметры: продолжительность, температуру, добавки-интенсификаторы обжига, дисперсность доломита. Об эффективности процесса судили по содержанию активного оксида магния, который определяли согласно ГОСТ 22688-77 [13]. Удельную поверхность материала определяли на анализаторе

удельной поверхности и пористости NOVA 2200 (Quantachrome Corp. США) методом адсорбции азота.

Иловые воды и фугат отбирали на очистных сооружениях с нагрузкой более 100 000 эквивалентных жителей. Отбор проб проводили в период с марта по май и с сентября по ноябрь 2016 года. Содержание фосфатов, азота аммонийного и значение pH в отобранных пробах представлены в табл. 1.

Растворы фосфатов с концентрацией 100 мг P/л готовили растворением навески KH_2PO_4 (ч. д. а.) в дистиллированной воде.

Исследование кинетики удаления фосфатов обожженным доломитом проводили на иловых водах из илоуплотнителя и фугате. Материал дозировали в пробу при постоянном перемешивании, дозировка обожженного доломита была принята по результатам ранее проводимых исследований и составляла 10 кг/м^3 [11]. Интенсивность перемешивания выбирали исходя из необходимости поддержания материала во взвешенном состоянии. Контроль содержания фосфатов и pH осуществляли через равные интервалы времени в течение 120 мин. Эксперименты проводили при температуре $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

В работе также выполнена оценка влияния аэрации и обработки ультразвуком (УЗ) на интенсивность удаления фосфатов. Для аэрации использовали воздухоувлукку АС-9603, расход воздуха – $300 \text{ дм}^3/\text{дм}^3 \cdot \text{ч}$. Обработку УЗ проводили в течение 5 мин с использованием ультразвуковой установки ИЛ100-6/1 при мощности излучателя 315Вт, после этого пробу перемешивали в течение 10 мин в режиме, указанном выше, и повторно обрабатывали УЗ. Пробы отбирали каждые 15 мин.

Для характеристики процессов отделения твердой фазы и обоснования вариантов последующего использования отработанного материала определяли скорость осаждения осадка, его объем, влажность и химический состав. Осаждение проводили в цилиндре объемом 250 см^3 . Объем осадка и концентрацию взвешенных веществ в надосадочной жидкости определяли после 15 мин отстаивания. Отстоявшийся осадок высушивали для определения его влажности, химического и минералогического состава.

Содержание фосфатов в предварительно отфильтрованных пробах определяли фотоколориметрическим методом в соответствии с ISO 6878 [14], а полученные значения пересчитывали на фосфор. Азот аммонийный анализировали в соответствии с ПНД Ф 14.1:2.4.276-2013 [15]. Значение pH определяли потенциометрическим методом на pH-метре И-160.1 МП с комбинированным электродом ЭСКЛ-08М.1, влажность осадка отработанного материала –

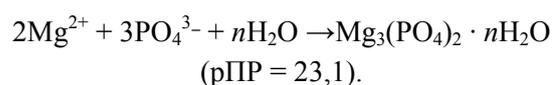
гравиметрически. Химический состав обожженного доломита и сухого остатка отработанного материала определяли методом энергодисперсионного анализа на электронном микроскопе JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201. Фазовый состав материалов устанавливали на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS и ИК-Фурье спектрометре Nexus E.S.P.

Результаты и обсуждение. В результате обжига доломита при температуре до 750°C происходит его разложение с образованием оксида магния и карбоната кальция. С целью снижения температуры обжига и степени разложения карбонатного сырья используют различные солевые добавки. Наиболее полная информация о механизме их действия представлена в работе [16]. Следует отметить, что химическая активность оксида магния в значительной степени определяется его фазовым состоянием и размером кристаллов, зависящих от условий проведения обжига. Известно, что с увеличением температуры обжига наблюдается рост размеров кристаллов и снижается их способность к гидратации [17]. Это подтверждается результатами исследования влияния режимов обжига доломита на его активность и степень очистки фугата от фосфатов, представленными в табл. 2.

При прочих равных условиях обжига использование различных солевых добавок приводит к различным значениям активности обожженного доломита. По ее увеличению их можно расположить в ряд: CaCl_2 , NaCl , Na_2CO_3 , NaHCO_3 .

По сравнению с другими добавками использование для обжига добавки гидрокарбоната натрия позволяет в два раза увеличить активность обожженного доломита. Необходимо также отметить, что увеличение активности коррелирует с ростом степени очистки фугата от фосфатов. Наибольшая степень очистки – 97,2%, достигнута при использовании доломита с наибольшей активностью, а наименьшая наблюдалась в противоположном случае.

Активный оксид магния в воде образует гидроксид, за счет чего происходит увеличение значения pH. Гидроксид магния образует с фосфатами малорастворимые соединения по уравнению



В присутствии ионов аммония, которые в значительных количествах содержатся во всех возвратных потоках очистных сооружений, фосфаты связываются в магний-аммоний фосфат:

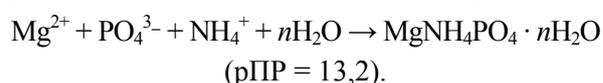


Таблица 1

Содержание фосфатов, азота аммонийного и значение рН в возвратных потоках очистных сооружений канализации

Показатель	Исходная сточная вода	Фугат	Иловая вода
Фосфаты, мг Р/дм ³	4–10	100–180	20–70
рН	7,4–8,2	6,4–7,0	6,7–7,5
Азот аммонийный, мг N/дм ³	20–40	40–60	10–30

Таблица 2

Сравнение эффективности применения обожженного доломита для очистки фугата

Добавка	Удельная поверхность, м ² /г	Потеря массы при обжиге, % мас.	Активность, % MgO	рН очищенной воды	Степень очистки от фосфатов, %
NaHCO ₃ ¹⁾	14	22,4	9,6	9,66	96,6
NaHCO ₃ ¹⁾	10	23,2	10,2	9,59	97,2
Без добавки ¹⁾	10	11,5	3,0	8,54	86,6
CaCl ₂ ¹⁾	10	24,1	2,6	8,42	73,0
NaCl ¹⁾	10	18,2	5,2	8,66	90,1
KNO ₃ ¹⁾	10	28,1	4,6	8,06	71,7
Na ₂ CO ₃ ¹⁾	10	13,8	4,8	8,73	90,1
Без добавки ²⁾	10	17,8	3,0	9,24	94,6

¹⁾ Режим обжига доломита – 30 мин при 500°C и 15 мин при 700°C;

²⁾ Режим обжига доломита – 60 мин при 750°C.

Для определения оптимального времени взаимодействия и выбора вариантов интенсификации связывания фосфатов проведен эксперимент по удалению фосфатов из фугата обезвоживания осадков сточных вод обожженным доломитом с удельной поверхностью 14 м²/г.

Результаты исследования приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, УЗ-обработка наиболее сильно интенсифицирует процесс извлечения фосфатов. Степень очистки за первые 15 мин взаимодействия достигает 87%, что на 25% больше, чем в условиях механического перемешивания. Это

объясняется увеличением удельной поверхности твердой фазы в результате диспергирования частиц доломита. Стоит отметить, что образующиеся мелкодисперсные частицы доломита могут увеличить время разделения суспензии. Аэрация также способствует ускорению процесса. Так, уже за первые 15 мин степень очистки превысила 77%, а после 30 мин аэрации степень очистки достигла 95% и сравнялась со степенью очистки при УЗ-обработке. Для всех исследуемых вариантов максимальная степень удаления фосфатов была достигнута за 2 ч и составляла 99,8%.

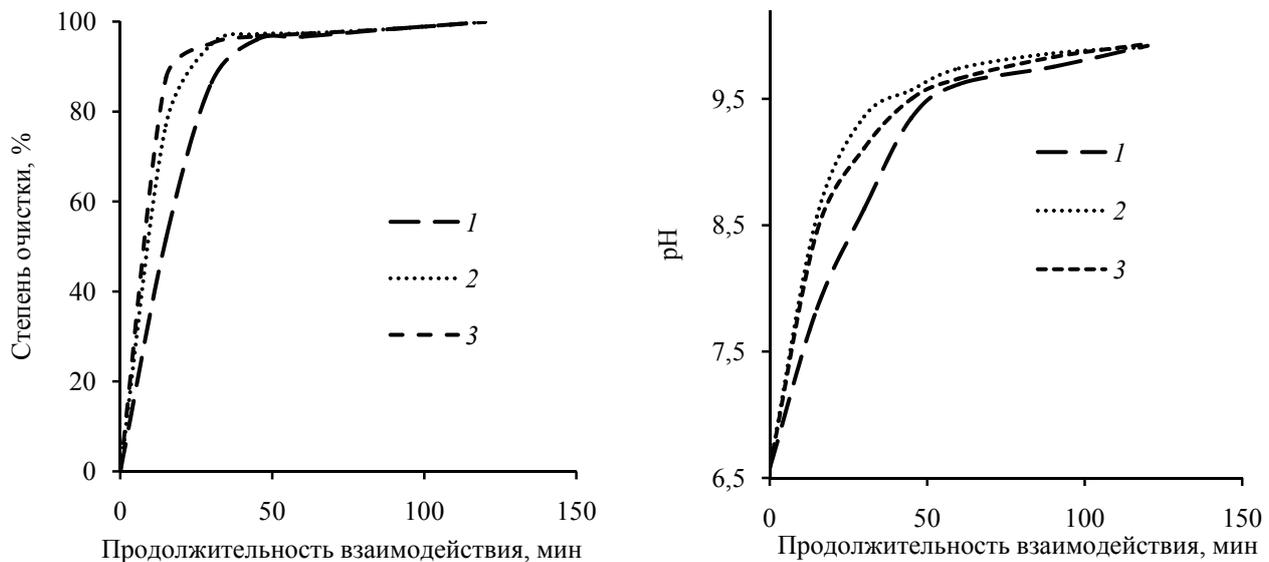


Рис. 1. Зависимости степени очистки и рН фугата от времени: 1 – механическое перемешивание; 2 – с аэрацией; 3 – с УЗ-обработкой

