

Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал

Издается с июля 1993 года

Серия 2

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,
БИОТЕХНОЛОГИИ,
ГЕОЭКОЛОГИЯ**

№ 1 (217) 2019 год

Выходит два раза в год

Минск 2019

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, профессор (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;
Новикова И. В., доктор экономических наук, профессор, Республика Беларусь;
Наркевич И. И., доктор физико-математических наук, профессор, Республика Беларусь;
Долгова Т. А., кандидат физико-математических наук, доцент, 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;
Цыганов А. Р., академик НАН Беларуси, доктор сельскохозяйственных наук, профессор, 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, профессор, 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;
Будиловскис 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»

Educational institution
“Belarusian State Technological University”

PROCEEDINGS OF BSTU

Scientific Journal

Published monthly since July 1993

Issue 2

**CHEMICAL ENGINEERING,
BIOTECHNOLOGIES,
GEOECOLOGY**

No. 1 (217) 2019

Published biannually

Minsk 2019

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), 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;
Novikova I. V., DSc (Economics), Professor, Republic of Belarus;
Narkevich I. I., DSc (Physics and Mathematics), Professor, Republic of Belarus;
Dolgova T. A., PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, Republic of Belarus;
Torchik V. I., DSc (Biology), Republic of Belarus;
Zacharuk T., DSc (Pedagogics), Professor, Republic of Poland;
Paivinen Risto, DSc, Professor, Republic of Finland;
Barčík 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 (Pedagogics), 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 (Issue):

Prokopchuk N. R., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor (managing editor), Republic of Belarus;
Eshchenko L. S., DSc (Engineering), Professor (sub-editor), Republic of Belarus;
Tsyganov A. R., Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Agriculture), Professor, Republic of Belarus;
Levitskiy I. A., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Vaytekhovich P. E., DSc (Engineering), Associate Professor, Republic of Belarus;
Dormeshkin O. B., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Leontiev V. N., PhD (Chemistry), Associate Professor, Republic of Belarus;
Chernaya N. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Pan’kov V. V., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Bogdanova V. V., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Vorob’yeva T. N., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Akulich P. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Yaglov V. N., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Budilovskis Julijus, Academician of the European Academy of Sciences and Arts, Republic of Lithuania;
Skripkiūnas Gintautas, DSc (Engineering), Professor, Republic of Lithuania;
Zhantasov K. T., DSc (Engineering), Professor, Republic of Kazakhstan;
Harsha Ratnaweera, DSc, Professor, Kingdom of Norway;
Potkin V. I., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Republic of Belarus;
Krul’ L. P., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Reshetnikov V. N., Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Biology), Professor, Republic of Belarus;
Titok V. V., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Biology), Republic of Belarus;
Melent’yev A. I., DSc (Biology), Professor, Russian Federation;
Kaukhova I. E., DSc (Pharmacy), Professor, Russian Federation;
Kuz’minskiy E. V., DSc (Chemistry), Professor, Ukraine;
Mosiej Jozef, DSc (Agriculture), Professor, Republic of Poland;
Stoyanov O. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Tatarstan, Russian Federation;
Karmanova O. V., DSc (Engineering), Professor, Russian Federation;
Baranovskaya E. I., PhD (Engineering) (executive editor), Republic of Belarus;
Flyurik E. A., 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>

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ. БИОТЕХНОЛОГИИ

УДК 676:547.914:678.6

О. А. Мисюров¹, Н. В. Черная², В. Л. Флейшер², М. В. Андрухова²

¹Филиал «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда»

ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои»

²Белорусский государственный технологический университет

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ГИДРОФОБИЗАЦИИ И УПРОЧНЕНИЯ УПАКОВОЧНЫХ ВИДОВ БУМАГИ И КАРТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ ПОЛИАМИДНОЙ СМОЛЫ С БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

В условиях филиала «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои», подведомственного концерну «Беллесбумпром», выпущено 483 т бумажной и картонной продукции с использованием новой отечественной полиамидной смолы, обладающей бифункциональными свойствами (первое – гидрофобизирующее, второе – упрочняющее). Бифункциональные свойства полиамидной смолы придают присутствующие в ее составе смоляные кислоты $C_{19}H_{29}COOH$, оказывающие гидрофобизирующее действие на бумагу и картон, и положительно заряженные азотсодержащие группы $-NH_2$ и $-NH-$, способствующие образованию дополнительных межволоконных связей в бумажных массах, что приводит к упрочнению бумаги и картона. Установлено, что полиамидная смола способна полностью заменить широко используемые упрочняющие вещества (Hi-Cat, Floures 150, Neitrostrenght PA 13 и др.) и сэкономить 8–15% синтетических эмульсий на основе димеров алкилкетенов (Fennosize KD 225 YP, AKD-KV-150 HP и др.), оказывающих на структуру бумаги и картона гидрофобизирующее действие.

В производственных условиях подтверждены результаты лабораторных исследований. Показано, что полиамидная смола (товарный продукт «ПроХим DUO») позволяет производить бумагу для гофрирования марки Б-2 и картон для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ с требуемой гидрофобностью и прочностью при пониженных расходах гидрофобизирующего (Fennosize KD 225 YP или AKD-KV-150 HP) и упрочняющего (Hi-Cat) веществ. Эти виды бумажной и картонной продукции используют для изготовления различных видов гофрированного картона, из которых получают высококачественные упаковочные изделия в виде ящиков.

Ключевые слова: полиамидная смола, смоляные кислоты, амидные группы, бумага, картон, гидрофобность, прочность.

О. А. Misyurov¹, N. V. Chernaya², V. L. Fleisher², M. V. Andrukhnova²

¹Dobrush paper factory “Geroy truda”

JSC “Managing company of holding “Belorusskiye oboi”

²Belarusian State Technological University

INDUSTRIAL TESTS OF IMPORT-SUBSTITUTING HYDROPHOBIZATION AND STRENGTHENING TECHNOLOGY OF PACKAGING PAPER AND CARDBOARD WITH THE USE OF DOMESTIC POLYAMIDE RESIN WITH BIFUNCTIONAL PROPERTIES

In the conditions of the branch “Dobrush paper factory “Geroy truda” JSC “Managing company of holding “Belorusskiye oboi”, subordinated to the concern “Bellesbumprom”, 483 tons of paper and cardboard products were produced using a new domestic polyamide resin with bifunctional properties (the first – hydrophobizing, the second – strengthening). The bifunctional properties of the polyamide resin are imparted to the resin acids $C_{19}H_{29}COOH$, which have a hydrophobizing effect on paper and cardboard, and positively charged nitrogen-containing groups $-NH_2$ and $-NH-$, which contribute to the formation of additional inter-fiber bonds in paper masses and leads to hardening of paper and paperboard. It has been found that polyamide resin can completely replace widely used strengthening agents (Hi-Cat, Floures 150, Neitrostrenght PA 13, etc.) and save 8–15% of synthetic alkyl ketene dimers emulsions (Fennosize KD 225 YP, AKD-KV-150 HP, etc.), having a hydrophobizing effect on the structure of paper and cardboard.

The results of laboratory studies were confirmed in production conditions. It has been shown that polyamide resin (commercial product “ProChem DUO”) allows producing corrugating paper of B-2 brand and cardboard for corrugated cardboard flat layers of KPSB brand with the required hydrophobicity and strength at reduced costs of hydrophobizing (Fennosize KD 225 YP or AKD-KV-150 HP) and hardening (Hi-Cat) agents. These types of paper and cardboard products are used to produce various corrugated cardboard types, from which high-quality packaging products in the form of boxes are obtained.

Key words: polyamide resin, resin acids, amide groups, paper, cardboard, hydrophobicity, strength.

Введение. Современная тенденция развития целлюлозно-бумажной промышленности Республики Беларусь и стран ближнего и дальнего зарубежья характеризуется расширением объемов производства высококачественных видов бумаги и картона. К таким многотоннажным видам выпускаемой продукции относятся бумага для гофрирования и картон для плоских слоев гофрированного картона. Переработка их на гофроагрегатах позволяет получать гофрированный картон, широко используемый в качестве разнообразных упаковочных материалов в различных отраслях промышленности. Высококачественный гофрированный картон относится к массовым видам продукции и является незаменимым упаковочным материалом для пищевых продуктов и ликеро-водочных изделий, технических материалов (цемента, строительных смесей, деталей машин и др.) и изделий (холодильников, телевизоров, бытовой техники, обуви и др.), медицинских и фармацевтических товаров и многих других материалов и изделий.

Упаковочные виды бумаги и картона должны обладать комплексом (6–10 показателей) потребительских свойств, среди которых особое значение имеют гидрофобность и прочность. Для достижения последних используют различные бинарные системы, состоящие из гидрофобизирующих и упрочняющих веществ. Масштабное их производство организовано в Финляндии (компания Kemira Oy), России (ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз») и других европейских странах. Применяемые функциональные вещества отличаются структурой и физико-химическими свойствами.

Поскольку процессы гидрофобизации и упрочнения являются конкурирующими [1, 2], то принципиальное значение в технологии бумаги и картона имеют два основных технологических фактора: во-первых, виды и расходы используемых гидрофобизирующих и упрочняющих веществ и, во-вторых, последовательность введения их в волокнистые суспензии (целлюлозные и макулатурные).

Научные публикации [3–5] и практический опыт работы целлюлозно-бумажных предприятий свидетельствуют о том, что повышение гидрофобности бумаги и картона сопровождается снижением их прочности и, наоборот, уве-

личение прочности бумаги и картона вызывает ухудшение их гидрофобности.

Отсутствие научно обоснованных технологических решений по одновременному повышению эффективности процессов гидрофобизации и упрочнения бумаги и картона обуславливает актуальность данной работы с научной и практической точек зрения.

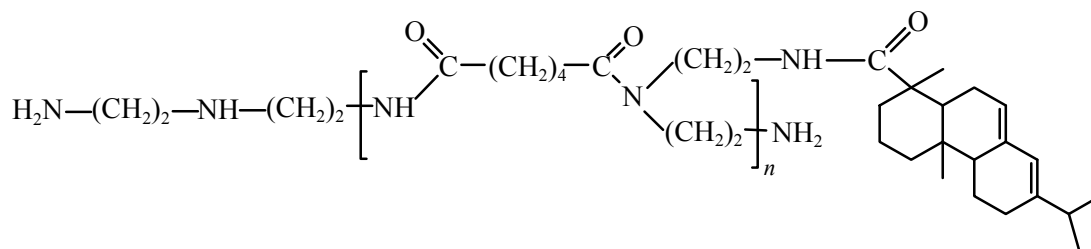
К перспективным методам решения существующей проблемы, связанной с невозможностью одновременного повышения гидрофобности и прочности бумаги и картона, относится способ, основанный, по нашему мнению, на замене бинарных систем, включающих гидрофобизирующее и упрочняющее вещества, на одно химическое вещество, обладающее бифункциональными свойствами (первое – гидрофобизирующее, второе – упрочняющее).

К перспективным соединениям, обладающим бифункциональными свойствами, как впервые показано нами [6] в лабораторных условиях, относится полиамидная смола. Ее получают двухстадийной поликонденсацией в расплаве смоляных кислот талловой канифоли, диэтилентриамин и адипиновой кислоты. Полиамидная смола имеет структуру, которая представлена на рисунке.

Гидрофобизирующие свойства полиамидной смоле придают введенные в ее структуру смоляные кислоты $C_{19}H_{29}COOH$, а упрочняющие свойства – положительно заряженные азот-содержащие группы $-NH_2$ и $-NH-$.

Цель исследования – изучение гидрофобизирующих и упрочняющих свойств опытно-промышленной партии полиамидной смолы (товарный продукт «ПроХим DUO») в условиях действующего производства и сравнение эффективности ее действия на упаковочные виды бумаги и картона с импортными бинарными системами, включающими гидрофобизирующее и упрочняющее вещества, применяемыми по существующим технологиям.

Для достижения поставленной цели проведены промышленные испытания полиамидной смолы, разработанной нами [7] и выпущенной под торговой маркой «ПроХим DUO» по ТУ ВУ 1526670.005-2018, в условиях филиала «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои» (далее – предприятие).



Структурная формула полиамидной смолы

Выбор этого предприятия обусловлен тем, что на нем производятся высококачественные упаковочные виды бумаги и картона с использованием разных импортных бинарных систем. Предприятие традиционно применяет гидрофобизирующие вещества марок Flousize-200, Fenno-size KD 225 YP, AKD-KV-150 HP и упрочняющие вещества марок Hi-Cat, Floures 150, Floures 130, Neitrostrenght PA 13. Композиционный состав импортных бинарных систем зависит преимущественно от поставок ее отдельных компонентов из-за рубежа. К массовым видам продукции относятся бумага для гофрирования марки Б-2 (далее – бумага) и картон для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайн) (далее – картон). Для их производства на данном предприятии используют первичные (целлюлозу хвойную сульфатную беленую) и вторичные (макулатуру марок МС-5Б и МС-6Б) волокнистые полуфабрикаты.

Отсутствие в научной литературе информации о создании высокоэффективного полимерного соединения, обладающего одновременно бифункциональными свойствами (первое – гидрофобизирующее, второе – упрочняющее), и способах применения его в технологии высококачественных видов бумаги и картона, изготовленных из первичных (целлюлозы) и вторичных (макулатуры) волокнистых полуфабрикатов, обуславливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.

Ниже приведены особенности использования в условиях предприятия импортных бинарных систем, включающих гидрофобизирующее и упрочняющее вещества, и отечественной полиамидной смолы (товарный продукт «ПроХим DUO»), обладающей бифункциональными свойствами. Применение полиамидной смолы позволяет экономить 8–15% традиционно вводимых импортных гидрофобизирующих веществ, полученных на основе димеров алкилкетенов (АКД), и полностью (100%) заменить упрочняющее вещество Hi-Cat и др.

Основная часть. Объектами исследования являлись промышленные бумажные массы, отличающиеся композиционным составом по волокну, видом и содержанием упрочняющих и гидрофобизирующих веществ, и полученные из

них опытно-промышленные партии бумаги и картона.

Предмет исследования – процессы гидрофобизации и упрочнения, протекающие в промышленных бумажных массах.

При производстве упаковочных видов бумаги и картона традиционно применяют импортные бинарные системы «гидрофобизирующее вещество – упрочняющее вещество» и «упрочняющее вещество – гидрофобизирующее вещество».

Гидрофобизирующие вещества. На предприятии целлюлозно-бумажной промышленности Республики Беларусь и за рубежом широко используют российские (Ultrasize-200 и Flousize-200) и финские (Fenno-size KD 225 YP, AKD-KV-150 HP и Dumar VP 738) синтетические гидрофобизирующие вещества в виде эмульсий АКД, отличающихся способом и степенью стабилизации их молекул, а также природой и видом стабилизирующих веществ.

Гидрофобизирующее действие на бумагу (картон) оказывают бета-кетоефиры, образующиеся в сушильной части бумагоделательной (картоноделательной) машины на последних 4–6 сушильных цилиндрах, находящихся в конце второй группы и имеющих температуру 125–135°C. При такой термообработке бумажного (картонного) полотна происходит химическое взаимодействие молекул АКД с активными отрицательно заряженными центрами (гидроксильными группами) волокон.

У первичных (целлюлозных) волокон гидроксильные группы являются «открытыми» для химического взаимодействия с молекулами АКД, в то время как у вторичных (макулатурных) волокон они частично или полностью «заблокированы» частицами ранее введенных химических веществ. Поэтому для достижения требуемой степени гидрофобности, характеризваемой показателем впитываемости при одностороннем смачивании (далее – впитываемость), при выпуске макулатурных видов бумаги и картона производственники вынуждены увеличивать расход импортного гидрофобизирующего вещества на 20–50% и более по сравнению с целлюлозосодержащими видами продукции. Это, с одной стороны, приводит к повышению

себестоимости выпускаемой продукции и, с другой стороны, усиливает нежелательный эффект «расклейки», всегда сопровождающийся при использовании эмульсий АКД. О проявлении «расклейки» свидетельствует нежелательное повышение впитываемости бумаги и картона от 30–50 до 70 г/м² (при норме 30–70 г/м²). При менее «удачном» подборе компонентов импортной бинарной системы эффект «расклейки» приводит к дальнейшему повышению впитываемости, достигающей 90–120 г/м². Особенно заметно эффект «расклейки» проявляется после снятия бумаги (картона) с наката бумагоделательной (картоноделательной) машины через 3–5 сут и более. Этот существенный недостаток является одной из основных причин, вызывающих серьезные трудности при гидрофобизации бумаги и картона с применением синтетических гидрофобизирующих веществ в виде эмульсий, полученных на основе АКД.

Следовательно, эффективность использования конкретного гидрофобизирующего вещества существенно зависит от его реакционной способности, проявляющейся в образовании бета-кетозэфиров при химическом взаимодействии димеров алкилкетенов с гидроксильными группами волокон при строго определенной температуре (125–135°C), характерной только для сушильной части бумагоделательной (картоноделательной) машины. При этом количество образовавшихся бета-кетозэфиров, придающих бумаге (картону) гидрофобность, является максимальным для целлюлозных волокон, в то время как для макулатурных волокон характерно частичное или полное «блокирование» гидроксильных групп волокон частицами дисперсной фазы, введенными на первоначальном цикле переработки целлюлозы (первичного полуфабриката) или при двух-, семикратной переработке макулатурного (вторичного) сырья. Поэтому для получения бумаги и картона, изготовленных из первичных (целлюлозы) и вторичных (макулатуры) полуфабрикатов, с сопоставимой гидрофобностью необходимо повышать расходы эмульсий АКД в 2–5 раз в случае замены целлюлозы на макулатуру.

Упрочняющие вещества. В технологии высококачественных видов бумаги и картона широко применяют разнообразные упрочняющие вещества: Hi-Cat, Floures 150, Floures 130, Neitrostrenght PA 13, Fennobond 3300, Melapret PAE/A, Ultrares D3-Q, Floures DS-Q, Fennostrenght PA 13, Praestol 611, Lycrid 12, Mareclean 110, Profix 49/70 и др. Они представляют собой полимерные соединения, отличающиеся строением, степенью полимеризации и физико-химическими свойствами. Общим для этих полимерных соединений является то, что они содержат в своей структу-

ре положительно заряженные азотсодержащие группы –NH₂ и/или –NH–, повышающие их «активность» в волокнистых (целлюлозных и макулатурных) суспензиях. Для этих групп характерно электростатическое взаимодействие с отрицательно заряженными «свободными» активными центрами (гидроксильными группами) волокон.

Эффективность применения конкретного вида упрочняющего вещества зависит от его «активности», на которую влияют не только структура, степень полимеризации и электрокинетический потенциал его макромолекул, но и количество присутствующих в них азотсодержащих групп –NH₂ и/или –NH–. Кроме того, существенное влияние на процесс упрочнения бумаги (картона) оказывают не только количество «свободных» гидроксильных групп на поверхности целлюлозных и макулатурных волокон, но и присутствующие в бумажных массах частицы дисперсной фазы гидрофобизирующей эмульсии АКД.

Известно [1, 8], что полимерные соединения могут оказывать упрочняющее действие на структуру бумаги и картона по различным механизмам, среди которых наиболее эффективными являются, по нашему мнению, мозаичный, мостиковый и «сеточный».

Следовательно, эффективность применения конкретного упрочняющего вещества существенно зависит не только от его физико-химических свойств, но и от композиционного состава волокнистых суспензий и количества присутствующих на волокнах «свободных» гидроксильных групп.

Бинарные системы «гидрофобизирующее вещество – упрочняющее вещество» и «упрочняющее вещество – гидрофобизирующее вещество». Очередность введения этих веществ в волокнистые суспензии (целлюлозные и макулатурные или их смеси) оказывает существенное влияние на гидрофобность и прочность бумаги и картона. Это связано с тем, что протекающие процессы гидрофобизации и упрочнения являются конкурирующими [1–5]. Об этом свидетельствуют следующие факты.

Во-первых, гидроксильные группы волокон способны участвовать, с одной стороны, в химическом взаимодействии с димерами алкилкетенов эмульсии АКД и, с другой стороны, в электростатическом и коллоидно-химическом взаимодействиях с положительно заряженными группами упрочняющего вещества.

Во-вторых, последовательность введения в волокнистую суспензию любого из двух функциональных химических веществ оказывает существенное влияние на то, какой из двух процессов (гидрофобизация или упрочнение) окажется доминирующим.

В первом случае при использовании бинарной системы «гидрофобизирующее вещество – упрочняющее вещество», когда в волокнистую суспензию вводят сначала гидрофобизирующее вещество, а затем упрочняющее вещество, бумага и картон приобретают требуемую гидрофобность при одновременном снижении их первоначальной прочности. В данном случае для компенсации потери прочности бумаги и картона необходимо увеличивать расход упрочняющего вещества на 10–15% и более.

Во втором случае при использовании бинарной системы «упрочняющее вещество – гидрофобизирующее вещество», когда в волокнистую суспензию вводят сначала упрочняющее вещество, а затем гидрофобизирующее вещество, бумага и картон приобретают запас прочности по сравнению с их первоначальной прочностью. Однако для придания бумаге и картону требуемой гидрофобности необходимо повышать расход гидрофобизирующего вещества на 10–15% и более.

Особенностями применения в производственных условиях импортных функциональных веществ в виде бинарных систем «гидрофобизирующее вещество – упрочняющее вещество» или «упрочняющее вещество – гидрофобизирующее вещество» являются необходимость выполнения приведенных ниже трех основных условий:

1) раздельное дозирование каждого функционального вещества в волокнистую суспензию с целью предотвращения процессов преждевременной коагуляции и нежелательных электростатических и коллоидно-химических взаимодействий;

2) равномерное распределение в межволоконном пространстве введенных в бумажную массу частиц дисперсной фазы гидрофобизирующего вещества и макромолекул упрочняющего вещества; это достигается не только подбором скорости вращения перемешивающих устройств в местах введения каждого вещества в основной технологический поток, но и концентрацией бумажных масс, а также необходимой продолжительностью их перемешивания;

3) специальный режим термообработки бумажного (картонного) полотна, содержащего синтетическую эмульсию АКД, который заключается в повышении температуры от 110–120 до 125–135°C на стадии его сушки, что в отличие от применяемых канифольных модифицированных продуктов требует дополнительных энергозатрат в конце второй группы сушильных цилиндров с целью образования бета-кетозэфиров, придающих бумаге и картону гидрофобность.

Следовательно, применение импортных бинарных систем, состоящих из гидрофобизи-

рующего и упрочняющего веществ, на действующих производствах в целом и на рассматриваемом предприятии в частности требует описанных выше специальных технологических приемов. Это приводит, во-первых, к усложнению технологии получения высококачественных видов бумаги и картона, обладающих одновременно гидрофобностью и прочностью, и, во-вторых, к существенной зависимости от зарубежных поставщиков партий химических веществ, срок хранения которых не превышает, как правило, 3 мес.

На данном предприятии производят различные виды бумаги и картона. К массовым видам продукции относятся бумага для гофрирования марки Б-2 (далее – бумага) с массоемкостью 80–125 г/м² и картон для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер) (далее – картон) с массоемкостью 115–135 г/м².

Бумага и картон отличаются структурой (они производятся на предприятии в виде однослойного или двухслойного полотна), массоемкостью М и составом по волокну (табл. 1).

Таблица 1

Структура бумаги и картона, их массоемкость и состав по волокну

Структура и массоемкость М, г/м ²	Состав по волокну
Бумага	
Однослойная, М = 80, 90, 100, 112 и 125 г/м ²	Вторичный полуфабрикат – макулатура марок МС-5Б и МС-6Б
Картон	
Двухслойный, М = 115, 125 и 135 г/м ²	Верхний слой (покровный): первичный полуфабрикат – целлюлоза хвойная сульфатная белая
	Нижний слой (основной): вторичный полуфабрикат – макулатура марок МС-5Б и МС-6Б

Качество бумаги и картона должно удовлетворять требованиям ТУ ВУ 100063724.051-2012 и ТУ ВУ 100063724.052-2012 соответственно (табл. 2).

Качество бумаги, имеющей массоемкость М от 80 до 125 г/м², оценивают по ее гидрофобности и прочности. Первое свойство характеризуют впитываемостью в среднем по двум сторонам; она должна находиться в пределах 30–70 г/м². Второе свойство оценивают по комплексу показателей, каждый из которых в зависимости от М должен соответствовать требованиям ТУ ВУ 100063724.051-2012:

– удельное сопротивление разрыву в машинном направлении, кН/м, не менее: 4,0 для $M = 80$ и 90 г/м^2 ; 4,6 для $M = 100 \text{ г/м}^2$; 5,5 и 6,0 для $M = 112$ и 125 г/м^2 соответственно;

– сопротивление плоскостному сжатию, Н, не менее: 70 для $M = 80$ и 90 г/м^2 ; 140 для 100 г/м^2 ; 160 и 170 для $M = 112$ и 125 г/м^2 соответственно;

– сопротивление торцевому сжатию, кН/м, не менее: 0,60 для $M = 80$ и 90 г/м^2 ; 0,65 для $M = 100 \text{ г/м}^2$; 0,75 и 0,95 для $M = 112$ и 125 г/м^2 соответственно.

Качество картона с массемкостью M в пределах $115\text{--}135 \text{ г/м}^2$ оценивали по показателям, соответствующим ТУ ВУ 100063724.052-2012. Гидрофобность картона характеризовали впитываемостью по верхней и нижней стороне; она должна быть не более 40 и 50 г/м^2 для верхней и нижней стороны соответственно. Прочность картона определяли по такому показателю, как разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении, Н, числовое значение которого должно быть не менее: 70 для $M = 115 \text{ г/м}^2$; 90 для $M = 125 \text{ г/м}^2$; 115 для $M = 135 \text{ г/м}^2$.

Из табл. 2 видно, что гидрофобность и прочность бумаги и картона существенно отличаются в зависимости от их массемкости, которая изменяется от 80 до 135 г/м^2 . Для достижения требуемых показателей качества бумаги и картона необходимо, во-первых, правильно подготовить волокнистую суспензию из перерабатываемых первичных (целлюлозы хвойной сульфатной беленой) и вторичных (макулатуры марок МС-5Б и МС-6Б) волокнистых полуфабрикатов, во-вторых, использовать химические вещества в строго определенном количестве, дозируя их в основной технологический поток в необходимой последовательности, и, в-третьих,

обеспечить функционирование химико-технологической системы как единого целого, управляя процессами и явлениями, протекающими на каждой стадии производственного цикла.

При проведении опытно-промышленных испытаний подготовка волокнистых суспензий и функционирование основного и вспомогательного оборудования осуществлялись по принятому на предприятии технологическому режиму, обеспечивающему выпуск высококачественной бумажной и картонной продукции. Отличие состояло в том, что вместо упрочняющего вещества Hi-Cat или KAT-2 (ТУ ВУ 190239501.786-2011) использовали новую отечественную полиамидную смолу (товарный продукт «ПроХим DUO» по ТУ ВУ 1526670.005-2018); их физико-химические свойства приведены в табл. 3.

Для гидрофобизации бумаги и картона применяли АКД в виде товарных продуктов Fenno-size KD 225 YP (сертификат DD00051282) или АКД-KV-150 HP (сертификат № 05.03.02.-04/42543). Они отличались физико-химическими свойствами (табл. 3). Их расходы постепенно уменьшались до такой степени, при которой бумага и картон обладали гидрофобностью, соответствующей регламентируемым значениям.

Предварительно проведенные нами исследования показали возможность использования действующего оборудования для производства бумаги и картона и существующих коммуникационных линий для введения химических веществ в основной технологический поток. Такой технологический прием не требует дополнительных материальных затрат для модернизации действующего производства и совершенствования системы подачи химических веществ в волокнистые суспензии.

Таблица 2

Требования, предъявляемые к качеству бумаги и картона

Показатель	Бумага (ТУ ВУ 100063724.051-2012)					Картон (ТУ ВУ 100063724.052-2012)		
	80	90	100	112	125	115	125	135
Массемкость, г/м^2	80	90	100	112	125	115	125	135
Впитываемость в среднем по двум сторонам, г/м^2	30–70					Не регламентируются		
Удельное сопротивление разрыву в машинном направлении, кН/м, не менее	4,0	4,0	4,6	5,5	6,0			
Сопротивление плоскостному сжатию, Н, не менее	70	70	140	160	170			
Сопротивление торцевому сжатию, кН/м, не менее	0,60	0,60	0,65	0,75	0,95			
Впитываемость, г/м^2 , не более:	Не регламентируются					40		
– по верхней стороне						50		
– по нижней стороне						70	90	115
Разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении, Н, не менее								

Таблица 3

Физико-химические свойства химических веществ

Показатель	«ПроХим DUO»	Hi-Cat	Fennosize KD 225 YP	AKD-KV-150 HP
Массовая доля сухого вещества, %	10–12	85–88	20–22	18–20
Водородный показатель (рН), ед.	8,0–11,5	4,0–12,0	2,5–4,2	2,5–4,5
Динамическая вязкость при 25°С, сР	Не менее 10	Не нормируются	10–25	Не нормируются
Кислотное число, мг КОН/г	Не более 40		Не нормируются	
Массовая доля связанного азота, %	Не нормируются	0,16–0,38		
Степень замещения, моль/моль		0,021–0,046		

Следовательно, на предприятии созданы все необходимые условия для проведения опытно-промышленных испытаний разработанной нами импортозамещающей технологии получения высококачественных видов бумаги и картона.

Результаты и их обсуждение. В условиях предприятия на бумагоделательных машинах (БДМ) № 3 и 7 с использованием 3,65 т полиамидной смолы (товарный продукт «ПроХим DUO») выпущено 483 т бумажной и картонной продукции, в том числе 223 т бумаги и 260 т картона. Объемы произведенной продукции с необходимой массоемкостью соответствовали заказам потребителей.

Опытно-промышленные партии бумаги и картона отличались, как видно из табл. 1, структурой, массоемкостью и композиционным составом по волокну, а также требованиями (табл. 2), предъявляемыми к их гидрофобности и прочности, согласно ТУ ВУ 100063724.051-2012 и ТУ ВУ 100063724.052-2012.

Получено, что использование отечественной полиамидной смолы (товарный продукт «ПроХим DUO») вместо импортной упрочняющей добавки Hi-Cat позволило сократить расходы Fennosize KD 225 YP и AKD-KV-150 HP на 8–15% (табл. 4). При этом гидрофобность и прочность опытно-промышленной партии бумаги и картона соответствовали регламентируемым значениям (см. табл. 5 и 6 на с. 13).

Промышленные испытания показали, что при дозировании полиамидной смолы в бумажные массы (целлюлозные и макулатурные) технологических трудностей не возникало. Получено, что полиамидная смола («ПроХим DUO») обладает бифункциональными свойствами (первое – гидрофобизирующее, второе – упрочняющее), что позволило:

1) при производстве бумаги для гофрирования марки Б-2 снизить расход эмульсии АКД от 0,74–1,10 кг (в среднем 0,92 кг) абсолютно сухого вещества на 1 т бумаги до 0,64–0,98 кг (в среднем 0,81 кг) абсолютно сухого вещества на 1 т бумаги), т. е. на 12–15%, и полностью заменить традиционно используемое упрочняющее вещество

Hi-Cat (3,8 кг абсолютно сухого вещества на 1 т бумаги) на полиамидную смолу (0,55–0,92 кг абсолютно сухого вещества на 1 т бумаги);

2) при производстве картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ снизить расход эмульсии АКД от 1,82–1,92 кг (в среднем 1,87 кг) абсолютно сухого вещества на 1 т картона до 1,60–1,76 кг (в среднем 1,68 кг) абсолютно сухого вещества на 1 т картона, т. е. на 8–12%, и полностью заменить упрочняющее вещество Hi-Cat (3,8 кг абсолютно сухого вещества на 1 т картона) на полиамидную смолу (0,65–0,68 кг абсолютно сухого вещества на 1 т картона).

Получено, что опытно-промышленные партии бумаги и картона отличались от серийно выпускаемых видов продукции улучшенными некоторыми показателями качества, о чем свидетельствует повышение сопротивления плоскостному сжатию на 9,0–12,6% и разрушающего усилия при сжатии кольца в поперечном направлении на 9%.

Дополнительно в лабораторных условиях кафедры химической переработки древесины БГТУ изучено влияние срока хранения произведенной на рассматриваемом предприятии бумажной и картонной продукции на ее гидрофобность и прочность. Для отобранных промышленных образцов бумаги и картона определены поверхностная впитываемость воды по ГОСТ 12605–97, разрушающее усилие в сухом состоянии и удельное сопротивление разрыву в машинном направлении по ГОСТ ИСО 1924-1–96, а также разрушающее усилие во влажном состоянии в машинном направлении по ГОСТ 13525.7–68.

Установлено, что при хранении опытно-промышленной партии бумаги и картона на протяжении 21–23 сут их гидрофобность и прочность, как видно из табл. 7 и 8 (см. на с. 14), не ухудшаются, а, наоборот, улучшаются. Этот положительный результат имеет важное практическое значение для многих предприятий в целом и для данного предприятия в частности, когда для гидрофобизации бумаги и картона используют синтетические эмульсии АКД различных марок.

При увеличении срока хранения опытно-промышленных партий бумаги и картона (табл. 7 и 8) до 21–23 сут наиболее характерными являются следующие сопутствующие положительные эффекты: во-первых, у бумаги повышается удельное сопротивление разрыву от 4,3–6,2 до 4,9–7,9 кН/м (на 14–27%); во-вторых, у картона увеличивается разрушающее усилие в сухом состоянии от 98–120 до 124–156 Н (на 20–23%); в-третьих, гидрофобность бумаги и картона стабильная, о чем свидетельствует отсутствие эффекта «расклейки».

Обнаруженная нами положительная тенденция по стабилизации качества бумаги и картона и отсутствию эффекта «расклейки» после их хранения в течение 21–23 сут означает то, что бумажная и картонная продукция, произведенная на предприятии, является высококачественной. Данный факт имеет важное практическое значение, поскольку с момента изготовления продукции до окончания ее переработки требуется достаточно длительное время. Это связано с тем, что продукция сначала поставляется от производителя потребителю в течение определенного времени, а затем после хранения ее на складе перерабатывается потребителем на соответствующем оборудовании (например, на гофроагрегате).

Отсутствие в опытно-промышленной партии бумаги и картона нежелательного эффекта «расклейки», довольно часто проявляющегося для клееных видов бумаги и картона, полученных по существующей технологии из бумажных масс с использованием в них импортных синтетических эмульсий АКД и различных упрочняющих веществ, повышает, по нашему мнению, во-первых, стабильность показателей качества у произведенной продукции и, во-вторых, делает эту продукцию конкурентоспособной. Особенно актуальной эта проблема является в том случае, если белорусская продукция экспортируется в зарубежные страны.

Следовательно, промышленные испытания разработанной нами импортозамещающей технологии гидрофобизации и упрочнения бумаги для гофрирования марки Б-2 и картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ с использованием полиамидной смолы с бифункциональными свойствами, подтвердили результаты исследований, проведенных на кафедре химической переработки древесины БГТУ. Произведенные виды бумажной и картонной продукции относятся к категории упаковочных, поскольку их используют сначала для изготовления различных видов гофрированных картонов, а затем ящиков из них.