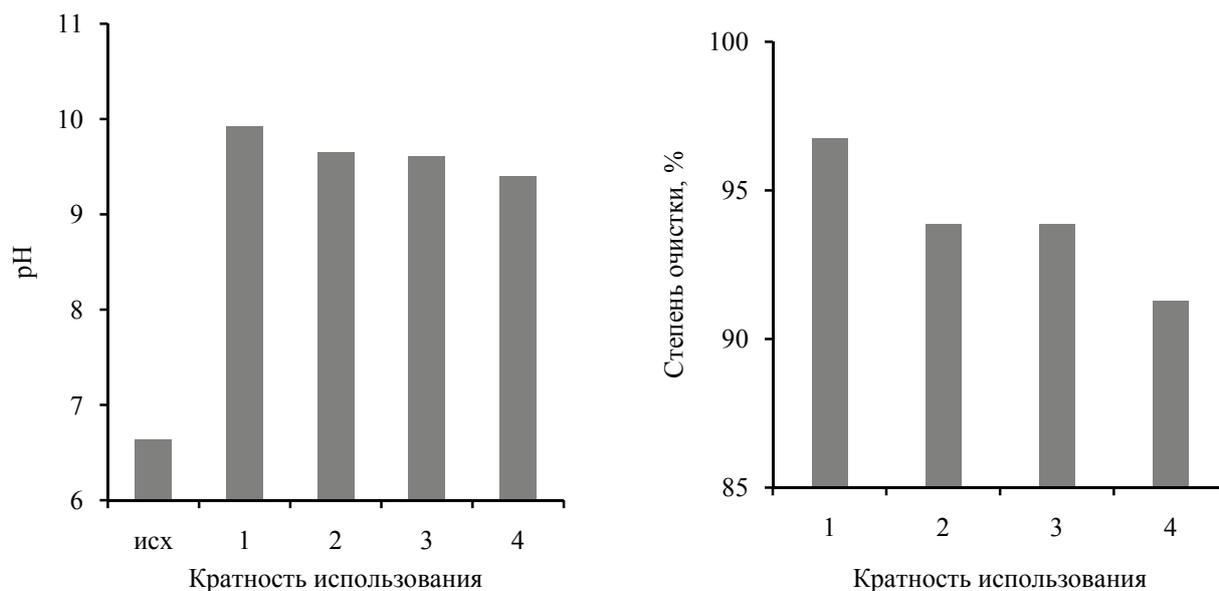


Рис. 2. Зависимость степени очистки и рН иловой воды от кратности использования:
исх – исходная иловая вода

Учитывая, что в течение однократного контакта обожженного доломита с иловой водой его химическая активность остается достаточно высокой, в работе исследовали возможность его многократного использования при УЗ-обработке. Исходная концентрация фосфатов в иловой воде составляла 30 мг Р/дм³. Эксперимент состоял в последовательном проведении нескольких 15-минутных циклов с УЗ-обработкой, после которых пробу отстаивали в течение 15 мин, надосадочную жидкость сливали сифоном, определяли в ней концентрацию фосфатов и рН. Перед анализом мелкодисперсные частицы отделяли от воды центрифугированием в течение 2,5 мин при 3000 мин⁻¹. К осадку приливалась свежая порция иловой воды. Результаты эксперимента представлены на рис. 2.

Коэффициент детерминации уравнения (R^2) равен 98,8%, стандартная ошибка 3,74%, значение абсолютной ошибки 2,61%. Аппроксимация результатов полученным уравнением регрессии показана на рис. 3 пунктирной линией, сплошной линией показаны границы 95%-ного интервала прогнозирования. Степень очистки для второго и последующих циклов снизилась, однако она осталась довольно высокой и после четырех циклов составляла 91%.

Как видно из данных табл. 3, концентрация фосфора в сухом веществе отработанного материала находится в диапазоне 1–2 мас. %. По данным рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии установлено наличие в составе отработанного материала магний-аммоний фосфата и фосфата магния, а также брусшита.

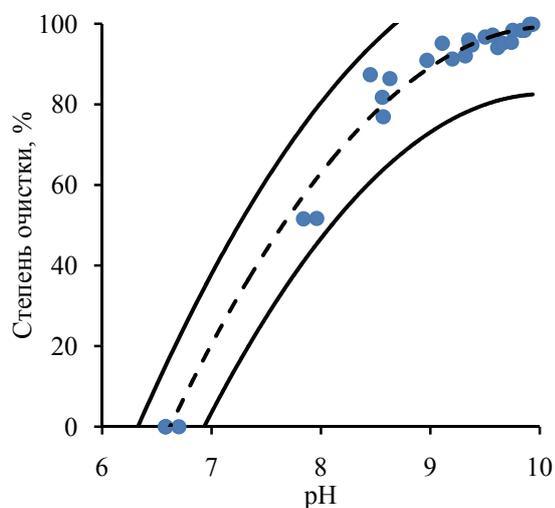


Рис. 3. Зависимость степени очистки от рН очищенной воды

Таблица 3

Химический состав материалов

Элемент	Содержание, мас. %		
	исходный доломит	после контакта с фугатом	после контакта с иловой водой
C	4,92	6,63	5,81
O	39,33	38,40	41,61
Mg	15,12	11,94	11,98
Al	0,47	0,85	0,68
Si	1,51	0,91	1,13
P	–	2,16	1,10
K	–	0,55	0,51
Ca	37,16	36,30	34,91
Fe	0,9	0,58	0,85
Zn	–	1,72	1,43

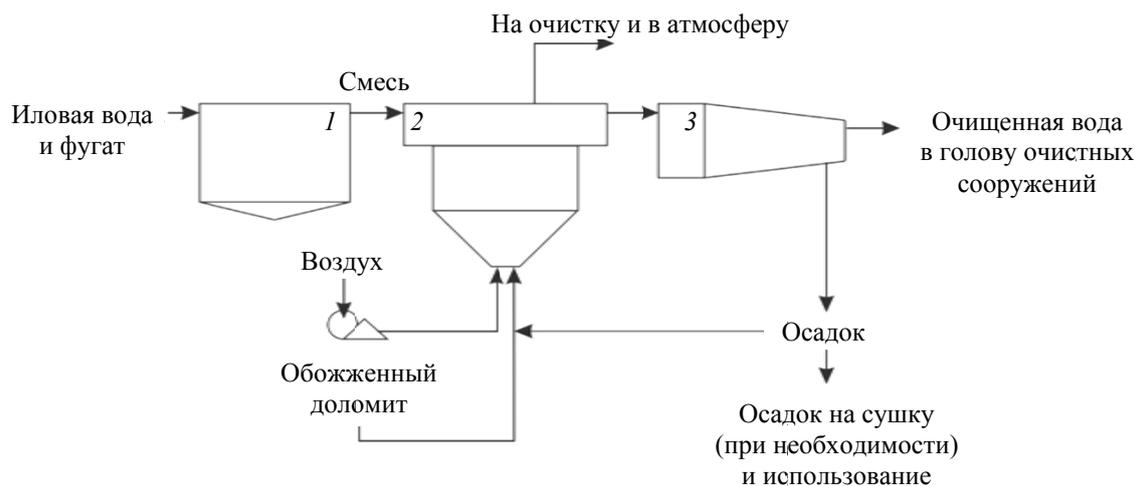


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема очистки возвратных потоков очистных сооружений:
1 – емкость-накопитель; 2 – реактор взвешенного слоя; 3 – центрифуга

С учетом того, что перечисленные соединения применяются в качестве фосфорсодержащих удобрений [8], отработанный в процессе очистки материал может быть использован в качестве почвоулучшающей добавки, содержащей фосфор. При определении дозы внесения данного материала необходимо учитывать, что он может содержать катионы цинка и алюминия.

Вместе с тем как для фугата, так и иловой воды наблюдается сильная корреляция между значением степени очистки от фосфатов (η) и остаточным значением pH. Стоит также отметить, что фосфаты наиболее полно удаляются в области значений pH более 9,3. На основе представленных выше данных получено уравнение регрессии второго порядка, которое имеет следующий вид:

$$\eta = -7,36 + 1,65 \cdot \text{pH} - 0,082 \cdot \text{pH}^2.$$

Суспензия обожженного доломита после взаимодействия с фугатом характеризуется хорошими седиментационными свойствами. После 15-минутного отстаивания объем осадка не превышал 14% объема суспензии, концентрация взвешенных веществ в надосадочной жидкости не превышала 220 мг/дм³, а соответствующая этому степень уноса – 2,2%. Влажность образовавшегося осадка составляла 91%.

Химический состав исходного обожженного доломита и сухого вещества осадка, образующегося в результате взаимодействия его с иловой водой и фугатом, представлен в табл. 3.

На основе полученных данных предложена принципиальная схема очистки возвратных потоков очистных сооружений от фосфатов, представленная на рис. 4.

Вода из илоуплотнителя и от центрифуг обезвоживания осадка поступает в емкость-накопитель. Далее смесь иловых вод направляется в реактор, куда также дозируется обожженный доломит, активность которого превышает 9% MgO. Аэрация и перемешивание в реакторе обеспечиваются воздухом. Отходящий газ отводится в атмосферу. После достижения необходимой степени очистки от фосфатов суспензия подвергается разделению путем центрифугирования, осаждения или в гидроциклонах. Очищенная вода поступает в голову очистных сооружений. Осадок направляется на сушку (при необходимости) и использование. Реализация данной технологии позволит извлечь до 20% фосфора от общего количества, поступающего на очистные сооружения.

Выводы. Экспериментально показана высокая эффективность применения обожженного доломита для очистки возвратных потоков очистных сооружений. Установлено, что на степень удаления фосфатов наибольшее влияние оказывает активность обожженного доломита. Использование для обжига доломита гидрокарбоната натрия позволяет обеспечить наибольшую активность обожженного доломита.

Определены условия, обеспечивающие наибольшую степень очистки от фосфатов обожженным доломитом возвратных потоков очистных сооружений. Максимальная степень очистки фугата составляла 99,8%. Предложены способы интенсификации процесса – УЗ-обработка и аэрация. Получено эмпирическое уравнение, позволяющее прогнозировать степень очистки по значению pH обрабатываемой жидкости. Показано, что отработанный материал может найти применение в качестве почвоулучшающей добавки.