Таблица 4

Виды и расходы химических веществ, применяемых при производстве бумаги и картона по разработанной (числитель) и существующей (знаменатель) технологиям

Вид продукции	Номер БДМ	Гидрофобизирующее вещество		Упрочняющее вещество	
		вид	расход, кг/т по сухому веществу	вид	расход, кг/т по сухому веществу
Бумага, 80 г/м ²	БДМ № 7	Fennosize KD 225 YP Fennosize KD 225 YP AKD-KV-150 HP AKD-KV-150 HP	<u>0,96</u> 1,10	«ПроХим DUO» Hi-Cat	<u>0,92</u> 3,80
Бумага, 90 г/м ²	БДМ № 3		<u>0,90</u> 1,10		<u>0,58</u> 3,80
Бумага, 100 г/м ²	БДМ № 7		<u>0,80</u> 0,74		<u>0,85</u> 3,80
	БДМ № 3		<u>0,96</u> 1,08		<u>0,55</u> 3,80
	БДМ № 3		<u>0,98</u> 1,14		<u>0,55</u> 3,80
Бумага, 112 г/м ²	БДМ № 7		<u>0,64</u> 0,96		<u>0,86</u> 3,80
Бумага, 125 г/м ²	БДМ № 7		<u>0,74</u> 1,00		<u>0,88</u> 3,80
	БДМ № 3		<u>0,88</u> 1,00		<u>0,55</u> 3,80
	БДМ № 3		<u>0,88</u> 1,00		<u>0,55</u> 3,80
Картон, 115 г/м ²	БДМ № 7		<u>1,60</u> 1,82		<u>0,68</u> 3,80
Картон, 125 г/м ²		<u>1,76</u> 1,92	<u>0,65</u> 3,80		
Картон, 135 г/м ²		<u>1,62</u> 1,86	<u>0,65</u> 3,80		

Таблица 5

Гидрофобность и прочность бумаги, выпущенной на бумагоделательных машинах № 3 и 7 по разработанной (числитель) и существующей (знаменатель) технологиям, в зависимости от ее массоемкости и применяемых химических веществ

Показатель	Значение показателя для бумаги с массоемкостью М, г/м ²				
	80	90	100	112	125
Бумагоделательная машина № 3, Fennosize KD 225 YP и «ПроХим DUO» Fennosize KD 225 YP и Hi-Cat					
Впитываемость в среднем по двум сторонам, г/м ²	Продукция не произведена из-за отсутст- вия заказов потребителя	<u>42</u> 46	<u>44</u> 50	Продукция не произведена из-за отсутст- вия заказов потребителя	<u>39</u> 42
Удельное сопротивление разрыву в машинном направлении, кН/м		<u>4,8</u> 4,6	<u>5,4</u> 5,2		<u>6,4</u> 6,2
Сопротивление плоскостному сжатию, Н		<u>116</u> 115	<u>186</u> 171		<u>250</u> 208
Сопротивление торцевому сжатию, кН/м		<u>0,78</u> 0,76	<u>1,18</u> 1,14		<u>1,56</u> 1,33
Бумагоделательная машина № 3, АКD-KV-150 HP и «ПроХим DUO» АКD-KV-150 HP и Hi-Cat					
Впитываемость в среднем по двум сторонам, г/м ²	Продукция не произведена из-за отсутствия заказов потребителя	<u>49</u> 50	Продукция не произведена из-за отсутст- вия заказов потребителя	<u>42</u> 52	
Удельное сопротивление разрыву в машинном направлении, кН/м		<u>5,5</u> 5,2		<u>6,4</u> 6,2	
Сопротивление плоскостному сжатию, Н		<u>185</u> 171		<u>233</u> 208	
Сопротивление торцевому сжатию, кН/м		<u>1,20</u> 1,14		<u>1,49</u> 1,33	
Бумагоделательная машина № 7, Fennosize KD 225 YP и «ПроХим DUO» Fennosize KD 225 YP и Hi-Cat					
Впитываемость в среднем по двум сторонам, г/м ²	<u>45</u> 46	Продукция не произведена из-за отсутст- вия заказов потребителя	<u>51</u> 56	<u>43</u> 49	<u>43</u> 42
Удельное сопротивление разрыву в машинном направлении, кН/м	<u>4,4</u> 4,2		<u>5,2</u> 5,2	<u>6,0</u> 5,7	<u>6,3</u> 6,2
Сопротивление плоскостному сжатию, Н	<u>115</u> 115		<u>159</u> 141	<u>196</u> 174	<u>227</u> 208
Сопротивление торцевому сжатию, кН/м	<u>0,71</u> 0,66		<u>0,93</u> 0,89	<u>1,19</u> 1,00	<u>1,27</u> 1,23

Таблица 6

Гидрофобность и прочность картона, выпущенного на бумагоделательной машине № 7 по разработанной (числитель) и существующей (знаменатель) технологиям, в зависимости от ее массоемкости и применяемых химических веществ

Показатель	Значение показателя для картона с массоемкостью М, г/м ²		
	115	125	135
Fennosize KD 225 YP и «ПроХим DUO» Fennosize KD 225 YP и Hi-Cat			
Впитываемость по верхней/нижней стороне, г/м ²	<u>28/40</u> 23/34	<u>28/49</u> 26/34	<u>28/39</u> 28/32
Разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении, Н	<u>105</u> 102	<u>131</u> 120	<u>170</u> 149

Таблица 7

Гидрофобность и прочность бумаги, отобранной с тамбура и через 21–23 сут хранения

Массо-емкость, г/м ²	Впитываемость бумаги в среднем по двум сторонам, г/м ²		Разрушающее усилие бумаги во влажном состоянии в машинном направлении, Н		Удельное сопротивление бумаги разрыву в машинном направлении, кН/м	
	отобранной с тамбура	отобранной через 21–23 сут	отобранной с тамбура	отобранной через 21–23 сут	отобранной с тамбура	отобранной через 21–23 сут
80	41	40	2,6	2,6	4,4	5,1
	48	48	2,6	2,7	4,3	4,9
100	44	42	3,9	3,9	5,5	5,6
	56	55	3,6	3,8	5,2	5,3
112	47	36	4,2	4,3	6,0	7,3
	39	39	4,4	4,5	6,0	7,0
125	45	42	4,8	4,9	6,0	7,9
	50	45	4,6	4,8	6,2	7,8

Таблица 8

Гидрофобность и прочность картона, отобранного с тамбура и через 21–23 сут хранения

Массо-емкость, г/м ²	Впитываемость картона по верхней/нижней стороне, г/м ²		Разрушающее усилие картона во влажном состоянии в машинном направлении, Н		Разрушающее усилие картона в сухом состоянии в машинном направлении, Н	
	отобранного с тамбура	отобранного через 21–23 сут	отобранного с тамбура	отобранного через 21–23 сут	отобранного с тамбура	отобранного через 21–23 сут
115	24/38	14/35	5,8	5,9	98	127
	24/40	16/27	7,2	7,4	100	124
125	25/43	17/42	7,4	7,4	98	142
	30/48	22/39	7,0	7,2	100	132
135	30/41	17/28	8,4	8,6	120	156
	30/38	13/20	8,0	8,4	120	156

Заключение. Промышленные испытания новой отечественной полиамидной смолы (товарный продукт «ПроХим DUO»), проведенные в условиях филиала «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои», подведомственного концерну «Беллесбумпром», подтвердили результаты исследований, проведенных на кафедре химической переработки древесины БГТУ. Показано, что в условиях действующего производства полиамидная смола обладает бифункциональными свойствами: первое – гидрофобизирующее, второе – упрочняющее. Достигаемые эффекты объясняются присутствием в составе полиамидной смолы смоляных кислот C₁₉H₂₉COOH, оказывающих гидрофобизирующее действие на бумагу и картон, и положительно заряженных азотсодержащих групп –NH₂ и –NH–, способствующих образованию дополнительных межволоконных связей в бумажных массах, что способствует упрочнению бумаги и картона. Полиамидная смола способна полностью заменить широко используемые импортные упрочняющие веще-

ства (Hi-Cat, Floures 150, Floures 130, Neitro-strenght PA 13 и др.) и сэкономить 8–15% синтетических эмульсий АКД (Flousize-200, Fenno-size KD 225 YP, АКД-KV-150 HP и др.).

Установлено, что полиамидная смола позволяет производить бумагу для гофрирования марки Б-2 и картон для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ с требуемой гидрофобностью и прочностью при одновременной экономии (8–15%) гидрофобизирующего (Fennosize KD 225 YP или АКД-KV-150 HP) и упрочняющего (Hi-Cat) веществ. Эти виды бумажной и картонной продукции используют для производства различных видов гофрированного картона, из которых в дальнейшем изготавливают разнообразные высококачественные упаковочные изделия в виде ящиков. Получено, что опытные партии бумаги и картона отличались от серийно выпускаемых видов продукции улучшенными некоторыми показателями качества, о чем свидетельствует повышение сопротивления плоскостному сжатию на 9,0–12,6% и разрушающего усилия при сжатии кольца в поперечном направлении на 9%.

Литература

1. Черная Н. В., Ламоткин А. И. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах. Минск: БГТУ, 2003. 345 с.
2. Фляте Д. М. Технология бумаги. М.: Лесная пром-сть, 1988. 440 с.
3. Повышение качества бумаги из макулатуры химическими функциональными веществами / А. А. Остапенко [и др.] // Химия растительного сырья. 2012. № 1. С. 187–190.
4. Гордейко С. А., Черная Н. В., Шишаков Е. П. Упрочнение макулатурных видов бумаги и картона, проклеенных в кислой, нейтральной и слабощелочной средах // ИВУЗ. Лесной журнал. 2015. № 5. С. 165–173.
5. Мишурина О. А., Ершова О. А. Способы гидрофобизации и упрочнения композиционных целлюлозных материалов из вторичного сырья // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 10. С. 363–366.
6. Флейшер В. Л., Андрухова М. В., Богданович Н. И. Новые азотсодержащие производные смоляных кислот канифоли в технологии бумаги и картона // IV Международная научно-техническая конференция, посвященная памяти профессора В. И. Комарова: материалы конференции. Архангельск, 14–16 сент. 2017 г. / Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М. В. Ломоносова. Архангельск, 2017. С. 294–297.
7. Получение импортозамещающего азотсодержащего полимера с упрочняющим действием на макулатурные виды бумаги и картона / В. Л. Флейшер [и др.] // Материалы, технологии, инструменты. 2014. Т. 19, № 1. С. 87–89.
8. Химия бумаги: исследование действия упрочняющих и обезвоживающих добавок / Р. О. Шабиев [и др.] // Химия растительного сырья. 2014. № 4. С. 263–270.

References

1. Chernaya N. V., Lamotkin A. I. *Prokleyka bumagi i kartona v kisloy i neytral'noy sredakh* [Sizing paper and cardboard in acidic and neutral media]. Minsk, BGTU Publ., 2003. 345 p.
2. Flyate D. M. *Tekhnologiya bumagi* [Paper technology]. Moscow, Lesnaya prom-st', 1988. 440 p.
3. Ostapenko A. A., Moroz V. N., Barbash V. A., Kozhevnikov S. Yu., Dubovyy V. K., Koverninskiy I. N. Improving the quality of paper from waste paper with chemical functional substances. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2012, no. 1, pp. 187–190 (In Russian).
4. Gordeyko S. A., Chernaya N. V., Shishakov E. P. Hardening of recycled paper and cardboard, glued in acidic, neutral and slightly alkaline media. *IVUZ. Lesnoy zhurnal* [NHEI. Forest Journal], 2015, no. 5, pp. 165–173 (In Russian).
5. Mishurina O. A., Ershova O. A. Methods of hydrophobization and hardening of composite cellulose materials from secondary raw materials. *Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy* [International Journal of Applied and Fundamental Research], 2016, no. 10, pp. 363–366 (In Russian).
6. Fleisher V. L., Andrukova M. V., Bogdanovich N. I. New nitrogen-containing rosin resin acid derivatives in paper and cardboard technology. *Materialy konferentsii (IV Mezhdunarodnaya nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya, posvyashchennaya pamyati professora V. I. Komarova)* [Conference materials (IV International Scientific and Technical Conference, dedicated to the memory of Professor V. I. Komarov)]. Arkhangelsk, 2017, pp. 294–297 (In Russian).
7. Fleisher V. L., Chernaya N. V., Makarova D. S., Gordeyko S. A. Preparation of the import-substituting nitrogen-containing polymer with the hardening effect on waste paper and cardboard. *Materialy, tekhnologii, instrumenty* [Materials. Technology. Tools], 2014, vol. 19, no. 1, pp. 87–89 (In Russian).
8. Shabiev R. O., Smolin A. S., Kozhevnikov Yu. S., Koverninskiy I. N. Paper chemistry: investigation of the hardening and dehydrating additives action. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2014, no. 4, pp. 263–270 (In Russian).

Информация об авторах

Мисюров Олег Александрович – директор. Филиал «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои» (247052, г. Добруш, пр-т Луначарского, 7, Республика Беларусь). E-mail: omisurov@mail.ru

Черная Наталья Викторовна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

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

Андрюхова Марина Валерьевна – магистр биологических наук, младший научный сотрудник кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: m_and_arina@mail.ru

Information about the authors

Misyurov Oleg Aleksandrovich – Director. Dobrush paper factory "Geroy truda" JSC "Managing company of holding "Belorusskiye oboi" (7, Lunacharskogo Ave., 247052, Dobrush, Republic of Belarus). E-mail: omisyurov@mail.ru

Chernaya Natalia Viktorovna – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Fleisher Vyacheslav Leonidovich – PhD (Engineering), Associate 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

Andrukhoва Marina Valeryevna – Master of Biology, Junior Researcher, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m_and_arina@mail.ru

Поступила 18.09.2018

УДК 630.187.1.+630.551.52

С. А. Ламоткин¹, Е. Д. Скаковский²,
Е. Г. Механикова¹, Е. В. Гиль¹, Л. И. Романюк¹

¹Белорусский государственный технологический университет

²Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси

СЕЗОННАЯ ДИНАМИКА ТЕРПЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЭФИРНОГО МАСЛА СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ (*PINUS SYLVESTRIS* L.)

На территории естественных лесных массивов с 25 деревьев в течение года отобраны образцы древесной зелени сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.). Отбор образцов древесной зелени с хвойных насаждений производился в экологически чистой зоне, что позволило исключить влияние техногенных факторов на результаты дальнейших исследований. Из всех отобранных образцов было выделено эфирное масло, содержание которого изменялось на протяжении года в пределах 2,1–2,6%. Измерены плотность и показатель преломления выделенных эфирных масел, проанализирована динамика изменения этих показателей. Методом спектроскопии ЯМР и газожидкостной хроматографии выполнен анализ динамики содержания пинена, карена, камфена, лимонена, борнилацетата, кариофиллена и кадинена, как основных соединений в эфирном масле в течение года. Детально проанализировано изменение группового состава масла. Даны рекомендации по практическим аспектам заготовки и использованию эфирного масла сосны обыкновенной.

Ключевые слова: сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L.), эфирное масло, сезонная динамика, состав, ЯМР-спектроскопия, хроматография.

S. A. Lamotkin¹, E. D. Skakovskiy², E. G. Mekhanikova¹, E. V. Gil¹, L. I. Romanyuk¹

¹Belarusian State Technological University

²Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus

SEASON DYNAMICS TERPENE HYDROCARBONS OF SCOTS PINE ESSENTIAL OIL (*PINUS SYLVESTRIS* L.)

They are selected samples of *Pinus sylvestris* L. wood greens on the territory of natural large forests from 25 trees during the year. Content of toxic elements does not exceed admissible values and it is characteristic for environmentally safe areas. Sampling of wood greens from coniferous plants growing in the ecologically clean area, allowed to exclude influence of technical factors on the results of further researches. Essential oil was allocated from all selected samples, content of essential oil changed within the limits of 2.1–2.6% during the year. Density and the refractive index of allocated essential oils are measured, dynamics of change of these ratings is analysed. Analysis of dynamics of the content pinene, carene, camphene, limonene, bornyl acetate, caryophyllene and cadinene, as the main connections in essential oil was carried out by methods of the NMR spectroscopy and gasliquid chromatography during the year. Detailed analysis of group composition changes of oil is conducted. Recommendations of practical aspects of preparation and use of *Pinus sylvestris* L. essential oil are offered.

Key words: *Pinus sylvestris* L., essential oil, season dynamics, composition, NMR spectroscopy, chromatography.

Введение. Комплексное рациональное использование лесных ресурсов предусматривает переработку отходов древесины, которые образуются в процессе лесозаготовок и лесопиления [1]. Внимание специалистов привлекает изучение возможности использования всей биомассы дерева, в том числе и такой специфической ее части, как древесная зелень.

На лесосеках при сплошных рубках остается не менее 20% всей органической массы при рубках ухода от 80 до 100%. Кроме того, на деревообрабатывающих предприятиях древесные отходы составляют от 30 до 50%. Из общего количества экономически доступные отходы до сих пор используются крайне мало. Перера-

ботка древесной зелени, оставляемой только на лесосеках, позволит получить продукты, необходимые для народного хозяйства.

Изучению химического состава древесной зелени хвойных посвящено большое число работ. Одни классы соединений изучены широко, другие, напротив, меньше, а наличие некоторых компонентов только предполагается. К наиболее важному классу биологически активных веществ древесной зелени относятся эфирные масла [2, 3].

Перспективными направлениями работ в настоящее время являются поиск и выявление новых и перспективных эфирномасличных видов растений, оценка их природных ресурсов, определение содержания эфирного масла в сырье

и установление компонентного состава входящих веществ, поиск биологической активности и создание новых лечебных или профилактических препаратов.

Леса Республики Беларусь состоят на 59,8% из хвойных пород деревьев [4], при этом наиболее распространенным видом является сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L.).

Эфирное масло растений рода *Pinus* обладает рядом ценных свойств, что позволяет использовать его при производстве широкого спектра продукции [5, 6]. В связи с этим изучению свойств, а также химического состава эфирного масла сосны под влиянием различных антропогенных и биоценологических факторов посвящено значительное количество работ [7, 8].

Следует отметить, что потребительские и сырьевые свойства эфирных масел существенно изменяются в течение года. Динамика изменения содержания терпеновых углеводов в эфирном масле хвойных пород деревьев наиболее детально изучена на примере рода *Abies* [9, 10], произрастающих в Сибирском регионе. Изучению эфирного масла рода *Pinus* посвящено значительно меньшее количество работ [11, 12], при этом вопросы сезонной динамики накопления основных компонентов применительно к территории Республики Беларусь рассмотрены недостаточно.

Цель настоящей работы – анализ динамики изменения состава терпеновых углеводов эфирных масел хвои сосны обыкновенной на протяжении календарного года в условиях Республики Беларусь.

Методика эксперимента. Объектами исследования служили 25–40-летние деревья сосны обыкновенной, произрастающие на территории естественных лесных массивов. Образцы хвои отбирали в декабре с 25 деревьев, что позволяет получить результаты на 95%-ном доверительном уровне [9].

Поскольку многие лесные массивы Республики Беларусь расположены на территориях с высоким уровнем загрязнений промышленными поллютантами, начальным этапом отбора проб являлась проверка однородности хвои путем измерения мощности дозы γ -излучения радионуклидов с помощью дозиметра РКСБ-104. Отобранные образцы считались однородными по содержанию в них γ -излучающих радионуклидов, если результаты измерений различались не более чем на 50% [13].

Степень загрязненности образцов радионуклидами определяли по величине удельной активности Cs^{137} и Sr^{90} . Содержание Cs^{137} в образцах хвои контролировалось по стандартной методике на радиометре РУГ-91М, а удельную активность изотопов Sr^{90} определяли на радиометре РУБ-91 [14].

Кроме того, во всех образцах хвои было определено содержание токсичных элементов Pb, Cd, Zn, Cu, Co, Ni, Mn, Cr методом атомно-абсорбционного анализа [15]. Минерализацию образцов хвои выполняли на приборе микроволновой подготовки МС-6 по методике, описанной в инструкции к прибору. Содержание серы определяли методом нефелометрии по стандартной методике [16].

Измерения содержания металлов, серы и компонентов эфирного масла проводили в трехкратной повторности. Статистический анализ выполняли в соответствии с методиками, изложенными в [17]. Результаты трех независимых измерений представлены как среднее арифметическое значение. Относительная ошибка определения, усредненная по трем измерениям, не превышала 5%.

Отобранную хвою отделяли от стволиков, измельчали до размера 3–5 мм, составляли навеску от 200 до 250 г и из нее методом гидродистилляции в течение 6 ч отгоняли эфирное масло, а количественный выход определяли вольюметрически. Выход эфирного масла из навески сырья был рассчитан с учетом влажности на абсолютно сухую массу.

Важными физико-химическими характеристиками любого эфирного масла являются показатель преломления и плотность. Величину этих показателей оценивали согласно ГОСТ 14618.10–78 [18].

Качественный и количественный анализ проводился совместно методами ЯМР-спектроскопии и хроматографии [19]; совместное использование этих методов показало их хорошую согласованность в пределах относительной ошибки измерения.

Хроматографический анализ выполняли на хроматографе Кристалл 5000.1 с использованием кварцевой капиллярной колонки длиной 60 м с нанесенной фазой – 100%-ным диметилсилоксаном. Условия хроматографирования: изотермический режим при 70°C в течение 20 мин, затем программированный подъем температуры со скоростью 2°C/мин до 150°C с выдержкой при конечной температуре 40 мин. Температура испарителя 250°C. Идентификацию отдельных компонентов осуществляли с использованием эталонных соединений, а также на основании известных литературных данных по индексам удерживания [20].

Для анализа эфирные масла (0,1 мл) растворяли в 0,4 мл $CDCl_3$. Запись спектров ЯМР проводилась на спектрометрах BS-587 А, BS-567 А (Чехия) и AVANCE-500 (Германия) с рабочими частотами для ядер 1H – 80, 100 и 500 МГц соответственно и для ядер ^{13}C – 20, 25 и 125 МГц соответственно. Запись выполняли при темпе-

ратуре 293 К, в качестве внутреннего стандарта в ^1H спектрах использовали сигнал CHCl_3 ($\delta = 7,27$ м.д.), ^{13}C – сигнал растворителя ($\delta = 77,7$ м.д.). Для записи ^1H ЯМР-спектров использовали 30-градусный импульс с релаксационной задержкой (RD) 5 с между импульсами, что обеспечивает количественное накопление сигналов. Анализ спектров показал, что практически все соединения легко идентифицируются по протонным спектрам в области частот 3,8–7,3 м.д., причем сигналы разных соединений не накладываются, что облегчает анализ.

Результаты и их обсуждение. Хорошо известно, что содержание эфирного масла и его химический состав напрямую зависят от степени загрязненности территории произрастания промышленными поллютантами [21]. Основными токсикантами, воздействующими на хвойные растения и накапливающимися в них, являются соединения серы, в основном диоксид серы, и тяжелые металлы, в частности свинец [22]. Измеренное содержание серы ((905 ± 10) мг/кг а.с.д.) и свинца ($(0,12 \pm 0,01)$ мг/кг а.с.д.) незначительно изменяется в течение года.

Содержание Cd, Co, Cu, Ni, Zn, Mn, Cr достаточно низкое и скорее всего не оказывает влияния на состав масла. Сезонные изменения содержания этих токсичных элементов в хвое были незначительными и находились в пределах ошибки измерений. Также следует отметить низкий уровень γ -излучения (0,09 мкЗ/ч) и содержания Sr^{90} и Cs^{137} в исследованных образцах древесной зелени на уровне 12 и 9 Бк/кг соответственно. Как показано ранее, такие данные по содержанию серы, свинца и ряда других элементов в хвое в течение года позволяют утверждать, что изучаемые сосновые насаждения расположены в районе с минимальным уровнем загрязнения промышленными поллютантами [23].

В первую очередь при оценке перспективности сырья древесной зелени для промышленного использования, получения биологически

активных веществ необходимо было оценить выход эфирного масла и его интегральные характеристики (табл. 1).

Выделенное сосновое масло представляло собой жидкость светло-желтого цвета с древесно-хвойным запахом и жгучим вкусом, плотностью 0,8628–0,8639 г/см³.

Следует отметить, что наибольшее содержание эфирного масла наблюдается зимой, а также в весенние месяцы. Высокое содержание эфирного масла в апреле и мае обусловлено интенсивным протеканием процессов биосинтеза в хвое.

В зимние месяцы в результате остановки всех обменных процессов внутри древесины идет процесс накопления терпеноидов. Низкие температуры в зимние месяцы также способствуют сохранению терпеноидов внутри хвои. В летние месяцы средняя концентрация летучих веществ (эфирного масла) в сосновом лесу составляет 1,5–2,5 мг/м³ [24], что свидетельствует об их интенсивном выделении в атмосферу, вследствие чего снижается (около 15%) содержание эфирного масла в образцах.

Некоторые различия в величинах показателя преломления связаны с внутренними изменениями химического состава терпеноидов в течение года, что хорошо коррелирует с данными работ [25, 26]. При этом отличия в выходе масла и его характеристиках подтверждают тот факт, что состав и свойства эфирного масла изменяются под влиянием не только биоценологических факторов, техногенного воздействия, но и в рамках одного рода.

Поскольку детальный анализ компонентного состава эфирного масла сосны методом спектроскопии ЯМР и газожидкостной хроматографии проводился ранее [27], на основании спектра ЯМР ^{13}C были выбраны основные компоненты с высоким содержанием на протяжении года (рис. 1). В табл. 2 представлена динамика накопления данных компонентов эфирного масла сосны, а также изменения фракционного состава.

Таблица 1

Изменение физико-химических показателей эфирного масла сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) в течение года

Месяц	Выход масла, % а.с.д.	Плотность, г/см ³	Показатель преломления при 20°C
Январь	2,6	0,8633	1,4850
Февраль	2,5	0,8628	1,4849
Март	2,5	0,8632	1,4844
Апрель	2,4	0,8639	1,4850
Май	2,2	0,8638	1,4844
Июнь	2,1	0,8639	1,4841
Июль	2,1	0,8639	1,4841
Август	2,1	0,8635	1,4846
Сентябрь	2,3	0,8634	1,4846
Октябрь	2,5	0,8633	1,4850
Ноябрь	2,4	0,8634	1,4852
Декабрь	2,6	0,8633	1,4852

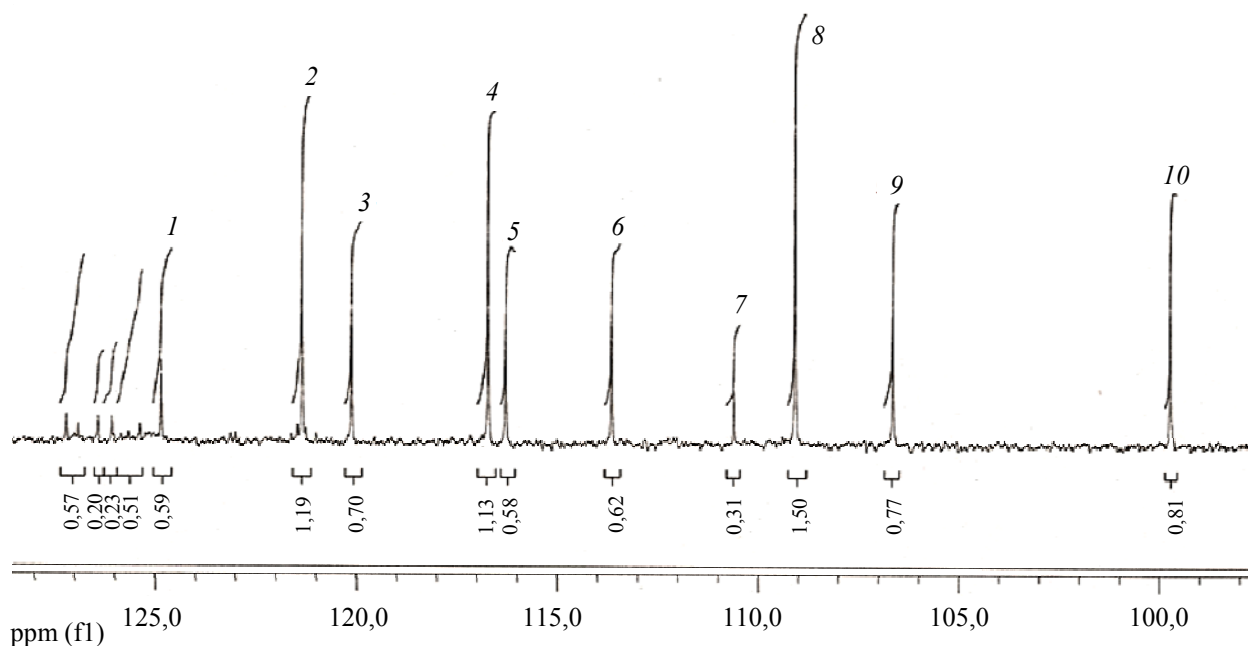


Рис. 1. Фрагмент спектра ЯМР ^{13}C эфирного масла сосны обыкновенной:
1, 6 – β -кариофиллен; 2, 8 – лимонен; 3 – Δ^3 -карен; 4 – α -пинен; 5 – мирцен;
7 – β -фелландрен; 9 – β -пинен; 10 – камфен

Таблица 2

Изменение группового состава и содержания основных терпенов эфирного масла сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) в течение года

Компонент	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь
α -Пинен	19,9	20,1	20,2	15,4	10,7	9,7	10,3	11,1	11,3	16,6	19,0	18,9
Камфен	2,7	3,7	3,3	2,7	2,1	2,5	2,5	1,9	1,7	2,2	2,5	2,0
Δ^3 -Карен	24,8	25,1	17,1	9,7	7,4	10,6	10,2	8,4	11,9	19,3	21,5	25,4
Лимонен	1,5	1,5	2,0	1,7	1,1	1,1	0,8	0,4	0,9	1,4	1,6	1,9
Борнилацетат	1,1	1,1	6,4	4,6	4,0	4,2	4,6	5,2	3,2	2,8	2,2	1,1
β -Кариофиллен	5,2	4,6	4,1	5,5	8,3	5,2	3,8	4,5	4,1	5,2	6,6	6,5
δ -Кадинен	11,4	9,9	13,3	15,1	19,9	8,1	9,2	21,6	19,3	16,6	14,3	12,1
Неидентифицированные компоненты	10,3	10,6	12,9	9,9	8,6	9,1	8,4	9,4	11,5	10,4	10,3	10,0
Монотерпеноиды	60,0	58,2	53,9	43,1	28,8	37,3	36,2	36,5	36,8	49,1	58,2	57,9
Кислородсодержащие терпеноиды	2,3	1,9	2,8	3,1	4,6	4,9	3,5	3,6	3,9	2,9	2,2	2,4
Сесквитерпеноиды	27,4	29,3	30,4	43,9	58,0	48,7	51,9	50,5	47,8	37,6	29,3	29,7

Как правило, при рассмотрении составов эфирных масел принято выделять фракции моно-, сесквитерпеновых и кислородсодержащих углеводородов. Такое разделение обусловлено, прежде всего, различными путями биосинтеза и выполняемыми ими функциями. Как видно, во всех выделенных маслах доминируют моно- и сесквитерпеновые углеводороды и минимально содержание кислородсодержащих соединений. Полученные нами данные по составу эфирного масла, выделенного из хвои сосен, хорошо согласуются с результатами работы [28], где приведены

результаты анализа состава эфирного масла *Pinus sylvestris*, наиболее распространенной на европейской территории.

Как видно, содержание кислородсодержащих терпенов возрастает в летний период, что указывает на увеличение доли окислительных процессов, протекающих в ассимиляционном аппарате сосны. При этом в данной фракции в течение года преобладает борнилацетат, который является конечным продуктом окисления ряда терпенов для всех эфирных масел хвойных пород растений.

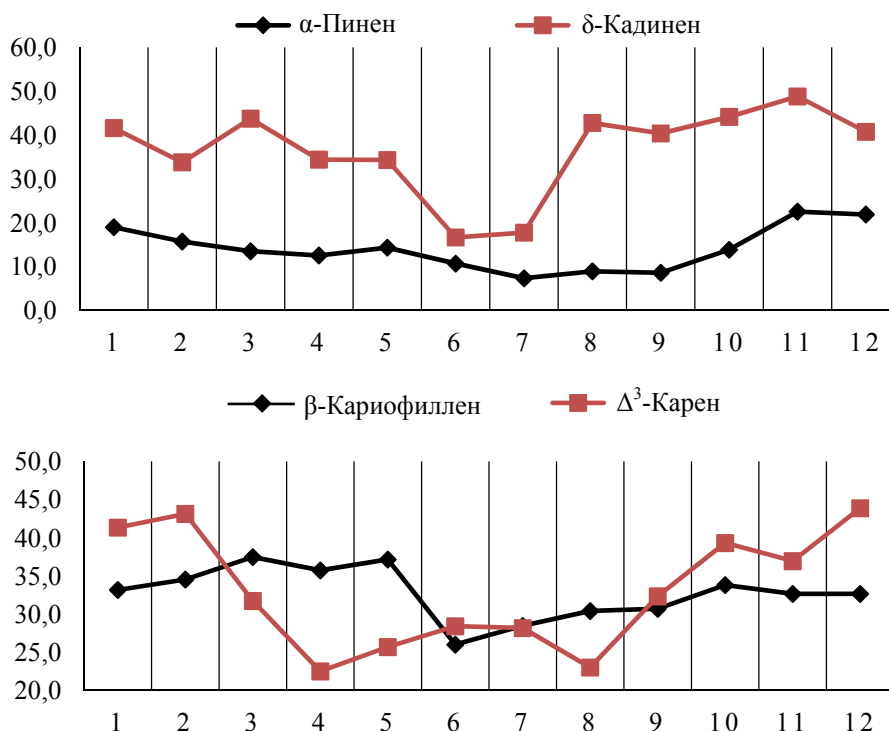


Рис. 2. Изменение содержания основных компонентов эфирного масла в группах в течение года

Высокое содержание сесквитерпеноидов в летний период объясняется тем, что данный класс соединений не обладает такой летучестью как монотерпены и поэтому накапливается в процессе биосинтеза.

Динамика содержания α -пинена и Δ^3 -карена показывает, что с началом вегетативного периода содержание этих компонентов резко снижается. При этом изменения в рамках фракционного состава указывают на то, что Δ^3 -карен проявляет более высокую реакционную способность (рис. 2). Полученные закономерности хорошо согласуются с общей схемой биосинтеза терпенов [29], согласно которой α -пинен и Δ^3 -карен являются промежуточными соединениями в цепи биосинтеза.

Изменения в содержании β -кариофиллена и особенно δ -кадинена в летний период связаны скорее всего с активным участием этих соединений в процессах биосинтеза более сложных соединений.

Содержание камфена в течение года изменялось незначительно. Содержание лимонена невысокое на протяжении всего года. При этом данное соединение активно расходуется в период вегетации, что хорошо согласуется с

представлением об активном участии этого компонента в многочисленных цепочках биосинтеза терпенов [30].

Итак, анализ данных табл. 1 и 2 позволяет заключить, что состав эфирного масла существенно меняется в течение года. С точки зрения использования эфирного масла в промышленности его заготовку следует проводить с учетом данных по выходу и составу индивидуальных компонентов.