Литература

1. Smith V. H., Tilman G. D., Nekola J. C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Environmental pollution*, 1999, vol. 100, no. 1, pp. 179–196.
2. Бутько А. А., Родькин О. И. Прогнозирование поступления фосфора в водные объекты с территории агроландшафтов // *Экологический вестник*. 2012. № 2. С. 76–83.
3. Комплексная экологическая классификация качества поверхностных вод суши / О. П. Оксюк [и др.] // *Гидробиологический журнал*. 1993. Т. 29, вып. 4. С. 62–76.
4. Кадацкая О. В. Содержание минерального фосфора в речных водах бассейна Днепра: пространственно-временной анализ // *Природопользование*. 2009. № 16. С. 49–56.
5. Результаты наблюдений мониторинга поверхностных вод [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://www.nsmos.by/tmp/fckimages/NSEM book 2014/2-monitoring poverhnostnyh vod.pdf](http://www.nsmos.by/tmp/fckimages/NSEM%20book%202014/2-monitoring%20poverhnostnyh%20vod.pdf). Дата доступа: 17.11.2016.
6. Van Vuuren D. P., Bouwman A. F., Beusen A. H. W. Phosphorus demand for the 1970–2100 period: a scenario analysis of resource depletion. *Global environmental change*, 2010, vol. 20, no. 3, pp. 428–439.
7. Cordell D., White S. Peak phosphorus: clarifying the key issues of a vigorous debate about long-term phosphorus security. *Sustainability*, 2011, vol. 3, no 10, pp. 2027–2049.
8. Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options / D. Cordell [et al.]. *Chemosphere*, 2011, vol. 84, no. 6, pp. 747–758.
9. Nitrogen and Phosphorus-Rich Sidestreams: Managing the Nutrient Merry-Go-Round / Phillips H. M. [et al.]. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2006, no. 7, pp. 5282–5304.
10. Сапон Е. Г., Марцуль В. Н. Исследование очистки сточных вод от фосфатов материалами, полученными из природного сырья и отходов // *Труды БГТУ*. 2015. № 3: Химия и технология неорганических веществ. С. 20–28.
11. Sapon Ye. G., Martsul V. N. Phosphorus recovery from effluents of sludge treatment using sorption materials. *Selection publications from the Water Harmony project: Water Research and Technology*, 2015, pp. 178–184.
12. Roques H., Nugroho-Jeudy L., Lebugle A. Phosphorus removal from wastewater by half-burned dolomite. *Water Research*, 1991, vol. 25, no. 8, pp. 959–965.
13. Известь строительная. Методы испытаний: ГОСТ 22688-77; введ. 01.01.1979. М.: ИПК «Издательство стандартов», 1997, 19 с.
14. Качество воды. Определение фосфора. Спектрометрический метод с молибдатом аммония: СТБ ИСО 6878–2005; введ. РБ 01.06.2006. Минск: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2005, 20 с.
15. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера. ПНД Ф 14.1:2.4.276–2013; введ. 28.08.2013. М., 2013. 22 с.
16. Носов А. В., Черных Т. Н., Крамар Л. Я. Эффективность различных добавок-интенсификаторов при обжиге доломитов // *Строительные материалы*. 2014. № 6. С. 71–76.
17. Влияние морфологии минералов доломитового вяжущего на прочность / Т. Н. Черных [и др.] // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура*. 2014. Т. 14, № 3. С. 35–40.

References

1. Smith V. H., Tilman G. D., Nekola J. C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Environmental pollution*, 1999, vol. 100, no. 1, pp. 179–196.
2. But'ko A. A., Rod'kin O. I. Prediction of phosphorus in water bodies from the territory of agricultural landscapes. *Ekologicheskiy vestnik* [Ecological bulletin], 2012, no. 2, pp. 76–83 (In Russian).
3. Oksiyuk O. P., Zhukinskiy V. N., Braginskiy L. P., Linnik P. N., Kuz'menko M. I., Klenus V. G. Complex ecological classification of surface water quality. *Gidrobiologicheskiy zhurnal* [Journal of hydrobiological], 1993, vol. 29, no. 4, pp. 62–76 (In Russian).
4. Kadatskaya O. V. The content of mineral phosphorus in the river waters of the Dnieper River Basin: spatial and temporal analysis. *Prirodopol'zovaniye* [Nature Management], 2009, no 16, pp. 49–56 (In Russian).
5. *Rezultaty nablyudeniy monitoringa poverkhnostnykh vod* [The results of observations of surface water monitoring]. Available at: [http://www.nsmos.by/tmp/fckimages/NSEM book 2014/2-monitoring poverhnostnyh vod.pdf](http://www.nsmos.by/tmp/fckimages/NSEM%20book%202014/2-monitoring%20poverhnostnyh%20vod.pdf) (accessed 17.11.2016).

6. Van Vuuren D. P., Bouwman A. F., Beusen A. H. W. Phosphorus demand for the 1970–2100 period: a scenario analysis of resource depletion. *Global environmental change*, 2010, vol. 20, no. 3, pp. 428–439.
7. Cordell D., White S. Peak phosphorus: clarifying the key issues of a vigorous debate about long-term phosphorus security. *Sustainability*, 2011, vol. 3, no 10, pp. 2027–2049.
8. Cordell D., Rosemarin A., Schröder J. J., Smit A. L. Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere*, 2011, vol. 84, no. 6, pp. 747–758.
9. Phillips H. M., Kobylinski E., Barnard J., Wallis-Lage C. Nitrogen and Phosphorus-Rich Sidestreams: Managing the Nutrient Merry-Go-Round. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2006, no. 7, pp. 5282–5304.
10. Сапон Е. Г., Марцул В. Н. Phosphates purification of waste water by natural materials and industrial wastes (comparative study). *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 3: Chemistry and technology of inorganic substances, pp. 20–28 (In Russian).
11. Сапон Е. Г., Марцул В. Н. Phosphorus recovery from effluents of sludge treatment using sorption materials. *Selection publications from the Water Harmony project: Water Research and Technology*, 2015, pp. 178–184.
12. Roques H., Nugroho-Jeudy L., Lebugle A. Phosphorus removal from wastewater by half-burned dolomite. *Water Research*, 1991, vol. 25, no. 8, pp. 959–965.
13. GOST 22688–77. Building lime. Test methods. Moscow, IPK “Izdatel’stvo Standartov” Publ., 1979. 19 p. (In Russian).
14. STB ISO 6878-2005. Water quality. Determination of phosphorus. Ammonium molybdate spectrometric method. Minsk, Belorusskiy gosudarstvennyy institut standartizatsii i sertifikatsii Publ., 2006. 20 p. (In Russian).
15. PND F 14.1:2:4.276-2013. Quantitative chemical analysis of water. Methods of measurement of the mass concentration of ammonium ions in natural and wastewaters by photometric method with Nessler reagent. Moscow, 2013, 22 p. (In Russian).
16. Nosov A. V., Chernykh T. N., Kramar L. Ya. Efficiency of Various Additives-Intensifiers in the Process of Dolomites Burning. *Stroitel’nyye materialy* [Construction Materials], 2014, no. 6, pp. 71–76 (In Russian).
17. Chernykh T. N., Nosov A. V., Kramar L. Ya., Orlov A. A. Effect of mineral morphology of the dolomitic binding material on strength. *Vestnik Yuzhno-Ural’skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Stroitel’stvo i arkhitektura* [Bulletin of SUSU. Series Construction Engineering and Architecture], 2014, vol. 14, no. 3, pp. 35–40 (In Russian).

Информация об авторах

Сапон Егор Геннадьевич – ассистент кафедры промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: sapon@belstu.by

Марцуль Владимир Николаевич – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: martsul@belstu.by

Information about the authors

Sapon Yehor Gennadievich – assistant lecturer, the Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sapon@belstu.by

Martsul Vladimir Nicalaevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: martsul@belstu.by

Поступила 01.12.2016

УДК 550.76:574:627.834

И. В. Войтов

Белорусский государственный технологический университет

**МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПРОПУСКНОЙ СПОСОБНОСТИ
ОТКРЫТЫХ БЕРЕГОВЫХ ВОДОСБРОСОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ
ПРИ КАТАСТРОФИЧЕСКИХ ПОЛОВОДЬЯХ И ПАВОДКАХ**

Разработана методика расчета пропускной способности открытых береговых водосбросов для обеспечения пропуска максимальных катастрофических расходов половодий и дождевых паводков. Предложены формулы для определения параметров сечения гидравлически наимыгоднейшего профиля подводящего и отводящего каналов.

Разработана методика гидравлического расчета быстротока на основе дифференциального уравнения движения жидкости, которое представлено в виде расчетного уравнения в конечных разностях.

Ключевые слова: гидротехническое строительство, водные ресурсы, геоэкология, гидравлические расчеты, береговые водосбросы.

I. V. Voitau

Belarusian State Technological University

**CALCULATING PROCEDURE FOR DISCHARGE CAPACITY
OF OPEN-TYPE COAST SPILLWAYS FOR ENSURING
OF ENVIRONMENTAL SAFETY
DURING DISASTROUS FLOODS AND HIGH WATERS**

It has been developed calculation procedure of open-type coast spillways discharge capacity which are used for passing of maximum disastrous water consumptions in cases of floods and rainfall floods. There have been offered formulas for defining of water flow section parameters with the most beneficial hydraulic shape for headrace and tailrace canals.

It has been developed procedure of hydraulic calculation for waterway canal on the basis of liquid movement differential equation which has been presented in the form of design equation in finite differences.

Key words: hydraulic engineering, water resources, geoecology, hydraulic calculations, coastal spillways.

Введение. Важнейшим элементом любого гидроузла являются водопропускные сооружения. В общем случае при глухой плотине устраивают следующие водопропускные сооружения [1, 2]:

– водосброс, служащий для сброса лишней воды из водохранилища (верхнего бьефа) во избежание переполнения его и перелива воды через гребень плотины; входной порог водосброса, имеющего поверхностное входное отверстие, устраивают на уровне НПУ (нормальный подпорный уровень) или несколько ниже, на высоту затвора, устанавливаемого на этом пороге;

– хозяйственный водовыпуск, устраиваемый для осуществления полезных попусков воды из водохранилища в русло реки или в специально устроенный в нижнем бьефе канал, транспортирующий воду потребителю; порог входного отверстия закладывают несколько ниже УМО (уровень мертвого объема), с тем чтобы при самом низком уровне воды в водохранилище можно было подать потребителю необходимое количество воды; хозяйственный

водоспуск именуют иногда рабочим водоспуском или водовыпуском;

– аварийный водоспуск, служащий для полного опорожнения водохранилища в случае необходимости его очистки от наносов или аварийного состояния плотины; входной порог водосброса устраивают на уровне дна водохранилища.

Основная часть. Среди водопропускных сооружений наиболее ответственным является водосброс, от надежной работы которого зависит безаварийная эксплуатация гидроузла. В случае отказа конструкции в работе сооружения или неправильно выполненного расчета его пропускной способности может возникнуть аварийная ситуация. Если водосброс не в состоянии пропустить максимальный катастрофический расход половодья или дождевого паводка, то уровень воды может подняться выше гребня плотины. Вода, переливаясь через плотину, может вызвать ее размыв и затопление нижнего бьефа. Волной прорыва могут быть снесены сооружения в нижнем бьефе, здания

и хозяйственные объекты на затопляемой территории.

Для обеспечения безаварийной надежной работы водосбросов гидроузлов очень важным является правильное назначение расчетного расхода и сам расчет пропускной способности сооружений, позволяющих сбрасывать воду в нижний бьеф в периоды прохождения половодий и паводков, поддерживая тем самым уровень воды в верхнем бьефе на проектных отметках, соответствующих нормальному подпорному или форсированному уровню.

Максимальный расчетный уровень воды устанавливают, пользуясь понятием ежегодной вероятности превышения максимальных расходов воды [3]. При этом поступают следующим образом.