Заключение. Таким образом, были отобраны образцы древесной зелени сосны обыкновенной в течение года. На основании анализа содержания токсичных и радиоактивных элементов установлено, что хвойные насаждения произрастают в экологически чистой зоне, что позволило исключить влияние техногенных факторов на результаты дальнейших исследований. Из всех отобранных образцов было выделено эфирное масло и измерены его интегральные характеристики. Методом спектроскопии ЯМР и газожидкостной хроматографии проведен анализ динамики содержания основных соединений в эфирном масле в течение года и предложены рекомендации по практическим аспектам его заготовки и использованию.

Литература

1. Томчук Р. И., Томчук Г. Н. Древесная зелень и ее использование в народном хозяйстве. М.: Лесная пром-сть, 1973. 360 с.
2. Левин Э. Д., Репях С. М. Переработка древесной зелени. М.: Лесная пром-сть, 1984. 120 с.

3. Ткаченко К. Г. Эфиромасличные растения и эфирные масла: достижения и перспективы, временные тенденции изучения и применения // Вестник Удмуртского университета. 2011. № 1. С. 88–100.
4. Мележ В. С. Охрана окружающей среды в Беларуси. Минск: М-во статистики и анализа Респ. Беларусь, 2007. 206 с.
5. Lawless J. Complete illustrated guide to aromatherapy. A practical approach to the use of essential oils for health and well-being. London: Element, 2002. 224 p.
6. Гуринович Л. К., Пучкова Т. В. Эфирные масла: химия, технология, анализ и применение. М.: Школа Косметических Химиков, 2005. 190 с.
7. Осмоловская Н. А., Паршикова В. Н., Степень Р. А. Влияние биоценологических и технологических факторов на выход и состав кедрового эфирного масла // Химия растительного сырья. 2001. № 4. С. 97–102.
8. Фуксман И. Ю. Влияние природных и антропогенных факторов на метаболизм веществ вторичного происхождения у древесных растений: автореф. дис. ... д-ра биол. наук / Ин-т леса Корельского научного центра РАН. СПб., 1999. 42 с.
9. Лобанов В. В., Степень Р. А. Влияние биоценологических факторов на содержание и состав пихтового масла // Хвойные бореальные зоны. 2004. Вып. 2. С. 148–155.
10. Черняева Г. Н., Бараков Т. В. Сезонная динамика эфирного масла пихты сибирской // Химия природных соединений. 1983. № 6. С. 718–721.
11. Бардышев И. И., Ударов Б. Г. Изменение химического состава эфирных масел индивидуальных сосен во время вегетационного периода // Докл. АН БССР. 1978. Т. 22, № 10. С. 947–950.
12. Степень Р. А. Состав эфирного масла и летучих терпеноидов побегов *Pinus sylvestris* L. в Средней Сибири // Растительные ресурсы. 1995. Вып. 4. С. 63–70.
13. Радиационный контроль. Отбор проб пищевых продуктов. Общие требования: СТБ 1053-2015. Введ. 07.10.2015. Минск: Госстандарт, 2015. 8 с.
14. Лобач Д. И., Тимошенко А. И., Штомпель В. П. Методические и информационные материалы для проведения практикума по дозиметрии. Минск: Гидрометеиздат, 1999. 79 с.
15. Чудинов Э. Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой // Итоги науки и техники. Сер. Аналитическая химия. 1990. Т. 2. С. 3–251.
16. Ринькис Г. Я. Методы анализа почв и растений. Рига: Зинатне, 1987. 196 с.
17. Остакин А. И. Применение методов в ЭВМ. Планирование и обработка результатов эксперимента. Минск: Выш. шк., 1989. 218 с.
18. Масла эфирные, вещества душистые и полупродукты их синтеза. Методы определения плотности и показателя преломления: ГОСТ 14618.10–78. Введ. 17.12.1992. Минск: Госстандарт, 1992. 8 с.
19. Шпак С. И., Ламоткин С. А. Химический состав терпеноидов сосны обыкновенной, произрастающей на территории Белоруссии // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. 2007. Вып. XV. С. 272–278.
20. Comparison of terpen composition in Engelmann spruce (*Picea Engelmann*) using hydrodistillation, SPME and PLE / M. Mardarowicz [et al.] // A journal of biosciences. 2004. P. 641–648.
21. Сотникова О. В. Эфирные масла как индикаторы загрязнения среды // Химия растительного сырья. 2001. № 1. С. 79–84.
22. Сарнацкий В. В. Ельники: формирование, повышение продуктивности и устойчивости в условиях Беларуси. Минск: Тэхналогія, 2009. 334 с.
23. Shpak S. I., Lamotkin S. A., Lamotkin A. I. Chemical composition of *Pinus sylvestris* essential oil from contaminated areas // Chemistry of Natural Compounds. 2007. Vol. 43, no. 1. P. 55–58.
24. Рогов В. А. Использование летучих терпеноидов сосновых лесов в оздоровлении воздушной среды замкнутых объемов помещений // Химия растительного сырья. 2000. № 2. С. 67–72.
25. Ефремов А. А., Струкова Е. Г. Компонентный состав эфирного масла лапки хвойных Сибирского региона по данным хромато-масс-спектрометрии // Журнал Сибирского федерального университета. 2009. № 2. С. 335–350.
26. Чернушкина Н. В., Невзорова Т. В. Фракционный состав эфирного масла сосны обыкновенной // Химия растительного сырья. 2008. № 2. С. 87–90.
27. Применение спектроскопии ЯМР для анализа состава эфирного масла хвои сосны / Е. Д. Скаковский [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. 2006. Т. 73, № 2. С. 246–249.
28. Степень Р. А. Экологическая и ресурсная значимость летучих терпенов сосняков средней Сибири // Химия растительного сырья. 1999. № 2. С. 125–129.

29. Племенков В. В. Химия изопrenoидов. Барнаул: Изд-во Алма-Атинского университета, 2007. 322 с.

30. Пономарев Д. А., Федорова Э. И. Основы химии терпенов. Сыктывкар: СЛИ, 2014. 56 с.

References

1. Tomchuk R. I., Tomchuk G. N. *Drevesnaya zelen' i ee ispol'zovaniye v narodnom khozyaystve* [Green wood and its use in the national economy]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1973. 360 p.

2. Levin E. D., Repyakh S. M. *Pererabotka drevesnoy zeleni* [Green wood processing]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1984. 120 p.

3. Tkachenko K. G. Essential oil plants and essential oils: achievements and prospects, modern tendencies of study and application. *Vestnik Udmurtskogo universiteta* [Bulletin of Udmurt University], 2011, no. 1, pp. 88–100 (In Russian).

4. Melezh V. S. *Okhrana okruzhayushchey sredy v Belarusi* [Environmental protection in Belarus]. Minsk, Ministerstvo statistiki i analiza Respubliki Belarus' Publ., 2007. 206 p.

5. Lawless J. Complete illustrated guide to aromatherapy. A practical approach to the use of essential oils for health and well-being. London, Element, 2002. 224 p.

6. Gurinovich L. K., Puchkova T. V. *Efirnyye masla: khimiya, tekhnologiya, analiz i primeneniye* [Essential oils: chemistry, technology, analysis and application]. Moscow, Shkola Kosmeticheskikh Khimikov Publ., 2005. 190 p.

7. Osmolovskaya N. A., Parshikova V. N., Stepen' R. A. Effect of biocenotic and technological factors on the yield and composition of cedar essential oil. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2001, no. 4, pp. 97–102 (In Russian).

8. Fuksman I. Yu. *Vliyaniye prirodnikh i antropogennykh faktorov na metabolizm veshchestv vtorichnogo proiskhozhdeniya u drevesnykh rasteniy. Avtoref. dis. d-ra biol. nauk* [The influence of natural and anthropogenic factors on the metabolism of substances of secondary origin in woody plants. Abstract of thesis doct. of biol. sci.]. St. Petersburg, 1999. 42 p.

9. Lobanov V. V., Stepen' R. A. The influence of biocenotic factors on the content and composition of fir oil. *Khvoynyye boreal'nyye zony* [Coniferous boreal zones], 2004, issue 2, pp. 148–155 (In Russian).

10. Chernyaeva G. N., Barakov T. V. Seasonal dynamics of essential oil of Siberian fir. *Khimiya prirodnikh soedineniy* [Chemistry of Natural Compounds], 1983, no. 6, pp. 718–721 (In Russian).

11. Bardyshev I. I., Udarov B. G. Changes in the chemical composition of the essential oils of individual pines during the vegetative period. *Doklady AN BSSR* [Reports of the Academy of sciences of the USSR], 1978, vol. 22, no. 10, pp. 947–950 (In Russian).

12. Stepen' R. A. The composition of essential oils and volatile terpenoids shoots *Pinus sylvestris* L. in Central Siberia. *Rastitel'nyye resursy* [Plant resources], 1995, issue 4, pp. 63–70 (In Russian).

13. STB 1053-98. Radiation control. Sampling food. General requirements. Minsk, Gosstandart Publ., 2015. 8 p. (In Russian).

14. Lobach D. I., Timoshchenko A. I., Shtompel' V. P. *Metodicheskiye i informatsionnyye materialy dlya provedeniya praktikuma po dozimetrii* [Methodical and informational materials for the workshop on dosimetry]. Minsk, Gidrometeoizdat Publ., 1999. 79 p.

15. Chudinov E. G. Atomic emission analysis with induction plasma. *Itogi nauki i tekhniki. Ser. Analiticheskaya khimiya* [Results of science and technology. Ser. Analytical chemistry], 1990, vol. 2, pp. 3–251 (In Russian).

16. Rin'kis G. Ya. *Metody analiza pochv i rasteniy* [Methods of soil and plant analysis]. Riga, Zinatne Publ., 1987. 196 p.

17. Ostakin A. I. *Primeneniye metodov v EVM. Planirovaniye i obrabotka rezul'tatov eksperimenta* [Application of methods in a computer. Planning and processing the results of the experiment]. Minsk, Vysheyschaya shkola Publ., 1989. 218 p.

18. GOST 14618.10-78. Essential oils, fragrant substances and intermediates of their synthesis. Methods for determining the density and refractive index. Minsk, Gosstandart Publ., 1992. 8 p. (In Russian).

19. Shpak S. I., Lamotkin S. A. The chemical composition of terpenoids of Scots pine, which grows on the territory of Belarus. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry and technology of organic substances, 2007, issue XV, pp. 272–278 (In Russian).

20. Mardarowicz M., Wianowska D., Dawidowicz A. L., Sawicki R. Comparison of terpen composition in Engelmann spruce (*Picea Engelmann*) using hydrodistillation, SPME and PLE. *A journal of biosciences*, 2004, pp. 641–648.

21. Sotnikova O. V. Essential oils as indicators of environmental pollution. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant materials], 2001, no. 1, pp. 79–84 (In Russian).

22. Sarnatskiy V. V. *El'niki: formirovaniye, povysheniye produktivnosti i ustoychivosti v usloviyakh Belarusi* [Fir-trees: formation, increase of productivity and stability in the conditions of Belarus]. Minsk, Tekhnologiya Publ., 2009. 334 p.

23. Shpak S. I., Lamotkin S. A., Lamotkin A. I. Chemical composition of *Pinus sylvestris* essential oil from contaminated areas. *Chemistry of Natural Compounds*, 2007, vol. 43, no. 1, pp. 55–58.

24. Rogov V. A. The use of volatile terpenoids of pine forests in the improvement of the air environment of closed volumes of premises. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2000, no. 2, pp. 67–72 (In Russian).

25. Efremov A. A., Strukova E. G. Component composition of the essential oil of the coniferous paws of the Siberian region according to chromatography-mass spectrometry. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta* [Journal of the Siberian Federal University], 2009, no. 2, pp. 335–350 (In Russian).

26. Chernushkina N. V., Nevzorova T. V. Fractional composition of the essential oil of Scots pine. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2008, no. 2, pp. 87–90 (In Russian).

27. Skakovskiy E. D., Lamotkin S. A., Shpak S. I., Tychinskaya L. Yu., Gaydukevich O. A., Lamotkin A. I. Application of NMR spectroscopy for analyzing the composition of the essential oil of pine needles. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [J. Applied spectroscopy], 2006, vol. 73, no. 2, pp. 246–249 (In Russian).

28. Stepen' R. A. Ecological and resource significance of volatile terpenes of pine forests of middle Siberia. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 1999, no. 2, pp. 125–129 (In Russian).

29. Plemenkov V. V. *Khimiya izoprenoidov* [Chemistry of isoprenoids]. Barnaul, Izdatel'stvo Alma-Atinskogo universiteta Publ., 2007. 322 p.

30. Ponomarev D. A., Fedorova E. I. *Osnovy khimii terpenov* [Fundamentals of chemistry terpenes]. Syktyvkar, SLI Publ., 2014. 56 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

Скаковский Евгений Доминикович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией физико-химических методов исследования. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Механикова Екатерина Геннадьевна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: jossby@rambler.ru

Гиль Елизавета Валерьевна – инженер кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: hillisa@bk.ru

Романюк Лилия Игоревна – инженер 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 for Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: jossby@rambler.ru

Skakovskiy Evgeniy Dominikovich – PhD (Chemistry), Head of the Laboratory of Physical-Chemical Methods of Research. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Mekhanikova Ekaterina Gennad'yevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: jossby@rambler.ru

Gil' Elizaveta Valer'yevna – engineer, the Department of Physical-Chemical Methods for Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: hillisa@bk.ru

Romanyuk Liliya Igorevna – engineer, the Department of Physical-Chemical Methods for Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: jossby@rambler.ru

Поступила 01.11.2018

УДК 614.841.332

А. С. Дмитриченко¹, С. В. Здитовецкая¹, С. Ю. Яновский¹, К. Д. Керимов²¹Белорусский государственный технологический университет²Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям
Республики Беларусь**РАСЧЕТ ПРЕДЕЛА ОГНЕСТОЙКОСТИ СВЕТОПРОЗРАЧНОЙ КОНСТРУКЦИИ
ПО КРИТЕРИЯМ ЦЕЛОСТНОСТИ И ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ**

Выполнены расчеты распределения температуры и напряжений в ограниченной стеклянной панели с учетом температурной зависимости теплофизических характеристик стекла, воздуха и дымовых газов, конструктивных особенностей светопрозрачной конструкции и нелинейного характера изменения температуры окружающей среды в процессе пожара. Разработан программный код для расчета распределения температуры и напряжения в ограниченной стеклянной панели, позволяющий рассчитывать предельное время огнестойкости светопрозрачной конструкции. Определено предельное время огнестойкости конструкции по критериям целостности и теплоизоляции.

Ключевые слова: светопрозрачная конструкция, тепловое воздействие, термическое напряжение.

A. S. Dmitrichenko¹, S. V. Zditovetskaya¹, S. Yu. Yanovskiy¹, K. D. Kerimov²¹Belarusian State Technological University²University of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus**CALCULATION OF THE LIMIT OF FIRE RESISTANCE
OF THE TRANSLUCENT STRUCTURES BY CRITERIA OF INTEGRITY
AND THERMAL INSULATION**

Calculations of distribution of temperature and tension in the limited glass panel taking into account temperature dependence of thermophysical characteristics of glass, air and combustion gases, structure features of construction and the nonlinear nature of change of ambient temperature in the course of the fire are executed. The program code for calculation of distribution of temperature and tension in the limited glass panel allowing to count limit time of fire resistance of a translucent structure is developed. Limit time of fire resistance of a translucent structure is determined by criteria of integrity and thermal insulation.

Key words: translucent structure, thermal influence, thermal tension.

Введение. Важным фактором, определяющим возможность использования светопрозрачных конструкций (СПК) в строительстве, является их способность противостоять разрушению при огневом воздействии, что влияет на интенсивность развития пожара и его ликвидацию. Обусловлено это тем, что при разрушении СПК в зоне горения отмечается резкое увеличение притока воздуха, при котором происходит быстрое выгорание всего помещения. Значительно замедлить интенсивность пожара и повысить безопасность людей в зданиях позволит повышение пожароустойчивости СПК.

Для достижения указанной цели требуется изучение поведения СПК в условиях пожара и разработка методики оценки ее огнестойкости. Актуальными являются исследования, направленные на развитие теоретических основ и получение новых экспериментальных данных по поведению светопрозрачных строительных конструкций при пожаре. В Еврокодах [1–7] приводятся расчетные методы для оценки огнестойкости строительных конструкций из железобетона [2], стали [3], сталежелезобетона [4],

дерева [5], камня [6], алюминия [7]. В то же время Еврокод для оценки огнестойкости СПК до настоящего времени не разработан. В существующих нормативных документах по способам определения огнестойкости и пожарной опасности СПК [8, 9] приводятся экспериментальные методы огневых испытаний. Расчетные методики разработаны недостаточно и требуют теоретического обоснования.

Методика, приведенная в [9], позволяет определять огнестойкость образцов стекла размером не менее 1200×1000 мм, не входящего в состав строительной конструкции. При этом, согласно [9], устанавливается предел огнестойкости по всем предельным состояниям, необходимым для данного вида СПК, по критериям несущей способности, целостности, изоляции.

Огнестойкость СПК заключается в ее способности сохранять несущие и ограждающие функции в условиях пожара. В общем случае эта оценка состоит в определении промежутка времени от начала огневого воздействия по стандартному температурному режиму до наступления одного из нормируемых для рассматриваемой

конструкции предельных состояний по огнестойкости, перечисленных выше.

Основная часть. Рассмотрим задачу о распределении температуры в стеклянной панели, заключенной в раму шириной d . Начало координат разместим в центре панели на краю рамы и направим ось z вдоль кромки рамы, ось y перпендикулярно кромке рамы по направлению к центру панели (высота панели равна $2H$), ось x перпендикулярно поверхности стеклянной панели толщиной L (рис. 1).

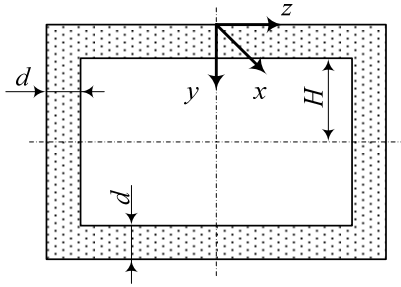


Рис. 1. Стеклянная панель, заключенная в раму

Для определения поля температуры в стеклянной пластине необходимо решить дифференциальное уравнение теплопроводности [10]:

$$\rho c \frac{\partial T(x, y, t)}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T(x, y, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T(x, y, t)}{\partial y^2} \right) + I(t) k e^{-kx} \eta(y); \quad 0 < x < L; \quad -d < y < H, \quad (1)$$

где ρ – плотность, кг/м^3 ; c – теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; $T(x, y, t)$ – температура, К ; λ – коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$; x, y – пространственные координаты, м ; t – время, с ; $I(t)$ – плотность лучистого потока, поступающего на поверхность пластины, $\text{Вт}/\text{м}^2$; k – коэффициент поглощения, м^{-1} ; $\eta(y)$ – единичная функция Хевисайда ($\eta(y) = 0$ при $y < 0$; $\eta(y) = 1$ при $y > 0$).

Начальное условие имеет вид

$$T(x, y, 0) = T_i \text{ при } t = 0, \quad (2)$$

где T_i – начальная температура пластины, К .

Крайевые условия записаны в виде

$$-\lambda \frac{\partial T(0, y, t)}{\partial x} = [h_1(T_{c1}(t) - T(0, y, t)) + \varepsilon_{\text{пр}} \sigma (T_{c1}^4(t) - T^4(0, y, t))] \eta(y) \text{ при } x = 0; \quad (3)$$

$$-\lambda \frac{\partial T(L, y, t)}{\partial x} = [h_2(T(L, y, t) - T_{c2}(t)) + \varepsilon_{\text{пр}} \sigma (T^4(L, y, t) - T_{c2}^4(t))] \eta(y) \text{ при } x = L; \quad (4)$$

$$\frac{\partial T(x, -d, t)}{\partial y} = \frac{\partial T(x, H, t)}{\partial y} = 0, \quad (5)$$

где h_1, h_2 – коэффициенты конвективной теплоотдачи с поверхностью, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$; $T_{c1}(t), T_{c2}(t)$ – температура окружающей среды, К ; $\varepsilon_{\text{пр}}$ – приведенная степень черноты; σ – постоянная Стефана – Больцмана ($\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$); L – толщина пластины, м .

Приведенная степень черноты находится из соотношения

$$\varepsilon_{\text{пр}} = \frac{1}{(1/\varepsilon_{\text{сп}} + 1/\varepsilon_{\text{п}} - 1)}, \quad (6)$$

где $\varepsilon_{\text{сп}}, \varepsilon_{\text{п}}$ – степень черноты среды и поверхности стекла соответственно.

Коэффициент конвективного теплообмена от среды, нагреваемой пожаром $h_2(T(L, t), T_{c2}(t))$, меняется с изменением температуры дымовых газов и температуры обогреваемой поверхности пластины. Коэффициент конвективного теплообмена от необогреваемой поверхности пластины и окружающим воздухом $h_1(T(0, t), T_{c1})$ меняется с ростом температуры необогреваемой поверхности.

Средний коэффициент теплоотдачи для вертикальной поверхности высотой H с учетом ламинарного и турбулентного режимов в широком диапазоне изменения параметров (критерий Прандтля $\text{Pr} = 0,022\text{--}7640$, критерий Релея $\text{Ra}_H = 10^4\text{--}10^{15}$) можно определить из выражений [11]:

$$h_1 = \frac{\text{Nu}_{\text{сп,в}} \lambda_{\text{в}}}{H}; \quad (7)$$

$$h_2 = \frac{\text{Nu}_{\text{сп,г}} \lambda_{\text{г}}}{H},$$

где $\text{Nu}_{\text{сп}}$ – критерий Нуссельта; λ – коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$; H – высота стеклянной панели, м . Индексы: в – воздух; г – дымовые газы.

Критерий Нуссельта для воздуха и дымовых газов рассчитывается по формулам

$$\text{Nu}_{\text{сп,в}}^{1/2} = 0,825 + \frac{0,387 \text{Ra}_{H,\text{в}}^{1/6}}{\left[1 + (0,492/\text{Pr}_{\text{в}})^{9/16}\right]^{8/27}}; \quad (8)$$

$$\text{Nu}_{\text{сп,г}}^{1/2} = 0,825 + \frac{0,387 \text{Ra}_{H,\text{г}}^{1/6}}{\left[1 + (0,492/\text{Pr}_{\text{г}})^{9/16}\right]^{8/27}},$$

где Ra – критерий Релея; Pr – критерий Прандтля.

При этом критерий Грасгофа для воздуха и дымовых газов вычисляется по формулам

$$\text{Gr}_{H,\text{в}} = \frac{g \beta_t (T_{\infty} - T_{\text{п}}) H^3}{\nu_{\text{в}}^2}; \quad (9)$$

$$\text{Gr}_{H,\text{г}} = \frac{g \beta_t (T_{\infty} - T_{\text{п}}) H^3}{\nu_{\text{г}}^2},$$

где Gr – критерий Грасгофа; g – ускорение силы тяжести, m/c^2 ; $\beta_t = 1 / T$ – термический коэффициент объемного расширения, K^{-1} ; T_∞ – температура окружающей среды, $^\circ C$; T_n – температура поверхности стеклянной панели, $^\circ C$; ν – коэффициент кинематической вязкости, m^2/c .

Критерий Прандтля для воздуха и дымовых газов находится из следующих соотношений:

$$Pr_B = \frac{\nu_B}{a_B}; \tag{10}$$

$$Pr_r = \frac{\nu_r}{a_r},$$

где a – коэффициент температуропроводности, m^2/c .

Критерий Рейля для воздуха и дымовых газов рассчитывается по формулам

$$Ra_{H,B} = Gr_{H,B} Pr_B; \tag{11}$$

$$Ra_{H,r} = Gr_{H,r} Pr_r.$$

Теплофизические и динамические параметры, входящие в формулы (4)–(10), берутся при температуре T_{cp} :

$$T_{cp} = \frac{T_\infty - T_n}{2}. \tag{12}$$

Свойства воздуха и дымовых газов при разных температурах, приведенные в [11], аппроксимированы полиномами второй степени:

$$\lambda_B(T) = 0,02428 + 8,120878 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,971432 \cdot 10^{-8} \cdot T^2; \tag{13}$$

$$\nu_B(T) = 1,319498 \cdot 10^{-5} + 9,118545 \cdot 10^{-8} \cdot T + 8,279991 \cdot 10^{-11} \cdot T^2; \tag{14}$$

$$Pr_B(T) = 0,707193 - 2,040537 \cdot 10^{-4} \cdot T + 3,26627 \cdot 10^{-7} \cdot T^2; \tag{15}$$

$$\lambda_r(T) = 0,022854 + 8,499151 \cdot 10^{-5} \cdot T - 9,64936 \cdot 10^{-10} \cdot T^2; \tag{16}$$

$$\nu_r(T) = 1,10659 \cdot 10^{-5} + 9,905 \cdot 10^{-8} \cdot T + 6,376374 \cdot 10^{-11} \cdot T^2; \tag{17}$$

$$Pr_r(T) = 0,71022 - 1,88012 \cdot 10^{-4} \cdot T + 5,594406 \cdot 10^{-8} \cdot T^2. \tag{18}$$

Теплофизические свойства образцов оконного стекла исследовались в интервале температур 25–500 $^\circ C$ на приборе LFA 457 MicroFlash фирмы NETZSCH [12] методом лазерной вспышки [13].

Зависимость коэффициента теплопроводности и коэффициента температуропроводности оконного стекла от температуры может быть аппроксимирована полиномами второй степени:

$$\lambda = 0,718899 + 1,541745 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,39502 \cdot 10^{-6} \cdot T^2; \tag{19}$$

$$a = 4,378452 \cdot 10^{-7} + 4,179546 \cdot 10^{-10} \cdot T + 5,629294 \cdot 10^{-10} \cdot T^2. \tag{20}$$

Среднеобъемную температуру помещения при огневом воздействии $T_{c2}(t)$ зададим при помощи стандартной кривой пожара [9]:

$$T_n(t) = 345 \lg(0,1383t + 1) + T_0, \tag{21}$$

где $T_n(t)$ – температура огневого воздействия, $^\circ C$; t – время воздействия, с; T_0 – начальная температура огневого воздействия, $^\circ C$.

Распределение напряжений σ_{zz} , N/m^2 , в стекле в области $-d < y < H$ можно определить из выражения

$$\sigma_{zz}(y, t) = \frac{E\beta}{L(H+d)} \int_{-d}^H \int_0^L T(x, y, t) dx dy - \frac{E\beta}{L} \int_0^L T(x, y, t) dx, \tag{22}$$

где E – модуль Юнга, N/m^2 ; β – коэффициент линейного теплового расширения стекла, K^{-1} .

Для расчета распределения температуры в стеклянной панели с учетом температурной зависимости теплофизических характеристик стекла, воздуха, дымовых газов и нелинейного характера изменения температуры окружающей среды в процессе пожара была решена задача (4)–(21) методом конечных элементов с использованием пакета FlexPDE [14, 15].

Полученная зависимость поля напряжений от пространственных координат и времени была использована для расчета предела огнестойкости СПК по критерию потери целостности.

Время достижения критических напряжений τ_b в панели, приводящих к ее разрушению, определится из формулы (22)

$$\sigma_{zz}(-d, \tau_b) = \sigma_b, \tag{23}$$

где σ_b – критические напряжения, приводящие к разрушению стекла.

Выражение (23) можно переписать в виде

$$\Delta T(-d, \tau_b) = \frac{\sigma_{zz}(-d, \tau_b)}{E\beta} = \frac{\sigma_b}{E\beta} = T_k, \tag{24}$$

где T_k – критическая температура перегрева центральной части панели относительно ее

края, приводящая к возникновению критических напряжений.

По формулам (22) и (24) были выполнены расчеты времени достижения критических напряжений τ_b в панели, приводящих к ее разрушению, при вариации параметров модели.

На рис. 2 представлена зависимость времени достижения критических напряжений τ_b в панели от ее толщины при разной ширине затенения панели рамой. При этом критическая температура составляет 110°C , длина поглощения – 2 мм, интенсивность падающего излучения – 10 кВт/м^2 .

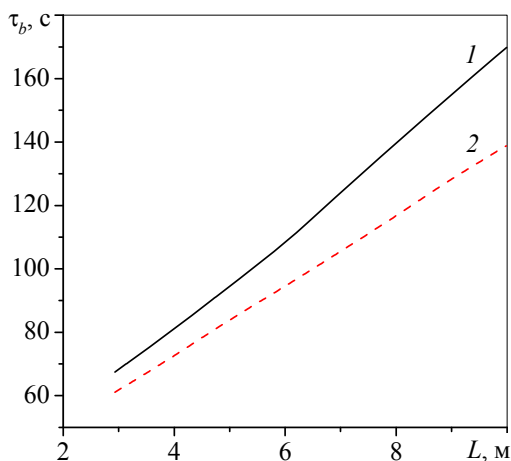


Рис. 2. Зависимость времени достижения критических напряжений в панели от ее толщины при разной ширине затенения панели:
1 – $d = 10 \text{ мм}$; 2 – $d = 18 \text{ мм}$

Увеличение времени достижения критических напряжений в панели с уменьшением ширины затенения можно объяснить следующим образом. Растягивающие напряжения, возникающие в затененной области панели, пропорциональны разности температур центральной зоны панели, подверженной излучению, и ее затененной части. Если ширину затененной части панели уменьшить, то за счет теплопроводности температура этой зоны повысится и уменьшится разность температур с центральной зоной, а значит, уменьшатся и напряжения. Поэтому центральная зона панели должна нагреться до больших значений, чтобы возникли критические напряжения, т. е. время разрушения панели увеличивается.

Рассмотрим предельное состояние стеклянной панели по критерию I_2 (изоляция). Образец стекла достиг предельного состояния по критерию I_2 , если повышение температуры в любой точке не подвергается огневому воздействию поверхности стекла более чем на 180°C по сравнению с ее начальной средней температурой. Определить время τ_{mi} повышения темпера-

туры в любой точке не подвергается огневому воздействию поверхности стекла более чем на 180°C по сравнению с ее начальной средней температурой можно из соотношения

$$\max(T(0, y, \tau_{mi})) - T_0 > 180^\circ\text{C}. \quad (25)$$

На рис. 3 приведена зависимость предела огнестойкости τ_{mi} по критерию достижения максимального перегрева необогреваемой поверхности панели от толщины панели при разных длинах поглощения излучения и разных интенсивностях падающего излучения. При этом принимались половина ширины панели $0,9 \text{ м}$, ширина затенения, равная 18 мм .

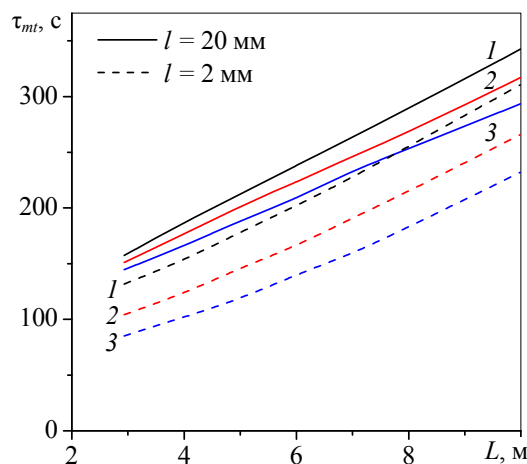


Рис. 3. Зависимость предела огнестойкости по критерию достижения максимального перегрева необогреваемой поверхности от ее толщины при разных интенсивностях падающего излучения и длинах поглощения излучения:

$$1 - I = 5 \text{ кВт/м}^2; 2 - I = 10 \text{ кВт/м}^2; 3 - I = 15 \text{ кВт/м}^2$$

Как видно из приведенных зависимостей, время достижения перегрева необогреваемой поверхности панели увеличивается с увеличением толщины панели: тем больше, чем больше длина поглощения излучения в стекле и тем меньше, чем больше интенсивность падающего излучения.

Рассмотрим предельное состояние стеклянной панели по критерию I_1 (изоляция). Образец стекла достиг предельного состояния по критерию I_1 , если повышение средней температуры не подвергается огневому воздействию поверхности стекла более чем на 140°C по сравнению с ее начальной средней температурой.

В этом случае определить время τ_s повышения средней температуры не подвергается огневому воздействию поверхности стекла более чем на 140°C по сравнению с ее начальной средней температурой можно из соотношения

$$\frac{1}{L(H+d)} \int_{-d}^H \int_0^L T(x, y, \tau_s) dx dy - T_0 > 140^\circ\text{C}. \quad (26)$$

На рис. 4 приведена зависимость предела огнестойкости τ_s по критерию достижения среднего перегрева необогреваемой поверхности панели от толщины панели при разных длинах поглощения излучения и разных интенсивностях падающего излучения. При этом принимались половина ширины панели 0,9 м, ширина затенения, равная 18 мм.

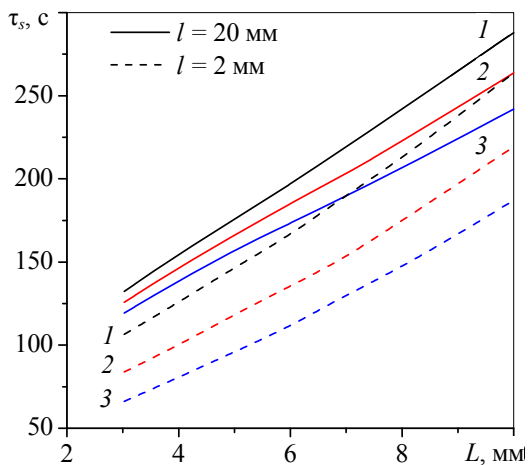


Рис. 4. Зависимость предела огнестойкости по критерию достижения перегрева необогреваемой поверхности от ее толщины при разных интенсивностях падающего излучения и длинах поглощения излучения: 1 – $I = 5$ кВт/м²; 2 – $I = 10$ кВт/м²; 3 – $I = 15$ кВт/м²

Как видно из приведенных зависимостей, время достижения перегрева необогреваемой поверхности панели увеличивается с увеличением толщины панели: тем больше, чем больше длина поглощения излучения в стекле и тем меньше, чем больше интенсивность падающего излучения.

На рис. 5 приведена зависимость пределов огнестойкости τ от толщины панели, рассчитанных по критерию достижения среднего перегрева необогреваемой поверхности панели, по критерию достижения максимального перегрева необогреваемой поверхности панели и по критерию достижения критических напряжений в панели, приводящих к ее разрушению. Принимались половина ширины панели 0,9 м, ширина затенения 18 мм, длина поглощения 2 мм, интенсивность падающего излучения 10 кВт/м².

Как видно из приведенных зависимостей, критерий достижения среднего перегрева не-

обогреваемой поверхности панели более жесткий по сравнению с критерием достижения максимального перегрева необогреваемой поверхности панели. Предел огнестойкости по критерию достижения критических напряжений в панели, приводящих к ее разрушению, зависит от прочности стекла и может быть как больше, так и меньше пределов огнестойкости по критерию теплоизоляции.