Имея для данного створа реки соответствующий гидрограф, т. е. кривую $Q = f(t)$ (где Q – наблюдаемый мгновенный расход в водотоке и t – время), отмечают на нем для каждого года максимальный мгновенный расход, а затем на основании полученных ежегодных мгновенных максимальных расходов строят соответствующую кривую обеспеченности максимальных расходов или их модульных коэффициентов. По имеющейся кривой обеспеченности устанавливают расчетный расход воды для водосброса в зависимости от класса сооружения для двух расчетных случаев – основного и поверочного [4]. Так, для распространенных в Беларуси сооружений IV класса расчетная вероятность превышения (обеспеченность) P устанавливается $P = 5\%$ для основного случая и 1% для поверочного случая (повторяемость максимального расхода 1 раз в 100 лет); для сооружений III класса соответственно обеспеченность принимается 3% для основного случая и $0,5\%$ для поверочного).

Гидравлический расчет каналов открытых береговых водосбросов. Береговой водосброс в общем случае состоит из подводящего канала, водослива фронтального типа или шлюза-регулятора, отводящего промежуточного канала, сопрягающего сооружения (быстротока, многоступенчатого перепада), конечного участка (рис. 1) [2].

Подводящий канал обеспечивает плавный подвод потока к водосливу. В зависимости от рельефа в плане он может быть криволинейного или прямолинейного очертания и переменной ширины по длине и сужаться на подходе к водосливу. Уклон дна принимают нулевым на значительных глубинах, обратный – при малых. Дно и откосы укрепляют каменной наброской или бетонными плитами в зоне, где скорости потока выше допустимых для имеющихся грунтов. Коэффициент заложения откосов трапецидального сечения канала принимают $1,5...2,5$.

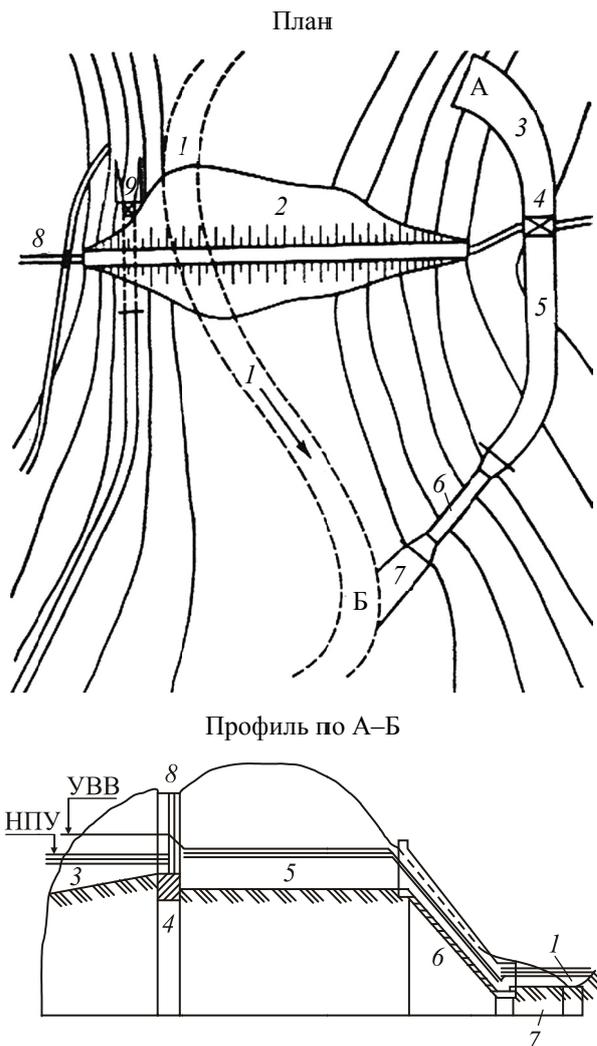


Рис. 1. Схема гидроузла с грунтовой плотиной и открытым береговым водосбросом и водовыпуском:

- 1 – река; 2 – плотина; 3 – подводящий канал водосброса; 4 – сбросной регулятор;
- 5 – промежуточный канал; 6 – сопрягающее сооружение (быстроток); 7 – отводящий канал;
- 8 – дорога; 9 – водозаборное сооружение

Отводящий промежуточный канал предназначен для выравнивания потока и плавного подвода его к сопрягающему сооружению. Гидравлический расчет канала выполняют по формулам равномерного движения [5].

Сопрягающее сооружение – быстроток применяют на береговых открытых водосбросах довольно часто. Это по существу канал, выполненный в бетонном или железобетонном русле с уклоном более критического. Наиболее распространены уклоны быстротока $0,05...0,25$. Быстроток может быть постоянной или переменной ширины. В плане быстроток обычно прямолинейный. Поперечное сечение быстротока чаще всего трапецидальное, реже прямоугольное или полигональное.

В зависимости от топографических и гидро-геологических условий и характера сопряжения потока русло подводящего и отводящего (промежуточного) каналов может проектироваться гидравлически наивыгоднейшего сечения или с параметрами поперечного сечения, соответствующего заданной глубине h .

Сечение гидравлически наивыгоднейшего профиля характеризуется максимально возможной средней скоростью, а следовательно, минимальной площадью живого сечения. При трапециевидальном сечении для этого профиля должно соблюдаться следующее соотношение $\beta_{г.н}$ между шириной по дну b и глубиной h , выраженное через коэффициент заложения откоса m [5]:

$$\beta_{г.н} = \left(\frac{b}{h}\right)_{г.н} = 2\left(\sqrt{1+m^2} - m\right). \quad (1)$$

Гидравлический радиус таких русел $R = 0,5h$.

Расчет производится обычно по формулам равномерного движения воды:

$$v = C \cdot \sqrt{RI} \quad \text{и} \quad Q = \omega \cdot C \cdot \sqrt{RI}, \quad (2)$$

где v – скорость течения воды, м/с; $R = \frac{\omega}{\chi}$;

Q – расчетный максимальный расход воды, м³/с; I – уклон водной поверхности руслового потока; ω, χ, R – элементы живого сечения соответственно: площадь (м²), смоченный периметр (м), гидравлический радиус (м).

Скоростной коэффициент C определяют обычно по формуле Н. Н. Павловского:

$$C = \frac{1}{n} \cdot R^y, \quad (3)$$

где

$$y = 2,5 \cdot \sqrt{n} - 0,13 - 0,75 \cdot \sqrt{R}(\sqrt{n} - 0,10)$$

или в упрощенной форме (погрешность до 2...3%)

$$\begin{aligned} y &= 1,5 \cdot \sqrt{n} \quad \text{при } R < 1; \\ y &= 1,3 \cdot \sqrt{n} \quad \text{при } R > 1 \text{ м.} \end{aligned} \quad (3a)$$

Для русла гидравлически наивыгоднейшего сечения можно получить формулу, позволяющую непосредственно определять глубину и, соответственно, ширину русла, при которых будет обеспечиваться пропуск заданного расхода Q [6].

Формулу (2) для равномерного движения воды запишем с учетом формулы (3) и (1) в следующем виде:

$$\begin{aligned} Q &= \omega C \sqrt{RI} = \omega \frac{1}{n} (0,5h)^y \cdot (0,5hI)^{0,5} = \\ &= h^2 (\beta_{г.н} + m) \cdot \frac{1}{n} 0,5^y h^y 0,5^{0,5} \cdot I^{0,5}, \end{aligned}$$

откуда

$$Qn = 0,707 \cdot 0,5^y (\beta_{г.н} + m) I^{0,5} h^{2,5+y}. \quad (4)$$

Из уравнения (4) после преобразований получим

$$h = \frac{(1,414Q \cdot n)^{1/(2,5+y)}}{0,5^{y/(2,5+y)} \cdot (\beta_{г.н} + m)^{1/(2,5+y)} I^{0,5/(2,5+y)}}, \quad (5)$$

или

$$h = \frac{1}{0,5^{(0,5+y)/(2,5+y)} I^{0,5/(2,5+y)}} \cdot \left(\frac{Q \cdot n}{\beta_{г.н} + m}\right)^{1/(2,5+y)}. \quad (6)$$

В этих формулах значение показателя степени y в формуле (3) можно принимать по сокращенной формуле Павловского (3а). В натуральных условиях очень часто среднее значение $y = 0,2$, тогда формула (6) упрощается:

$$h = \frac{1,197}{I^{0,185}} \left(\frac{Qn}{\beta_{г.н} + m}\right)^{0,37},$$

или

$$h = \frac{1,197}{I^{0,185}} \left(\frac{Qn}{2\sqrt{1+m^2} - m}\right)^{0,37}, \quad (7)$$

где коэффициент заложения откоса m принимается из условия устойчивости русла.

Зная глубину h , ширину русла по дну b легко определить по (1).

Приведенные выше зависимости позволяют непосредственно рассчитывать параметры гидравлически наивыгоднейшего сечения.

Площадь трапециевидального сечения определяют по формуле

$$\omega = (b + mh)h. \quad (8)$$

Средняя скорость будет

$$v = Q / \omega. \quad (9)$$

Сравнивают расчетную скорость v с допускаемой скоростью течения воды в канале в заданных грунтовых условиях $v_{доп}$. Для обеспечения устойчивости русла средняя скорость русла должна быть $v \leq v_{доп}$. Если окажется, что $v < v_{доп}$, то устойчивость русла обеспечена, если $v > v_{доп}$, то предусматривается крепление каналов.

Для определения допускаемых на размыв скоростей рекомендуется использовать формулы Э. И. Михневича [7], которые учитывают все основные физические и физико-механические свойства грунта и позволяют отдельно оценивать устойчивость к размыву откосов и дна русла в различных характерных стадиях движения наносов.

Гидравлический расчет канала при заданной глубине русла производят обычно графо-аналитическим способом [5]. При назначенной глубине канала h задаются рядом значений (обычно 4–5) ширины по дну b и сравнивают текущие модули расхода с заданным K_0 :

$$K_0 = Q / \sqrt{I}. \quad (10)$$

По значениям расходных характеристик K и ширины русла по дну b строят график $K = f(b)$, из которого снимают расчетное значение b при $K = K_0$. При известных h и b определяют площадь поперечного сечения ω , а затем среднюю скорость $v = Q / \omega$. Рассчитывают $v_{\text{доп}}$. Если $v > v_{\text{доп}}$, русло крепят обычно каменной наброской или резе бетонными плитами.

Крупность зерен наброски можно рассчитать по формуле [7]:

$$D = \frac{K_3 v^3}{8,74R^{0,5} (g\rho_1 \cdot \rho_B)^{1,5} (f_n^2 - 1/m^2)^{0,75}}, \quad (11)$$

где v – скорость течения воды, м/с; ρ_1 – плотность материала пригрузки с учетом взвешивания его водой, кг/м³; ρ_B – плотность воды, кг/м³; m – коэффициент заложения откоса; f_n – коэффициент внутреннего трения материала пригрузки в воде, принимается равным 0,8–0,9 для гравия и мелко-го щебня; $f_n = 1$ – для камня и крупных сортированных фракций щебня; K_3 – коэффициент запаса, учитывающий неравномерность распределения наброски на откосе, принимаемый равным $1 + 0,3\sqrt{h}$ (h – высота крепления, м).