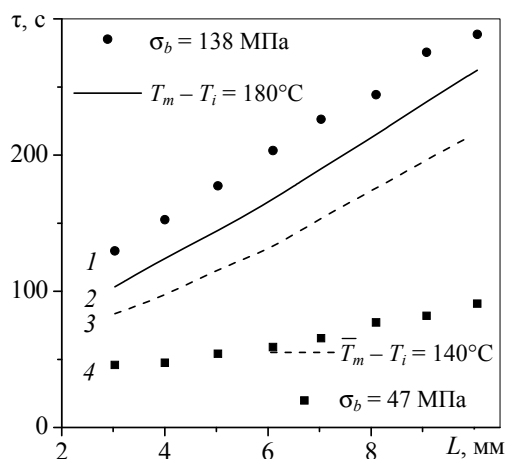


Рис. 5. Зависимость предела огнестойкости от толщины панели для разных критериев огнестойкости: 1 – по критерию достижения критических напряжений (138 МПа) в панели, приводящих к ее разрушению; 2 – по критерию достижения максимального перегрева необогреваемой поверхности панели; 3 – по критерию достижения перегрева средней температуры необогреваемой поверхности панели; 4 – по критерию достижения критических напряжений (47 МПа) в панели, приводящих к ее разрушению

Заключение. На основе разработанного программного кода с использованием пакета FlexPDE для расчета распределения температуры и напряжений в ограниченной стеклянной панели возможно определять предельное время огнестойкости СПК по критериям целостности и теплоизоляции. При этом учитываются температурная зависимость теплофизических характеристик стекла, воздуха и дымовых газов, конструктивные особенности СПК и нелинейный характер изменения температуры окружающей среды при огневом воздействии.

Литература

1. Eurocode 1: Actions on structures. Part 1–2: General actions – Actions on structures exposed to fire: EN 1991-1-2:2002. Brussels: European committee for standardization, 2002. 61 p.
2. Eurocode 2: Design of concrete structures. Part 1–2: General rules – Structural fire design: EN 1992-1-2:2004. Brussels: European committee for standardization, 2004. 99 p.

3. Eurocode 3: Design of steel structures. Part 1–2: General rules – Structural fire design: EN 1993-1-2:2005. Brussels: European committee for standardization, 2005. 78 p.
4. Eurocode 4: Design of composite steel and concrete structures. Part 1–2: General rules – Structural fire design: EN 1994-1-2:2005. Brussels: European committee for standardization, 2005. 109 p.
5. Eurocode 5: Design of timber structures. Part 1–2: General rules – Structural fire design: EN 1995-1-2:2004. Brussels: European committee for standardization, 2004. 69 p.
6. Eurocode 6: Design of masonry structures. Part 1–2: General rules – Structural fire design: EN 1996-1-2:2005. Brussels: European committee for standardization, 2005. 83 p.
7. Eurocode 9: Design of aluminium structures. Part 1–2: General rules – Structural fire design: EN 1999-1-2:2007. Brussels: European committee for standardization, 2007. 61 p.
8. Fire resistance tests. Part 1: General requirements: EN 1363-1:1999. Moscow: BSI, 1999. 52 p.
9. Стекло и изделия из него. Метод испытания на огнестойкость: ГОСТ 33000–2014. Введ. 01.04.2016. М.: Стандартинформ, 2015. 13 с.
10. Расчет предела огнестойкости светопрозрачной конструкции по критерию потери теплоизолирующей способности / А. С. Дмитриченко [и др.] // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация. 2017. № 1 (41). С. 15–23.
11. Мартыненко О. Г., Соковишин Ю. А. Свободно-конвективный теплообмен. Справочник. Минск: Наука и техника, 1982. 399 с.
12. Приборы термического анализа группы NETZSCH [Электронный ресурс]. URL: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions.html> (дата обращения: 20.06.2018).
13. Parker W. J., Jenkins R. J., Butler C. P. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity // *Journal of Appl. Physics*. 1961. Vol. 32, no. 9. P. 1675–1684.
14. FlexPDE finite element model builder for Partial Differential Equations [Электронный ресурс]. URL: <http://www.pdesolutions.com> (дата обращения: 15.01.2018).
15. Расчет предела огнестойкости светопрозрачной конструкции по критерию потери целостности / А. С. Дмитриченко [и др.] // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация. 2017. № 2 (42). С. 27–37.

References

1. EN 1991-1-2:2002. Eurocode 1: Actions on structures. Part 1–2: General actions – Actions on structures exposed to fire. Brussels, European committee for standardization, 2002. 61 p.
2. EN 1992-1-2:2004. Eurocode 2: Design of concrete structures. Part 1–2: General rules – Structural fire design. Brussels, European committee for standardization, 2004. 99 p.
3. EN 1993-1-2:2005. Eurocode 3: Design of steel structures. Part 1–2: General rules – Structural fire design. Brussels, European committee for standardization, 2005. 78 p.
4. EN 1994-1-2:2005. Eurocode 4: Design of composite steel and concrete structures. Part 1–2: General rules – Structural fire design. Brussels, European committee for standardization, 2005. 109 p.
5. EN 1995-1-2:2004. Eurocode 5: Design of timber structures. Part 1–2: General rules – Structural fire design. Brussels, European committee for standardization, 2004. 69 p.
6. EN 1996-1-2:2005. Eurocode 6: Design of masonry structures. Part 1–2: General rules – Structural fire design. Brussels, European committee for standardization, 2005. 83 p.
7. EN 1999-1-2:2007. Eurocode 9: Design of aluminium structures. Part 1–2: General rules – Structural fire design. Brussels, European committee for standardization, 2007. 61 p.
8. EN 1363-1:1999. Fire resistance tests. Part 1: General requirements. Moscow, BSI, 1999. 52 p.
9. GOST 33000–2014. Glass and products from it. A test method on fire resistance. Moscow, Standartinform Publ., 2015. 13 p. (In Russian).
10. Dmitrichenko A. S., Yanovskiy S. Yu., Chernevich O. V., Kerimov K. D. Calculation of a limit of fire resistance of a translucent design for criterion of loss of the heat-insulating ability. *Chrezvychnyye situatsii: preduprezhdeniye i likvidatsiya* [Emergency situations: prevention and elimination], 2017, no. 1 (41), pp. 15–23 (In Russian).
11. Martynenko O. G., Sokovishin Yu. A. *Svobodno-konvektivnyy teploobmen. Spravochnik* [Free and convective heat exchange. Reference book]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1982. 399 p.
12. *Pribory termicheskogo analiza gruppy NETZSCH* [Devices of the thermal analysis of NETZSCH group]. Available at: <http://www.netzsch-thermalanalysis.com/en/products-solutions.html> (accessed 20.06.2018).
13. Parker W. J., Jenkins R. J., Butler C. P. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity. *Journal of Appl. Physics*, 1961, vol. 32, no. 9, pp. 1675–1684.

14. FlexPDE finite element model builder for Partial Differential Equations. Available at: <http://www.pdesolutions.com> (accessed 15.06.2018).

15. Dmitrichenko A. S., Yanovskiy S. Yu., Chernevich O. V., Kerimov K. D. Calculation of a limit of fire resistance of a translucent design for criterion of loss of integrity. *Chrezvychaynyye situatsii: preduprezhdeniye i likvidatsiya* [Emergency situations: prevention and elimination], 2017, no. 2 (42), pp. 27–37 (In Russian).

Информация об авторах

Дмитриченко Александр Степанович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой энергосбережения, гидравлики и теплотехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: egit@belstu.by

Здитовецкая Светлана Валентиновна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры энергосбережения, гидравлики и теплотехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: teka_11@mail.ru

Яновский Сергей Юрьевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры энергосбережения, гидравлики и теплотехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: yanovskiy@mail.ru

Керимов Керим Джамалович – адъюнкт. Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь (220118, г. Минск, ул. Машиностроителей, 25, Республика Беларусь). E-mail: kerimk@mail.ru

Information about the authors

Dmitrichenko Aleksandr Stepanovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Energy-Saving, Hydraulics and Heat Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: egit@belstu.by

Zditovetskaya Svetlana Valentinovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Energy-Saving, Hydraulics and Heat Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: teka_11@mail.ru

Yanovskiy Sergey Yur'yevich – PhD (Physics and Mathematics), Senior Researcher, the Department of Energy-Saving, Hydraulics and Heat Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yanovskiy@mail.ru

Kerimov Kerim Dzhamalovich – adjunct. University of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus (25, Mashinostroiteley str., 220118, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kerimk@mail.ru

Поступила 30.10.2018

УДК 665.6

Е. И. Грушова, О. А. Ушева, А. А. Аль-Разуки
Белорусский государственный технологический университет

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВОГО ЭФИРА
В ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ
МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ**

Исследовано влияние добавки метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) на эффективность процессов селективной очистки и депарафинизации маслосодержащих нефтепродуктов. Установлено, что селективная очистка масляной фракции нефти *N*-метилпирролидоном, содержащим не более 8 мас. % МТБЭ, позволяет повысить селективность разделения. Введение добавки МТБЭ (0,5–2,0 мас. %) в растворитель для депарафинизации рафинатов (ацетон-толуол) обеспечивает улучшение качества гача – сырья для получения твердого парафина, так как повышаются температура плавления гача и соотношение *n*-парафины : *i*-парафины.

Ключевые слова: масляная фракция нефти, селективная очистка, *N*-метилпирролидон, добавка метил-трет-бутилового эфира, нефтяной рафинат, депарафинизация, экстрактивная кристаллизация, толуол, ацетон, модифицирующая добавка, базовое масло, гач.

E. I. Grushova, O. A. Usheva, A. A. Al-Razoqi
Belarusian State Technological University

**THE USE OF METHYL TERT-BUTYL ETHER IN THE PROCESSES
OF PETROLEUM OIL FRACTIONS EXTRACTION REFINING**

The effect on the purification efficiency of oil-containing petroleum products vacuum distillate VD-2 and raffinate, isolated from vacuum distillate VD-3 – the addition of methyl tert-butyl ether (MTBE) to the base solvents – *N*-methylpyrrolidone (*N*-MP) and a mixture of acetone with toluene respectively. It was established that selective purification of the oil fraction of oil with *N*-methylpyrrolidone, containing not more than 8 wt. %, allows to increase the selectivity of separation. The addition of MTBE (0.5–2.0 wt. %) to the raffinate dewaxing solvent (acetone-toluene) provides an improvement in the quality of slack, a raw material for the preparation of paraffin wax, since the melting point of the slack and the ratio *n*-paraffins : *i*-paraffins increase.

Key words: petroleum oil fractions, selective purification, *N*-methylpyrrolidone, methyl tert-butyl ether additive, oil raffinate, dewaxing, extractive crystallization, toluene, acetone, modifying additive, base oil, slack.

Введение. Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) в настоящее время является самой распространенной октаноповышающей добавкой к автомобильным бензинам [1, 2]. Более того, в связи с устойчивой тенденцией увеличения спроса на высокооктановые бензины потребность в МТБЭ растет, и, соответственно, развивается его производство. Тем не менее во многих странах – США, Канаде, Португалии, Италии, Великобритании, Испании, Японии, Франции, Финляндии и др. приняты решения о прекращении или ограничении использования МТБЭ в качестве добавок к моторным топливам в связи со случаями коррозии подземных резервуаров и попадания МТБЭ в питьевую воду в концентрациях, делающих воду непригодной для употребления [1, 2]. МТБЭ устойчив к химическому и микробному разложению в воде. В связи с этим представляло интерес рассмотреть иные направления применения МТБЭ. К числу таких направлений относятся, например, экстракционные процессы [3], где МТБЭ используют в качестве растворителя как

в нефтеперерабатывающей, так и в химической отраслях промышленности.

Известно применение МТБЭ в качестве компонента растворителя для процесса экстрактивной кристаллизации (или низкотемпературной депарафинизации в присутствии растворителя) при получении базовых минеральных масел [4].

В работах [5, 6] приведены результаты извлечения фенолов из промышленных сточных вод, триметилаллпропана из реакционной смеси с использованием в качестве экстрагента МТБЭ и т. д.

Как известно [7], при производстве минеральных масел применяют несколько экстракционных процессов. Это селективная очистка масел от нежелательных компонентов (полиароматических углеводородов с короткими алкильными цепями, смолисто-асфальтеновых веществ) с целью повышения индекса вязкости масел с помощью *N*-метилпирролидона (или фенола, фурфурола), удаление твердых углеводородов методом низкотемпературной депарафинизации в присутствии кетон-ароматического растворителя с целью понижения температуры застывания

масел и обезмасливание гачей (петролатумов), полученных в процессе депарафинизации, также кетон-ароматическим растворителем с целью получения твердого парафина. Однако реализация перечисленных процессов требует значительных материальных и энергетических затрат, поэтому разработка способов повышения эффективности производства минеральных масел за счет улучшения качества и снижения потерь как базовых масел, так и выделяемых парафинов является весьма актуальной задачей.

По-видимому, наиболее рациональным с точки зрения затрат методом интенсификации экстракционного процесса является использование в процессах экстракции в качестве растворителей систем экстрагент – соэкстрагент [8]. В данной работе в качестве соэкстрагента к базовым растворителям был исследован МТБЭ.

Основная часть. Селективной очистке подвергали вакуумный дистиллят ВД-2, полученный при вакуумной перегонке мазута в ОАО «Нафтан» (г. Новополок), а в качестве сырья для процесса депарафинизации использовали рафинат, выделенный в процессе селективной очистки вакуумного дистиллята ВД-3. Основные свойства сырья для селективной очистки и депарафинизации (табл. 1) определяли известными методами [9–11]. Растворители для стадии селективной очистки и депарафинизации представляли собой систему экстрагент – соэкстрагент. В качестве экстрагентов использовали N-метилпирролидон (N-МП) и смесь аце-

тона с толуолом в соотношении 60 : 40, а в качестве соэкстрагента – МТБЭ.

В табл. 2 приведены основные свойства растворителей – экстрагентов и соэкстрагента [12–14].

Селективную очистку вакуумного дистиллята ВД-2 осуществляли согласно [15] N-МП, содержащим 0, 3, 5, 8 мас. % МТБЭ, при температуре 50°C и кратности растворителя к сырью, равной 3 : 1 мас. ч.

Экстрактивную кристаллизацию проводили по методике, приведенной в [16], в растворителе ацетон-толуол, содержащем 0,5; 1,5 и 2,0 мас. % МТБЭ, при температуре –15°C и соотношении растворитель : масляный рафинат, равном 3 : 1 мас. ч.

Результаты селективной очистки вакуумного дистиллята ВД-2 приведены в табл. 3, а депарафинизации рафината, выделенного из вакуумного дистиллята ВД-3, – в табл. 4.

Структурно-групповой анализ рафинатов и базового масла исследовали в соответствии с [16, 17] на основе данных ИК-спектрометрического анализа.

Для определения различия между составом полученных гачей и *n*-алканом, а также для оценки состава гача рассчитывали число симметрии [18, 19]:

$$S_w = 2 \cdot 10^3 \cdot (n_D^{90} - 1,4000) - 0,84 \cdot t_{пл},$$

где n_D^{90} – показатель преломления гача при 90°C; $t_{пл}$ – температура плавления гача, °C.

Таблица 1

Свойства сырья для селективной очистки и депарафинизации

Показатель	ВД-2	Рафинат, выделенный из ВД-3
Показатель преломления, n_D^{50}	1,5025	1,4820
Фракционный состав:		
– температура начала кипения, °C	278	–
– температура 10%-ного отгона, °C	409	–
– температура 50%-ного отгона, °C	442	–
– температура 90%-ного отгона, °C	482	–
Кинематическая вязкость, мм ² /с:		
– при 50°C	31,15	41,31
– при 60°C	22,54	–
– при 70°C	–	29,97

Таблица 2

Основные свойства растворителей – экстрагента и соэкстрагента

Показатель	N-МП	Ацетон	Толуол	МТБЭ
Плотность при 20°C, кг/м ³	1027,0	790,8	866,9	740,5
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4706	1,3558	1,4969	1,3690
Кинематическая вязкость при 20°C, мм ² /с	1,87 Па · с	0,41	0,68	0,49
Температура кипения, °C	202,0	56,5	110,6	55,2
Температура застывания, °C	–24,0	–95,5	–94,9	–108,6
Давление насыщенных паров при 30°C, кПа	–	37,59	4,87	44,63
Дипольный момент, D	4,1	2,72	0,37	1,36

Таблица 3

Результаты селективной очистки

Показатель	Содержание МТБЭ в N-МП, мас. %			
	0	3	5	8
Выход рафината, мас. %	56,0	54,9	50,7	53,0
Показатель преломления, n_D^{50}	1,4745	1,4735	1,4720	1,4735
Селективность, S	0,0640	0,0643	0,0618	0,0617
Структурно-групповой состав рафинатов:				
– степень ароматичности, C_a	0,83	0,83	0,78	0,82
– степень парафинистости, C_n	0,79	0,83	0,85	0,87
– степень разветвленности, C_p	0,90	0,90	0,89	0,93
– степень цикличности, C_{II}	0,95	0,95	0,93	0,94
– степень осерненности, C_s	0,84	0,80	0,79	0,77
– степень окисленности, C_o	0,83	0,80	0,77	0,79

Таблица 4

Результаты экстрактивной кристаллизации

Показатель	Содержание МТБЭ в растворителе ацетон-толуол, мас. %			
	0	0,5	1,5	2,0
Депарафинированное масло:				
– выход, мас. %	90,6	91,4	91,6	91,4
– показатель преломления, n_D^{50}	1,4842	1,4854	1,4855	1,4856
– структурно-групповой состав:				
C_a	0,93	–	0,90	0,95
C_n	2,05	–	2,08	2,04
C_p	1,91	–	1,89	1,94
C_{II}	0,94	–	0,91	0,95
Гач:				
– температура плавления, °С	62	62	63	65
– соотношение <i>n</i> -парафины : <i>i</i> -парафины	1,32	1,51	1,57	1,47
– число симметрии, S_w	16,9	16,9	17,1	17,6

Соотношение парафинов нормального строения к парафинам изостроения определяли хроматографическим методом [20].