Гидравлический расчет быстротока.

Быстротоком называют канал с уклоном больше критического, обычно в пределах 0,05–0,25. Быстроток выполняют в виде бетонного лотка с прямоугольным, чаще трапецидальным или резе полигональным поперечным сечением.

Гидравлический расчет быстротока при заданных параметрах поперечного сечения, длины и уклона заключается в построении кривой свободной поверхности, а также расчете сопряжения бьефов.

Неравномерное движение жидкости в не-призматическом русле (форма и размеры его изменяются по длине потока) в общем виде описывается дифференциальным уравнением (12), которое для участка, определяемого граничными условиями, представлено нами в виде расчетного уравнения (13) в конечных разностях [8].

$$I = \frac{dh}{dl} = \frac{i - \frac{Q^2}{\omega^2 C^2 R} + \frac{\alpha Q^2}{g \omega^3} \cdot \frac{\partial \omega}{\partial l}}{1 - \frac{\alpha Q^2 B}{g \omega^3}}; \quad (12)$$

$$Z_i - Z_{i+1} = \Delta Z = \frac{1 + \zeta}{2g} \left(\alpha_{i+1} \frac{Q_{i+1}^2}{\omega_{i+1}^2} - \alpha_i \frac{Q_i^2}{\omega_i^2} \right) + \frac{(l_{i+1} - l_i)}{2} \left(\frac{Q_i^2}{K_i^2} + \frac{Q_{i+1}^2}{K_{i+1}^2} \right). \quad (13)$$

В тех случаях, когда расход воды Q на расчетном участке можно принять постоянным, уравнение (13) упрощается, принимая известный вид [5]:

$$\Delta Z = Q^2 \left[\frac{\alpha}{2g} (1 + \zeta) \left(\frac{1}{\omega_{i+1}^2} - \frac{1}{\omega_i^2} \right) + \frac{l}{K_{cp}^2} \right]. \quad (14)$$

В этих формулах Q , ω , R , B , C – соответственно: расход воды, площадь живого сечения, гидравлический радиус, ширина по верху русла и коэффициент Шези для рассматриваемого сечения глубиной h ; i – уклон дна (уклон трения); l – уклон свободной поверхности; α – корректив кинетической энергии, принимается $\alpha = 1,1$; $\Delta Z = (Z_i - Z_{i+1})$ – разность отметок свободной поверхности воды в начале Z_1 и конце Z_{i+1} расчетного участка, м; $l = (l_{i+1} - l_i)$ – длина заданного участка русла, м; ω_i , ω_{i+1} – площадь живого сечения соответственно в начале и конце расчетного участка, м²; K_i , K_{i+1} – модули расхода в i -том и $(i + 1)$ -том створе, м³/с; K_{cp} – средняя расходная характеристика на расчетном участке, м³/с:

$$K_{cp} = \frac{Q}{\sqrt{i_{cp}}}, \text{ или } K_{cp} = (\omega C \sqrt{R})_{cp}. \quad (15)$$

ζ – коэффициент местного сопротивления: для расширяющихся потоков (скорость уменьшается вдоль течения) $\zeta = 0,5 \dots 1,0$ (чаще всего принимают $\zeta = 1,0$); для плавно сужающихся потоков (скорость увеличивается вдоль течения) принимают $\zeta = 0$.

Для расчета призматических русел

$$\Delta Z = Q^2 \frac{l}{K_{cp}^2}. \quad (16)$$

Уравнения (13), (14) или (16) могут быть использованы для построения линии свободной поверхности потока при решении задач двух типов:

- определение длины участка русла l между двумя поперечными сечениями, для которых заданы глубины h_{i+1} и h_i ;
- определение одной из глубин при заданных значениях другой глубины и длины l .

Обычно при расчетах нет необходимости строить всю кривую спада. Достаточно определить глубины на входе и на выходе быстротока (рис. 2) [1].

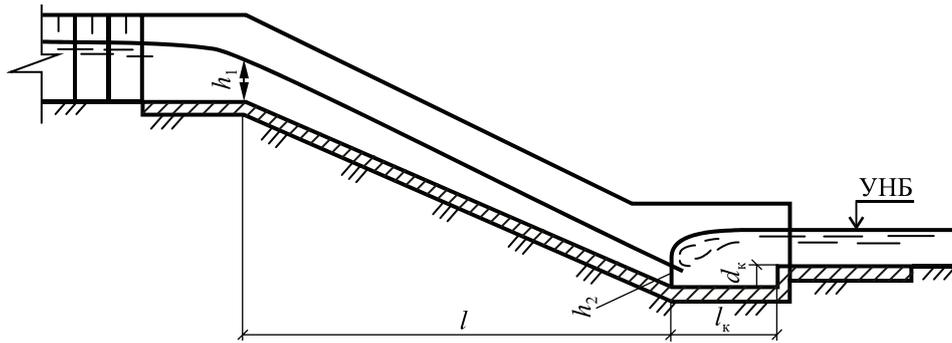


Рис. 2. Быстроток берегового водосброса

Глубина воды на входе в быстроток (h_1) принимается равной критической [1]:

$$h_1 = h_{кр} = \sqrt[3]{\frac{\alpha Q^2}{b_0^2 g}}, \quad (17)$$

где $\alpha = 1,1$ – коэффициент Кориолиса; Q – расход воды в быстротоке; b_0 – ширина быстротока.

Задаваясь рядом значений глубины потока, определяют глубину в конце быстротока h_2 .

Рассчитывают максимальную скорость в конце быстротока

$$v_{max} = \frac{Q}{b_0 h_2}. \quad (18)$$

Величина v_{max} не должна превышать значения допускаемой скорости $v_{доп}$ для материала быстротока.

Заключение. Разработана методика расчета пропускной способности открытых береговых водосбросов для обеспечения пропуска максимальных катастрофических расходов половодий и дождевых паводков. Предложены формулы для определения параметров сечения гидравлически наиболее выгодного профиля подводящего и отводящего каналов. Разработана методика гидравлического расчета быстротока на основе дифференциального уравнения движения жидкости, которое представлено в виде расчетного уравнения в конечных разностях.

Литература

1. Гидротехнические сооружения комплексных гидроузлов: учебное пособие / П. М. Богославчик [и др.]; под ред. Г. Г. Круглова. Минск: БНТУ, 2006. 585 с.
2. Гидротехнические сооружения: справочник проектировщика / под ред. В. П. Недриги. М.: Стройиздат, 1983. 543 с.
3. Расчетные гидрологические характеристики. Порядок определения: ТКП 45-3.04-168-2009 (02250). Введ. 01.07.2010. Минск: РУП «Стройтехнорм», 2010. 64 с.
4. Гидротехнические сооружения. Правила определения нагрузок и воздействий (волновых, ледовых и от судов): ТКП 45-3.04-170-2009. Введ. 01.07.2010. Минск: РУП «Стройтехнорм», 2010. 80 с.
5. Михневич Э. И. Устойчивость русел открытых водотоков Минск: Ураджай, 1988. 240 с.
6. Михневич Э. И. Пропускная способность русел регулируемых рек и водопроводящих каналов // Природнае асяроддзе Палесся: асаблівасці і перспектывы развіцця: тэзісы дакладаў IV Міжнароднай навуковай канферэнцыі, Брэст, 10–12 верасня 2008 г. Брэст, 2008. С. 259.
7. Михневич Э. И. Методика проектирования креплений каналов на основе эпюр распределения скоростей по ширине русла // Вестник БНТУ. 2009. № 5. С. 5–8.
8. Михневич Э. И. Формирование гидрологического режима реки при заилении водохранилищ, расположенных в каскаде // Природнае асяроддзе Палесся: асаблівасці і перспектывы развіцця: зборнік навуковых прац. 2010. Вып. 3, т. 1. С. 101–104.

References

1. Bogdanovich M. I., Bogoslavchik P. M., Gatillo S. P., Kruglov G. G., Linkevich N. N. *Gidrotekhnicheskiye sooruzheniya kompleksnykh gidrouzlov* [Hydraulic facilities of complex waterworks facilities]. Minsk, BNTU Publ., 2006. 585 p.
2. *Gidrotekhnicheskiye sooruzheniya: spravochnik proektirovshchika* / pod red. V. P. Nedrigi [Hydraulic facilities: Designer's reference book]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1983. 543 p.
3. ТКП 45-3.04-168-2009 (02250). Technical code of common practice 45-3-04-168-2009 (02250). Estimated hydrological characteristics. Determining procedure. Minsk, RUP "Stroytekhnorm" Publ., 2010, 64 p. (In Russian).

4. ТКР 45-3.04-170-2009. Technical code of common practice 45-3.04-170-2009. Hydraulic facilities. Procedure for determining of loads and exposures (waves, ice and vessels). Minsk, RUP “Stroytekhnorm” Publ., 2010. 80 p. (In Russian).
5. Mikhnevich E. I. *Ustoychivost’ rusl otkrytykh vodotokov* [Stability of estuaries of open-type water courses]. Minsk, Uradzhay Publ., 1988. 240 p.
6. Mikhnevich E. I. [Discharge capacity of estuaries of controlled rivers and water supply canals]. *Tezisy dokladau IV Mizhnarodnay navukovay kanferentsyi (“Pryrodnaye asyaroddze Palesnya: asablivastsi i perspektyvy razvitsysya”)* [Collection of scientific papers (“Natural environment of Polesie: specific features and development prospects”)]. Brest, 2008. P. 259 (In Russian).
7. Mikhnevich E. I. Procedure of designing of canals’ mounts based on curve distribution of velocities over estuary’s width. *Vestnik BNTU* [The Herald of Belarusian National Technical University]. 2009, no. 5, pp. 5–8 (In Russian).
8. Mikhnevich E. I. Forming of hydraulic mode of river at silting of water reservoirs situated in cascade. *Pryrodnaye asyaroddze Palesnya: asablivastsi i perspektyvy razvitsysya: zbornik navukovykh prats* [Natural environment of Polesie: specific features and development prospects], 2010, issue 3, vol. 1, pp. 101–104 (In Russian).

Информация об авторе

Войтов Игорь Витальевич – доктор технических наук, доцент, ректор. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: rector@belstu.by

Information about the author

Voitau Ihar Vital’evich – DSc (Engineering), Associate Professor, Rector. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rector@belstu.by

Поступила 07.02.2017

УДК [550.7:574+502.131+502.171](470+571)(476)

И. В. Войтов

Белорусский государственный технологический университет

**АНАЛИЗ И ОЦЕНКА ПРИРОДООХРАННЫХ МЕРОПРИЯТИЙ
И ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
В РАЗВИТЫХ СТРАНАХ МИРА (РОССИИ И БЕЛАРУСИ)**

В статье на примере России и Беларуси большое внимание уделено анализу и оценкам наиболее важных показателей и мероприятий природопользовательской деятельности и охраны окружающей среды: источникам загрязнения почвенного покрова и почв, атмосферного воздуха от стационарных и передвижных транспортных средств, водных ресурсов и объектов водопользования.

Рассмотрены показатели анализа эколого-экономической эффективности природоохранных мероприятий, экологических издержек и экономической эффективности инновационных производств, включая расчеты себестоимости выпускаемой продукции.

Ключевые слова: природоохранные мероприятия, показатели охраны окружающей среды, эколого-экономическая эффективность.

I. V. Voitau

Belarusian State Technological University

**AN ANALYSIS AND ESTIMATION OF NATURE PROTECTION MEASURES
AND INDEXES OF EFFICIENCY OF GUARD OF ENVIRONMENT
IS IN THE DEVELOPED COUNTRIES OF THE WORLD
(IN RUSSIA AND BELARUS)**

In the article large attention is spared on the example of Russia and Byelorussia to the analysis and estimations of the most essential indexes and measures of using nature activity and guard of environment: to the sources of contamination of soil cover and soils, atmospheric air from stationary and movable transport vehicles, water resources and objects of water consumption.

The indexes of analysis of ecology-ekonomical efficiency of nature protection measures are considered, ecological costs and economic efficiency of innovative productions, including the calculations of produced unit cost.

Key words: nature protection measures, indexes of guard of environment, ecology-ekonomical efficiency.

Введение. Экономическая эффективность в общем виде означает получение нужных результатов (эффектов) при одних и тех же затратах ресурсов или же неизменных эффектов при уменьшающихся затратах ресурсов. К сожалению, наше природопользование имеет низкую экономическую эффективность. В России для выпуска единицы бумажной продукции и картона необходимо срубить в 5–6 раз больше леса, чем требуется по современным технологиям. На единицу конечного продукта мы тратим в 3 раза больше энергии, чем Япония и ФРГ, и в 2 раза больше, чем США. Иначе говоря, наше производство очень природоемко. Ради справедливости следует отметить, что из-за суровости нашего климата затраты объективно должны быть выше, чем в других странах, но не в такой степени. Эффективность природопользования – это эколого-экономическая результативность использования природных ресурсов и эксплуатации природной среды [1, 2].

Основная часть. *Эколого-экономическая эффективность природоохранных мероприятий и их оценка* [2]. Эффективность охраны

окружающей среды – это эколого-социально-экономическая прибыль, получаемая в результате сохранения чистоты и продуктивности природной среды.

Эффект эколого-экономический – соотношение размеров выгоды и вреда (ущерба), вызванного воздействием на окружающую среду, а также величины затрат, необходимых для возмещения данного ущерба.

Оценка экономической эффективности природопользования необходима:

- для оценки уже полученных результатов;
- выбора наиболее целесообразного варианта природопользования и отдельных мероприятий по охране окружающей среды;
- определения объема затрат, необходимых для достижения оптимальных эколого-экономических эффектов.

В экономике всегда имеет место выбор лучшего варианта из-за ограниченных ресурсов. Для этого нужен критерий (измеритель). Проект нужно реализовать, если он экономически эффективен. Для этого необходимо оценить

экологические блага. В экономике механизмом выбора выступает сопоставление затрат и выгоды (результатов) или эффектов. Данный подход получил название анализа «затраты – выгоды». Общим правилом для нормального экономического решения является превышение потенциальной выгоды (В) над затратами (С):

$$B - C > 0. \quad (1)$$

На практике инвестиционные проекты осуществляются в течение многих лет. Поэтому приходится сопоставлять не только сегодняшние, но и будущие затраты и выгоды, а также внешние эффекты, то есть необходимо заниматься дисконтированием – приведением будущих стоимостей к сегодняшним.

Экологический эффект в широком смысле представляет собой изменение состояния окружающей природной среды, количества и качества природных ресурсов и условий. В узком смысле под экологическим эффектом следует понимать такие изменения природной среды, которые связаны с человеческой деятельностью, экономико-социальными процессами и влияют на экономико-социальные результаты развития общества. В классификации экологических эффектов наибольшее практическое значение имеет характер взаимосвязей экономических и экологических эффектов. Важно представлять, что практические любые изменения природной среды (экологические эффекты) прямо или косвенно, одновременно или через определенный момент времени трансформируются в экономические результаты.

Эффективность природопользования предполагает сопоставление результатов (эффектов) с затратами на их достижение. Основным критерием эффективности природопользования следует считать минимизацию затрат по эксплуатации (добыче) и воспроизводству ресурсов с учетом экологических издержек или максимизацию суммарного эколого-экономического эффекта. Первый показатель представляет собой приведенные затраты:

$$ПЗ = C + E_n K + C_3, \quad (2)$$

где С, К – эксплуатационные расходы (себестоимость) и капитальные вложения в эксплуатацию и восстановление природных ресурсов; E_n – нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений; C_3 – экологические издержки.

Второй показатель – критерий общей эколого-экономической эффективности:

$$E_{об} = \Pi + \mathcal{E}_л / C + E_n K, \quad (3)$$

где Π – экономический результат (прибыль); $\mathcal{E}_л$ – экологический результат, его экономическая оценка.

Экологическая эффективность может быть рассчитана следующим образом:

$$E_{эл} = \Pi + \mathcal{E}_{ул} / C + E_n K; \\ E_{эл2} = \Pi + \mathcal{E}_{ух} / C + E_n K, \quad (4)$$

где $\mathcal{E}_{ул}$, $\mathcal{E}_{ух}$ – показатели, характеризующие соответственно улучшение состояния окружающей среды и снижение отрицательного воздействия (сокращение выбросов) на нее.

Социальная эффективность может быть представлена следующим показателем:

$$E_{соц} = \mathcal{E}_с / C + E_n K, \quad (5)$$

где $\mathcal{E}_с$ – социальный эффект (например, сокращение заболеваемости населения и т. д.).

Экологические издержки. Экологические издержки, возникающие в процессе природопользования, включают в себя:

- 1) природоохранные затраты, предупреждающие нарушения среды;
- 2) затраты на предотвращение воздействий таких нарушений на реципиентов;
- 3) дополнительные затраты, вызываемые воздействием измененной среды. Последние затраты называются экономическим ущербом.

Эффективность мероприятий рационального природопользования предполагает учет точных экологических затрат. Природоохранные затраты – это общественно необходимые расходы на поддержание качества среды обитания людей. В составе природоохранных затрат можно выделить следующие элементы:

- прямые затраты на мероприятия, снижающие выбросы (сбросы) вредных веществ в окружающую среду (строительство очистных сооружений, разбавление, нейтрализация, захоронение отходов и т. п.);
- совершенствование технологий, комплексное использование сырья, издержки, связанные с поддержанием природно-ресурсного потенциала (создание особо охраняемых природных территорий, обеспечение воспроизводства возобновимых природных ресурсов и т. п.);
- издержки общественного развития на воспроизводство человека через удовлетворение рекреационных, эстетических и других потребностей.

С экономической точки зрения все издержки, связанные с воздействием человеческой деятельности на окружающую среду, делят на: издержки предотвращения; экономический ущерб; затраты непосредственно на ликвидацию и компенсацию ущерба. Наиболее эффективными считаются экологические издержки, направленные на предотвращение ущерба. Они в основном направлены на осуществление превентивных мер. Сюда можно отнести затраты на создание новых малоотходных, экологических технологий,

на экологическое образование, подготовку кадров, ОВОС, экологическую экспертизу, создание объектов экологической инфраструктуры, экологическое страхование и т. д.

На микроэкономическом уровне издержки на природоохрану различают:

- общие и валовые в целом на реализацию природоохранного мероприятия;
- средние и удельные – затраты на очистку 1 т выбросов (сбросов);
- предельные издержки, определяемые как дополнительные затраты на очистку каждой дополнительной тонны выбросов (сбросов).

Кроме того, природоохранные затраты делят на две категории: текущие и капитальные.

Капитальные затраты представляют собой средства, овеществленные в основном капитале экологического назначения. Капитальные вложения в природоохранные фонды иногда достигают значительных размеров (по некоторым отраслям до 40%).

К капитальным вложениям средозащитного назначения относятся единовременные затраты:

- на создание новых и реконструкцию существующих объектов природоохраны;
- модификацию технологии производства, осуществляемую исключительно с целью снижения его отрицательного воздействия на окружающую среду;
- модификацию технологии производства в части, обеспечивающей достижение средозащитных целей.

Капитальные вложения различают: в охрану водных объектов, воздушного бассейна и земель. Обычно большая доля капитальных вложений приходится на охрану водных объектов.

К капитальным вложениям в охрану водных объектов включают единовременные затраты на строительство:

- станций очистки производственных и коммунальных сточных вод, а также сооружений и установок по первичной стадии очистки сточных вод и их доочистке;
- водоохраных зон с комплексом мероприятий (технологических, лесомелиоративных, агротехнических, гидротехнических, санитарных);
- установок по сбору нефти, мазута, а также мусора и других отходов с акваторий водных объектов;
- полигонов и установок для обезвреживания вредных промышленных отходов, загрязняющих водные объекты;
- систем канализации городов и др.

Капитальные затраты на охрану воздушного бассейна включают в себя единовременные затраты на строительство:

– установок для улавливания и обезвреживания отходящих веществ и газов от технологических агрегатов;

– контрольно-регулирующих пунктов по проверке и снижению токсичных выхлопных газов передвижных источников; создание санитарно-защитных зон.

Капитальные вложения в охрану земель включают:

- создание защитных лесных полос, в том числе лесозащитных и противозерозионных;
- рекультивацию земель;
- строительство мусороперерабатывающих и мусоросжигающих заводов.

К текущим (эксплуатационным) затратам относятся расходы на содержание и обслуживание основных фондов природоохранного назначения (заработная плата обслуживающего персонала, текущий и капитальный ремонт, амортизационные отчисления, расходы на энергию и т. д.), а также затраты на оплату услуг, связанных с охраной окружающей среды.

Удельный вес природоохранных текущих затрат в общих затратах на производство продукции колеблется в пределах 0,2–3,0%. В целом в России текущие затраты, по отношению к размерам капитальных вложений, превышают последние почти в три раза, а по воздушному бассейну 5 : 1, по водным ресурсам – 4 : 1. В США это соотношение почти 1 : 1. Большая доля текущих затрат говорит о том, что происходит очень медленное обновление природоохранного оборудования. Экологические издержки являются составным элементом издержек производства, и в конечном итоге через цены на продукцию их оплачивает покупатель.

Расчет показателей экономической эффективности природоохранных решений.

Методы расчета себестоимости.

Существуют две группы причин расчета себестоимости: данные о себестоимости незавершенного производства и готовых продуктов необходимы для формирования финансовой (бухгалтерской) отчетности. Калькулирование себестоимости необходимо:

- для планирования деятельности предприятия;
- контроля выполнения планов;
- принятия управленческих решений, так как на основе данных о себестоимости формируется ассортиментная и ценовая политика.

Классификация методов расчета себестоимости [3].

1. Попроектный метод. Применяется на предприятиях, которые работают в непрерывном режиме. Классический вариант попроектного метода применяется в отраслях

с массовым типом производства, который характеризуется:

- непродолжительным производственным циклом;
- наличием единой характеристики для всей продукции;
- ограниченной номенклатурой продукции;
- полным отсутствием либо незначительными объемами полуфабрикатов и незавершенного производства.

Примерами такого производства являются добывающие отрасли, транспорт и энергетика. Объект учета затрат и калькулирования – конечная продукция. Таким предприятиям требуются большие вложения для продолжения работы в перспективе, а также для текущего поддержания производства. Вложения носят рискованный характер.

Самый простой тип массового производства представлен энергетическими предприятиями и характеризуется отсутствием запасов готовой продукции. В таких случаях используется простой одношаговый способ калькулирования себестоимости. Себестоимость единицы продукции определяется делением полной суммы затрат за период на количество единиц продукции, произведенной за этот период:

$$C = Z / X,$$

где C – себестоимость единицы продукции, руб.; Z – совокупные затраты за период; X – количество единиц произведенной продукции (шт., км и т. д.).

Существует небольшое количество предприятий, которые удовлетворяют четырем основным требованиям. Для них используется способ простой двухступенчатой калькуляции, предусматривающей выделение в учете производственных и непроизводственных затрат. Производственные затраты относятся на всю произведенную готовую продукцию, а непроизводственные считаются затратами периода и относятся на продукцию реализованную.

$$C = Z_{\text{пр}} / X_{\text{гп}} + Z_{\text{непр}} / X_{\text{рп}},$$

где $Z_{\text{пр}}$ – производственные затраты; $X_{\text{гп}}$ – количество единиц готовой продукции, произведенной за период; $Z_{\text{непр}}$ – непроизводственные затраты периода; $X_{\text{рп}}$ – количество единиц продукции, реализованной за период.

Данный вариант исчисления себестоимости позволяет определить себестоимость реализованной продукции и оценить запасы изготовленной в данном периоде, но нереализованной продукции.

Способ одно- и двухступенчатой калькуляции используется в тех калькуляциях, где технологический процесс организован в виде

непрерывной деятельности при непродолжительном производственном цикле. Если технологический процесс организован в виде цепочки отдельных этапов, технологически и организационно обособленных, производство на отдельных этапах может осуществляться с разным ритмом, тогда возникают остатки полуфабрикатов при передаче из одного подразделения в другое.

2. Попередельный метод. Данный метод применяется в отраслях и на предприятиях, где продукция в ходе технологического цикла последовательно проходит несколько стадий.

Передел – это содержательно и пространственно обособленная совокупность технологических операций, составляющая часть полного технологического процесса изготовления конечной продукции. В результате каждого передела получается полуфабрикат, который может быть передан по технологической цепочке для дальнейшей обработки или реализован на сторону.

Особенностями массового типа производства являются небольшая номенклатура изделий, которые выпускаются в больших количествах, узкая специализация рабочих мест, высокий уровень оборудования и автоматизации. Разновидность массового типа производства – поточное производство (целлюлозно-бумажная, прядильная, металлургическая, химическая и нефтехимическая промышленность).

Производство на всех стадиях технологического процесса ведется независимо от других, поэтому между переделами могут возникать значительные объемы полуфабрикатов – продуктов одного передела, переданных в следующий передел, но не использованных там в течение отчетного периода. Такая особенность организации производства обуславливает выбор в качестве объекта калькулирования не конечного продукта, а продукта каждого передела. Объект учета – отдельный передел.

Если внутри передела цикл изготовления изделия невелик и в конце отчетного периода нет внутрицехового незавершенного производства, для исчисления себестоимости можно использовать метод простой многоступенчатой калькуляции. Он является продолжением простой двухступенчатой калькуляции. Производственные затраты, произведенные за отчетный период в каждом переделе, относятся на продукцию, выпущенную в рамках этого передела, а непроизводственные затраты относятся на реализованную продукцию. Во многих массовых производствах особенностью процесса является введение основных материальных затрат лишь в начале процесса, т. е. в первом переделе.

В аналитических целях целесообразно вести учет материальных затрат отдельно, а по переделам учитывать лишь затраты труда и общепроизводственные расходы, т. е. добавленные затраты. Когда все последующие стадии добавляют продукту стоимость в результате его обработки, можно использовать метод калькуляции затрат по стадиям обработки.

Для распределения затрат между готовой продукцией передела и незавершенным производством был разработан метод условных единиц. Согласно данному методу, каждый объект калькулирования рассматривается как совокупность двух условных единиц: основных материальных затрат и добавленных затрат. Величины этих условных единиц в денежном выражении определяются либо путем нормирования, либо путем деления фактических затрат на количество выработанных условных единиц за любой период времени. Продукция, выработанная в рамках одного передела, будет состоять из продукции готовой, переданной в следующий передел, и изделий, еще не законченных с точки зрения технологического процесса, но уже начатых, в которые уже вложены некоторые затраты. Оценка такого незавершенного производства ведется экспертным путем с учетом завершенности по материалам и добавленным затратам по отдельности. Результат получается в условных единицах (первый этап расчетов). После процентной оценки степени незавершенности продукции определяется выработка за период либо путем умножения на нормативную стоимость условной единицы, либо делением полной суммы затрат на количество условных единиц выработки (второй этап расчетов). Это позволяет оценить как выработку готовой продукции, так и объем незавершенного производства на момент окончания периода путем умножения количества условных единиц выработки на стоимость одной условной единицы (третий этап расчетов).

3. Позаказный метод. Данный метод калькулирования себестоимости применяется на предприятиях с единичным или серийным типом производства, где выпускается уникальная продукция по специальным заказам. Он используется в крупнейших судостроительных, авиа-, машиностроительных концернах, в малом бизнесе – при производстве мебели, визитных карточек, предоставлении аудиторских услуг.

Особенности единичного или серийного производства:

- широкая номенклатура выпускаемой продукции при небольшом количестве изделий каждого наименования (в единичном производстве объем партии – одна единица);

- использование специально разработанных на данном предприятии форматов учетно-управленческой документации – карточек заказов, калькуляционных карточек, сопроводительных листов и т. д.;

- применение универсального технологического оборудования.

Серийное производство – это изготовление заранее оговоренного количества технологически идентичных изделий, выполняемое одновременно или последовательно в течение ограниченного промежутка времени. Если продолжительность периода изготовления серии невелика, то серию можно рассматривать как заказ.

Заказ – это особым образом оформленное требование клиента производителю изготовить изделие с определенными характеристиками. Форму бланка-заказа предприятие разрабатывает самостоятельно. Обязательными реквизитами являются номер заказа, характеристика продукта, срок исполнения и стоимость заказа.

Сущность позаказного метода учета затрат и исчисления себестоимости состоит в отнесении прямых расходов в разрезе заранее установленных статей калькуляции на отдельные заказы и распределении косвенных расходов по заказам в соответствии с установленными ставками распределения. Объект учета затрат и калькулирования – отдельный заказ.

Заказ на изготовление продукции считается выполненным, если товар отгружен покупателю; услуга считается оказанной, когда клиентом подписан акт о выполненных работах. Выручка регистрируется в момент, когда представлены определенные документы – акты, свидетельства о передаче товара перевозчику. Если этого не произошло в течение отчетного периода, заказ считается в составе незавершенного производства на конец периода. Оценка такого незавершенного производства ведется с помощью карточек заказов. В карточке фиксируются затраты, сделанные в связи с изготовлением данного заказа в разрезе установленных статей. Вместе с отпуском материалов в карточке регистрируются время основных рабочих, затраченное на данный заказ, и соответствующие этому периоду времени суммы затрат на оплату труда. Если в организации принято калькулирование по полным затратам, то к суммам прямых затрат необходимо добавить производственные накладные расходы по нормативным ставкам.

Суммы основных и накладных затрат, отнесенных на заказы, по которым еще нельзя определить реализацию к концу отчетного периода, формируют объем незавершенного

производства. Если организация выбирает в качестве базы распределения общепроизводственные затраты основных материалов, то суммы накладных расходов, отнесенных на заказ, в любой момент времени будут сильно зависеть от темпов отпуска этих материалов на изготовление заказа. В случаях, когда материалы отпускаются сразу почти в полном объеме, накладные расходы можно начислять в максимальных суммах, даже если работа над заказом только началась. Если на конец отчетного периода в производстве оказывается большое количество едва начатых заказов, на них (и соответственно на объем запасов) будет отнесена существенная часть общепроизводственных затрат, что приведет к большой величине финансового результата. Эффект получается более выраженным, когда в соответствии с принятой учетной политикой на заказы распределяются не только общепроизводственные, но и общехозяйственные расходы.

4. Партионный (пооперационный) метод. Разновидностью данного метода является партионное (пооперационное) калькулирование.

Партионная калькуляция применяется там, где отдельные единицы выпуска, оформленные как заказы, в процессе своего изготовления проходят несколько стадий производства (операций), причем для каждой единицы набор стадий может быть индивидуальным, а часть операций – общей для всех изделий.

Примером такого производства является изготовление мебели на заказ. Предприятие изготавливает стандартные модули – тумбочки, шкафы, полки, которые в соответствии с пожеланиями клиента подвергаются различным видам обработки, оснащаются различными фасадами, фурнитурой и аксессуарами. Таким образом, цена заказа определяется как сумма стоимостей отдельных модулей и затрат, которые предприятие понесло на всех операциях в соответствии со спецификацией.

5. Учет затрат по функциям. Данную систему учета затрат применяют организации, которые выпускают большой ассортимент продукции разными партиями. Суть метода заключается в соотношении затрат с определенными функциями, которые осуществляются в интересах производства и реализации того или иного вида продукции.

Себестоимость: формула расчета, типы и виды себестоимости, примеры вычислений [4]. Способ расчета затрат на создание продукта напрямую зависит от степени готовности самой продукции. Выглядит формула расчета следующим образом.

Расходы на производство:

$$C = MЗ + A + T_p + \text{прочие расходы},$$

где A – амортизационные отчисления; C – себестоимость затрат; $MЗ$ – материальные расходы фирмы; T_p – растраты на заработную плату сотрудникам фирмы.

Полная себестоимость продукции – формула расчета:

$$C = \text{растраты на создание продукта} + \text{растраты непроизводственного характера}.$$

Себестоимость реализованного продукта (себестоимость продаж) – формула расчета:

$$C = \text{полная себестоимость} + \text{коммерческие расходы} - \text{остатки нереализованного продукта}.$$

Производственная себестоимость:

$$C = \text{цена валового продукта} - \text{изменения в остатках затрат на продукцию}.$$

Себестоимость валовой продукции:

$$C = \text{производственные расходы} - \text{непроизводственные растраты} - \text{расходы будущего времени}.$$

Расчет себестоимости выпускаемой инновационной продукции оказывает огромное влияние на выстраивание будущей стратегии развития компании, ее положения в отрасли и степень доверия потребителей.

Заключение. Таким образом, рассмотренные в статье показатели анализа и оценок эколого-экономической эффективности природоохранных мероприятий, экологических издержек и экономической эффективности инновационных производств, включая расчеты себестоимости выпускаемой продукции, являются наиболее важными показателями природопользовательской деятельности и охраны окружающей среды, что является актуальным как для Беларуси, так и для России.

Литература

1. Мировые тенденции анализа и оценок состояния и развития технологического прогнозирования и достижений промышленных производств / И. В. Войтов [и др.]; под ред. И. В. Войтова. Минск: БГУ, 2013. 472 с.
2. Методология развития инновационных производств на основе технологического прогнозирования и оценки использования природных ресурсов / И. В. Войтов [и др.]; под ред. И. В. Войтова. Минск: Беларус. навука, 2012. 439 с.

3. Методы расчета себестоимости (Елена Владимировна Бехтерева, профессиональный бухгалтер, специалист в области налогового законодательства) [Электронный ресурс]. URL: http://www.elitarium.ru/2008/08/04/raschet_sebestoimosti.html (дата обращения: 29.11.2016).

4. Себестоимость: формула расчета, типы и виды себестоимости, примеры вычислений [Электронный ресурс]. URL: http://businessmonster.ru/buhuchet/raschetyi/sebestoimost-formula.html#h2_4 (дата обращения: 17.11.2016).

References

1. Voitau I. V., Gatikh M. A., Topol'tsev A. L., Khit'ko V. I. *Mirovyye tendentsii analiza i otsenok sostoyaniya i razvitiya tekhnologicheskogo prognozirovaniya i dostizheniy promyshlennykh proizvodstv* [World tendencies of analysis and estimations of the state and development of technological prognostication and achievements of industrial productions of] / under red. I. V. Voitava. Minsk, BGU Publ., 2013. 472 p.

2. Voitau I. V., Gatikh M. A., Topol'tsev A. L., Pybak V. A. *Metodologiya razvitiya innovatsionnykh proizvodstv na osnove tekhnologicheskogo prognozirovaniya i otsenki ispol'zovaniya prirodnykh resursov* [Methodology of development of innovative productions on the basis of technological prognostication and estimation of the use of natural resources] / under red. I. V. Voitava. Minsk, Belarus. navuka Publ., 2012. 439 p.

3. *Metody rascheta sebestoimosti (Yelena Vladimirovna Bekhtereva, professionalnyy bukhgalter, spetsialist v oblasti nalogovogo zakonodatel'stva)* [Methods of calculation of prime price (Helena Vladimirovna Bekhtereva, professional accountant, specialist in area of tax legislation)]. Available at: http://www.elitarium.ru/2008/08/04/raschet_sebestoimosti.html (accessed 29.11.2016) (In Russian).

4. *Sebestoimost': formula rascheta, tipy i vidy sebestoimosti, primery vychisleniy* [Prime price: formula of calculation, types and types of prime price, examples of calculations]. Available at: http://businessmonster.ru/buhuchet/raschetyi/sebestoimost-formula.html#h2_4 (accessed 17.11.2016) (In Russian).

Информация об авторе

Войтов Игорь Витальевич – доктор технических наук, доцент, ректор. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: rector@belstu.by

Information about the author

Voitau Ihar Vital'evich – DSc (Engineering), Associate Professor, Rector. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rector@belstu.by

Поступила 07.02.2017

СОДЕРЖАНИЕ

Орёл А. С., Михалёнок С. Г., Безбородов В. С. Синтез 1-(6-алкоксинафталин-2-ил)этанов ацилированием неролинов по Фриделю – Крафтсу	5
Ламоткин С. А., Ильина Г. Н. Исследование устойчивости растительных масел к окислению при разработке функциональных масложировых продуктов	10
Прокопчук Н. Р., Меламед В. Д., Прищепенко Д. В. Инновационные раневые покрытия с нановолокнами хитозана	15
Кленицкий Д. В., Крук Н. Н., Маес В. Сравнительный анализ структуры тетрапиррольного макроцикла свободных оснований три-, тетра- и ундеказамещенных корролов.....	23
Зильберглейт М. А., Шевчук М. О., Нестерова С. В., Алексеев А. Д., Флейшер В. Л. Изучение спектрофотометрического поведения лигнина Бьеркмана в растворах щелочи	29
Усс Е. П., Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р. Исследование технологических свойств эластомерных композиций с отходами синтетических каучуков.....	35
Клюев А. Ю., Прокопчук Н. Р. Глубокая комплексная переработка живицы сосны обыкновенной <i>PINUS SILVESTRIS L.</i>	41
Воробьев А. Д., Жолнерович Н. В., Николайчик И. В., Черная Н. В. Разработка способа удержания наполнителя в композиции газетной бумаги при использовании вспомогательных химических веществ	54
Черепица С. В., Сыгова С. Н., Корбан А. Л., Заяц Н. И., Стасевич О. В., Ветохин С. С. Оценка методики газохроматографического определения токсичных компонентов в водно-этанольных смесях при использовании этанола в качестве внутреннего стандарта.....	59
Андрюхова М. В., Флейшер В. Л. Исследование устойчивости растворов полиамидной смолы на основе янтарной кислоты и диэтилентриамин, модифицированной аминоксидами смоляных кислот канифоли	64
Сухоцкий А. Б., Сидорик Г. С. Интенсификация свободной конвекции в однорядном обребренном пучке в аппаратах воздушного охлаждения.....	68
Попов Р. Ю., Дятлова Е. М., Богдан Е. О., Климош Ю. А., Сергиевич О. А., Навроцкий О. Д. Теплоизоляционные керамические материалы на основе белорусского каолинового сырья и утилизируемого пенообразователя.....	75
Вайтехович П. Е., Боровский Д. Н., Ильяшенко Е. О., Герасимчик С. А. Метод расчета радиальных и окружных нагрузок при зубчатом приводе планетарной мельницы.....	81
Францкевич В. С., Дорогокупец А. С. Оптимизация конструктивных элементов тягодутьевой машины помольно-классифицирующего агрегата	87
Кузнецов И. Н., Ручай Н. С. Технология получения биопрепарата для защиты леса на основе гриба <i>PHLEBIOPSIS GIGANTEA</i> глубинным культивированием на послеспиртовой барде	93
Брушко Н. В., Феськова Е. В., Стасевич О. В. Влияние условий жидкостной экстракции на выделение феруловой кислоты из свекловичного жома.....	98
Игнатенко А. В. Безреагентное обеззараживание и контроль биобезопасности осадков сточных вод	102
Сапон Е. Г., Марцуль В. Н. Очистка возвратных потоков очистных сооружений от фосфатов обожженным доломитом.....	106
Войтов И. В. Методика расчета пропускной способности открытых береговых водосбросов для обеспечения экологической безопасности при катастрофических половодьях и паводках	114
Войтов И. В. Анализ и оценка природоохранных мероприятий и показателей эффективности охраны окружающей среды в развитых странах мира (России и Беларуси)	120

CONTENTS

Arol A. S., Mikhalyonok S. G., Bezborodov V. S. Synthesis of 1-(6-methoxynaphthalen-2-yl)ethan-1-one by Friedel – Crafts acylation of nerolins	5
Lamotkin S. A., Il'ina G. N. Vegetable oils' stability to oxidation in new functional fatty products development	10
Prokopchuk N. R., Melamed V. D., Prishchepenko D. V. Innovational wound dressing with chitosan nanofibers	15
Klenitsky D. V., Kruk M. M., Maes W. Comparative analysis of tetrapyrrolic macrocycle structure of tri-, tetra- and undecasubstituted free base corroles	23
Zil'bergleyt M. A., Shauchuk M. A., Nesterova S. V., Alekseev A. D., Fleysher V. L. Study of spectrophotometric conduct of Bjorkman lignin in alkaline solutions	29
Uss E. P., Shashok Zh. S., Prokopchuk N. R. Research of influence of various carbon black types on technical properties of rubbers	35
Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R. Deep complex conversion of crude turpentine pines of ordinary <i>PINUS SILVESTRIS L.</i>	41
Vorobiov A. D., Zholnerovich N. V., Nikolaichik I. V., Chernaya N. V. Development of method of filler retention in the newsprint composition while using auxiliary chemicals	54
Charapitsa S. V., Sytova S. N., Korban A. L., Zajats N. I., Stasevich O. V., Vetokhin S. S. The estimation of the method of gas chromatography determination of toxic components in water-ethanol mixtures by with ethanol as internal standard	59
Andrukhnova M. V., Fleisher V. L. The study of solutions stability of polyamide resin based on succinic acid and diethylenetriamine modified rosin resin acids aminoamides.....	64
Sukhotskii A. B., Sidorik G. S. Intesification of free convection in a single row finned bunch in air cooler heat exchangers.....	68
Popov R. Yu., Dyatlova E. M., Bohdan E. O., Klimosh Yu. A., Sergievich O. A., Navrot-sky O. D. Thermal insulation ceramic materials based on belarusian raw kaolin and utilizable foaming agent.....	75
Vaitekhovich P. Ye., Borowskiy D. N., Ilyashenko E. O., Gerasimchik S. A. The method of calculation of radial and circumferential loads in a gear drive of planetary mill.....	81
Frantskevich V. S., Dorogokupets A. S. Optimization design elements forced draft machine-grinding is classified unit	87
Kuznetsov I. N., Ruchay N. S. Technology of biologics for the protection of forests on the basis of mushroom <i>PHLEBIOPSIS GIGANTEA</i> with deep cultivation on alcohol stillage.....	93
Brushko N. V., Feskova A., Stasevich O. V. The influence of liquid extracion conditions on the isolation of ferulic acid from sugar beet pulp	98
Ignatenko A. V. Reagentless decontamination and biosafety control of waste water sediments	102
Sapon Ye. G., Martsul V. N. The phosphates removal from side-streams of wastewater treat-ment plants by burned dolomite.....	106
Voitau I. V. Calculating procedure for discharge capacity of open-type coast spillways for ensuring of environmental safety during disastrous floods and high waters	114
Voitau I. V. An analysis and estimation of nature protection measures and indexes of efficiency of guard of environment is in the developed countries of the world (in Russia and Belarus).....	120

Редакторы: *Е. И. Гоман, Р. М. Рябая*
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко*
Корректоры: *Е. И. Гоман, Р. М. Рябая*

Подписано в печать 10.02.2017. Формат 60×84¹/₈.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 14,9. Уч.-изд. л. 16,0.
Тираж 100 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.