Анализ экспериментальных данных, приведенных в табл. 3, 4, показывает следующее. Введение МТБЭ в N-МП позволяет несколько улучшить качество получаемых рафинатов за счет снижения степени ароматичности, осерненности и окисленности, повышения содержания парафиновых структур (C_n возрастает с 0,79 до 0,87). При этом лучшие результаты очистки достигаются при содержании в N-МП 5 мас. % МТБЭ.

Депарафинизация рафината в среде растворителя ацетон-толуол, содержащего добавку МТБЭ, позволяет уменьшить потери базового масла (отбор масла возрастает на 1 мас. %) и получать гач лучшего качества, так как повышается его температура плавления на 1–3°С, возрастает отношение парафинов нормального строения к парафинам изостроения. Однако рассчитанные числа симметрии для получен-

ных образцов гачей свидетельствуют о том, что в них присутствуют не только твердые парафины, но и нафтеновые углеводороды [19].

Закключение. На основании результатов проведенных исследований установлено, что использование метил-трет-бутилового эфира в качестве соэкстрагента как на стадии селективной очистки масляных фракций нефти N-метилпирролидоном, так и на стадии экстрактивной кристаллизации рафинатов в среде растворителя ацетон-толуол позволит несколько улучшить показатели процессов очистки. При этом оптимальный расход МТБЭ при селективной очистке составляет 5 мас. %, а в процессе депарафинизации – 1,5–2,0 мас. %. Технология исследуемых стадий экстракции в производстве базовых масел практически не требует изменений, регенерация МТБЭ может быть осуществлена совместно с базовыми экстрагентами, а использование в качестве соэкстрагента в разных экстракционных процессах одного и того же растворителя весьма удобно с практической точки зрения.

Литература

1. Перспективы производства и использования метил-трет-бутилового эфира / Э. М. Минуллина [и др.] // Вестник технологического университета. 2018. Т. 21, № 3. С. 70–76.
2. Ашпина О. Долой МТБЭ – да здравствует этанол? // *The Chemical Journal*. 2005. № 8. С. 47–50.
3. Зарецкий М. И., Русак В. В., Чартов Э. М. Использование метил-трет-бутилового эфира в экстракционных процессах // *Кокс и химия*. 2012. № 12. С. 39–40.
4. Нигматуллин И. Р. Разработка и применение растворителя ацетон – метил-трет-бутиловый эфир для производства нефтяных масел и парафинов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.2007 / Уфим. гос. нефтехим. ун-т. Уфа, 2002. 24 с.
5. Файзрахманова И. М., Егуткин Н. Л., Сыркин А. М. Синергентная экстракция двухатомных фенолов из водных растворов смесями метил-трет-бутилового эфира с алифатическими спиртами // *Башкирский химический журнал*. 2004. Т. 11, № 5. С. 13–16.
6. Егуткин Н. Л., Сыркин А. М. Экстракция фенола из водных растворов метил-трет-бутиловым эфиром // *Нефтегазовое дело*. 2014. № 1. С. 193–218.
7. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа / С. А. Ахметов [и др.]. СПб.: Недра, 2006. 868 с.
8. Грушова Е. И., Юсевич А. И. Применение добавок химических соединений для интенсификации, экстракции, флотации, адсорбции. Минск: БГТУ, 2006. 182 с.
9. Продукты химические жидкие. Метод определения показателя преломления: ГОСТ 18995.2–73. Введ. 01.07.1974. М.: Изд-во стандартов, 1974. 5 с.
10. Определение фракционного состава по методу имитированной дистилляции: ASTM D2887. Йошкар-Ола: Хроматэк, 2015. 6 с.
11. Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости: ГОСТ 33–2016. Введ. 01.07.2018. М.: Стандартинформ, 2017. 35 с.
12. Грушова Е. И. Химическая технология мономеров в производстве органических продуктов. Минск: БГТУ, 2003. 276 с.
13. Органические растворители / А. Вайсбергер [и др.]. М.: Изд-во ин. лит-ры, 1958. 520 с.
14. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с.
15. Влияние природы сырья на эффективность селективной очистки масляных фракций N-метилпирролидоном, содержащим соэкстрагент / Е. И. Грушова [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в*. 2006. Вып. XIV. С. 39–41.
16. Растворитель для депарафинизации рафинатов, выделенных из масляных дистиллятов нефти / Е. И. Грушова [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. 2, Хим. технологии, биотехнология, геоэкология*. 2017. № 2. С. 60–63.
17. Артемьев В. Ю., Григорьев Е. Б., Шигидин О. А. Инфракрасная спектроскопия как один из методов контроля при разработке ачимовских отложений Уренгойского НГКМ // *Вести газовой науки*. 2013. № 1. С. 21–26.
18. Переверзев А. А., Богданов П. Ф., Роцин Ю. А. Производство парафинов. М.: Химия, 1973. 224 с.
19. Нигматуллин В. Р. Совершенствование процессов производства парафинов и церезинов и разработка математической модели растворимости твердых углеводородов в кетон-ароматических растворителях: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.2007 / Уфим. гос. нефтехим. ун-т. Уфа, 2000. 128 с.
20. Карпенко О. В., Грушова Е. И. Интенсификация процесса выделения твердого парафина из нефтяного сырья методом статической кристаллизации // *Труды БГТУ*. 2016. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 54–58.

References

1. Minullina E. M. Prospects for the production and use of methyl tert-butyl ether. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2018, vol. 21, no. 3, pp. 70–76 (In Russian).
2. Ashpina O. Down with MTBE – long live ethanol? *The Chemical Journal*, 2005, no. 8, pp. 47–50 (In Russian).
3. Zaretskiy M. I., Rusak V. V., Chartov E. M. Use of methyl tert-butyl ether in extraction processes. *Koks i khimiya* [Coke and Chemistry], 2012, no. 12, pp. 39–40 (In Russian).
4. Nigmatullin I. R. *Razrabotka i primeneniye rastvoritelya atseton – metil-tret-butilovyy efir dlya proizvodstva neftyanykh masel i parafinov. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Development and use of the solvent acetone – methyl tert-butyl ether for the production of petroleum oils and paraffins. Abstract of thesis cand. of eng. sci.]. Ufa, 2002. 24 p.
5. Fayzrakhmanova I. M., Egutkin N. L., Syrkin A. M. Synergistic extraction of diatomic phenols from aqueous solutions with mixtures of methyl tert-butyl ether with aliphatic alcohols. *Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2004, vol. 11, no. 5, pp. 13–16 (In Russian).

6. Egutkin N. L., Syrkin A. M. Extraction of phenol from solution solutions by methyl tert-butyl ether. *Neftegazovoye delo* [Oil and Gas Business], 2014, no. 1, pp. 193–218 (In Russian).
7. Akhmetov S. A. *Tekhnologiya i oborudovaniye protsessov pererabotki nefiti i gaza* [Technology and equipment for the processing of oil and gas]. St. Petersburg, Nedra Publ., 2006. 868 p.
8. Grushova E. I., Yusevich A. I. *Primeneniye dobavok khimicheskikh soedineniy dlya intensivatsii, ekstraktsii, flotatsii, adsorbtsii* [Use of additives for chemical compounds for intensification, extractions, flotation, adsorption]. Minsk, BGTU Publ., 2006. 182 p.
9. GOST 18995.2–73. Liquid chemical products. Method for determination of refractive index. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1974. 5 p. (In Russian).
10. ASTM D2887. Determination of fractional composition by simulated distillation. Yoshkar-Ola, Khromatek Publ., 2015. 6 p. (In Russian).
11. GOST 33–2016. Oil and petroleum products. Transparent and opaque liquids. Determination of kinematic and dynamic viscosity. Moscow, Standartinform Publ., 2017. 35 p. (In Russian).
12. Grushova E. I. *Khimicheskaya tekhnologiya monomerov v proizvodstve organicheskikh produktov* [Chemical technology of monomers in the production of organic products]. Minsk, BGTU Publ., 2003. 276 p.
13. Vaysberger A., Proskauer E., Riddik J., Tups E. *Organicheskiye rastvoriteli* [Organic solvents]. Moscow, Izdatel'stvo inostrannoy literatury Publ., 1958. 520 p.
14. Rabinovich V. A., Khavin Z. Ya. *Kratkiy spravochnik* [Short reference book]. Leningrad, Khimiya Publ., 1991. 432 p.
15. Grushova E. I., Yusevich A. I., Kuchuk A. V., Novikova Yu. S. Influence of the nature of raw materials on the efficiency of selective purification of oil fractions with N-methylpyrrolidone containing co-extragent. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry and technology of organic substances, 2006, issue XIV, pp. 39–41 (In Russian).
16. Grushova E. I., Al-Razoqi A. A., Karpenko O. V., Alrashedi A. R., Poleshko A. V. Solvent for dewaxing raffinates extracted from distillate oil. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemical engineering, biotechnology, geocology, 2017, no. 2, pp. 60–63 (In Russian).
17. Artem'yev V. Yu., Grigor'yev E. B., Shigidin O. A. Infrared spectroscopy as one of the control methods in the development of Achimov deposits of the Urengoi OGKM. *Vesti gazovoy nauki* [Gaz science news], 2013, no. 1, pp. 21–26 (In Russian).
18. Pereverzev A. A., Bogdanov P. F., Roshchin Yu. A. *Proizvodstvo parafinov* [Paraffin production]. Moscow, Khimiya Publ., 1973. 224 p.
19. Nigmatullin V. R. *Sovershenstvovaniye protsessov proizvodstva parafinov i tserezinov i razrabotka matematicheskoy modeli rastvorimosti tverdykh uglevodorodov v keton-aromaticheskikh rastvoritelyakh. Dis. kand. tekhn. nauk* [Improving paraffin and ceresin production processes and developing a mathematical model for solubility of solid hydrocarbons in ketone-aromatic solvents. Cand. Diss.]. Ufa, 2000. 128 p.
20. Karpenko O. V., Grushova E. I. Intensification of the process of separating paraffin wax from crude oil by the method of static crystallization. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 4: Chemistry, technology of organic substances and biotechnology, pp. 54–58 (In Russian).

Информация об авторах

Грушова Евгения Ивановна – доктор технических наук, профессор кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: grushova.e@mail.ru

Ушева Ольга Александровна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: usheva97@mail.ru

Аль-Разуки Ахмед Аднан – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ahmed_adnan19@yahoo.com

Information about the authors

Grushova Evgeniya Ivanovna – DSc (Engineering), Professor, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grushova.e@mail.ru

Usheva Olga Aleksandrovna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: usheva97@mail.ru

Al-Razoqi Ahmed Adnan – PhD student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ahmed_adnan19@yahoo.com

Поступила 02.11.2018

УДК 573.6:579.66:632.954

О. С. Игнатовец, Е. В. Феськова, Т. И. Ахрамович, В. Н. Леонтьев
Белорусский государственный технологический университет

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕГРАДАЦИИ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В МОДЕЛЬНЫХ ПОЧВЕННЫХ СИСТЕМАХ

Почвенные бактерии обладают высоким адаптивным потенциалом и уникальными ферментными системами и могут утилизировать многие ксенобиотики. Эта способность микроорганизмов широко используется при разработке различных приемов биоремедиации почв. Основным подходом, применяемым для интенсификации процесса деградации пестицидов, является интродукция в почву культур микроорганизмов – активных деструкторов токсикантов. Перед интродукцией микроорганизмов в окружающую среду необходимо спрогнозировать их выживаемость, поведение и оценить эффективность биodeградации пестицида. Кроме того, биodeградация ксенобиотиков должна проводиться без накопления токсичных интермедиатов.

В настоящей статье приведены результаты, полученные при изучении деградации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты бактериями-деструкторами. В ходе эксперимента установлено, что штамм 222 способен осуществлять деградацию 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в почве. Ксенобиотик в почве разлагался в умеренном темпе, через 25 дней его остаточное количество было 35% от начальной концентрации, а через 40 дней содержание ксенобиотика в модельной почвенной системе составило порядка 10%. На промежуточных этапах биodeградации с помощью метода ВЭЖХ-МС контролировали образование интермедиатов. В качестве промежуточных метаболитов в почвенных экстрактах обнаруживаются 2,4-дихлорфенол и 2-хлормалеилацетат. По результатам исследований сделан вывод о возможности использования штамма 222 при разработке биопрепарата для ремедиации почв, загрязненных пестицидами на основе 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты.

Ключевые слова: гербицид, 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, бактерии-деструкторы, биodeградация, модельная почвенная система, интермедиат, хлорфенол, ВЭЖХ-МС.

O. S. Ignatovets, A. Feskova, T. I. Akhramovich, V. N. Leontiev
Belarusian State Technological University

STUDY OF THE MECHANISM OF 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIC ACID MICROBIAL DEGRADATION IN MODEL SOIL SYSTEMS

Soil bacteria have a high adaptive potential and unique enzyme systems that can utilize many xenobiotics. This ability of microorganisms is widely used in the development of various methods of soil bioremediation. The main approach used to intensify the process of degradation of pesticides is the introduction into the soil of the microorganism's cultures that are the active toxicant destructors. Before the introduction of the microorganisms into the environment, it is necessary to predict their survival rate, behavior, and assess the effectiveness of a pesticide biodegradation. In addition, the biodegradation of xenobiotics should be carried out without the accumulation of toxic intermediates.

This article presents the results obtained in the study of the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by bacteria-destructors. During the experiment, it was established that strain 222 is capable to the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degrade in the soil. The xenobiotic in the soil was decomposed at a moderate rate, after 25 days its residual amount was 35% of the initial concentration, and after 40 days the content of xenobiotics in the model soil system was about 10%. The formation of intermediates at the intermediate stages of the biodegradation was monitored using the HPLC-MS method. 2,4-Dichlorophenol and 2-chloromaleylacetate are found in soil extracts as the intermediate metabolites. According to the research, it was concluded that the strain 222 can be used in the development of a biological product for the remediation of soils contaminated with 2,4-dichlorophenoxyacetic acid-based pesticides.

Key words: herbicide, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, bacteria destructors, biodegradation, model soil system, intermediate, chlorophenol, HPLC-MS.

Введение. Хлорированные фенолы относятся к ряду особо опасных органических загрязнителей, обладающих высокой персистентностью, обуславливающей их длительное сохранение в окружающей среде.

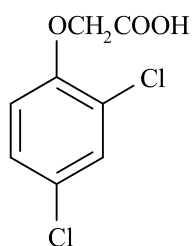
Основными источниками образования хлорированных фенолов являются производства

бумаги, красителей, пестицидов, гербицидов, пластмасс. Хлорфенолы поступают в окружающую среду при термическом разложении технических продуктов, сжигании осадков сточных вод, муниципальных, медицинских и опасных отходов (например, изделий из ПВХ); в процессе осуществления электролизных методов

получения никеля и магния из их хлоридов, литья стали из меди, переплавке лома железа, а также при производстве алюминия. Хлорированные фенолы широко используются химической промышленностью в синтезе фунгицидов, а также в качестве консерванта древесины [1, 2].

Наиболее мощным каналом глобального распространения галогенорганических соединений являются гербициды, применение которых началось еще в 30-х гг. прошлого столетия.

Гербициды на основе хлорфеноксиалканкарбоновых кислот (ФКК) интенсивно используются при уничтожении сорняков. Среди гербицидов этой группы широко применяются препараты натриевой и аммонийной солей, а также 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота [3]:



2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д) – хлорорганическое соединение, которое используется как гербицид и регулятор роста растений. Это действующее вещество входит в состав более 1500 гербицидов. 2,4-Д рекомендуется для контроля широколиственных сорняков при выращивании злаковых культур, обработке газонов и пастбищ [4]. Отметим, что норма внесения гербицида составляет обычно в среднем 1 кг/га в расчете на активное начало, а на сорную растительность попадает не более 5% от этого количества. Остаточное количество гербицида подвергается воздействию абиотических и биотических факторов, основным из которых является деятельность почвенной микробиоты. Доступность и дешевизна исходных продуктов, простота технологического оформления процесса получения 2,4-Д – одна из причин длительной привязанности сельского хозяйства к гербицидным препаратам на ее основе [5].

Сама по себе 2,4-Д относится к малотоксичным и легко разлагающимся в природных условиях гербицидам, и длительное время считалось, что это практически безвредный и не представляющий опасности для окружающей среды препарат. Однако оказалось, что сказанное верно лишь в отношении высокоочищенных образцов самой феноксиуксусной кислоты. В процессе промышленного получения 2,4-Д в нее попадают микропримеси исключительно токсичных соединений – хлорированных в различных положениях производных дибензо-р-диоксина [6].

Существует довольно много работ по выделению и культивированию микроорганизмов с «потенциалом биodeградации» ксенобиотиков. Авторы этих работ рассматривают методические аспекты и практические результаты выделенных микроорганизмов, принципы культивирования, хранения и использования штаммов-деструкторов [7]. Кроме того, важными направлениями исследований являются изучение физиологии и биохимии микробных культур, установление механизмов деструкции органических веществ в живой клетке. На основании таких сведений можно обоснованно подбирать микроорганизмы, способные к биodeградации определенных соединений, а также определять соединения, которые могут быть разрушены определенными группами микроорганизмов. В смешанных культурах микроорганизмов деструкция ксенобиотиков осуществляется более быстро и полно, поскольку имеет место комбинация катаболических возможностей отдельных представителей сообществ микроорганизмов. В результате этого достигается минерализация, недоступная чистым культурам микроорганизмов. Для получения микроорганизмов – активных деструкторов ксенобиотиков – применяют селективные среды, содержащие данные ксенобиотики. Культуры микроорганизмов выделяют из образцов природных субстратов либо используют коллекционные штаммы, в том числе искусственные смеси таких штаммов. Широкие возможности для отбора активных деструкторов имеет непрерывное культивирование в режиме возрастающих концентраций загрязнений. В таких условиях из исходных сообществ элиминируются микроорганизмы, имеющие невысокую скорость роста и недостаточный потенциал биodeградации данных загрязнений. В селекционированном сообществе преобладает от 2 до 10 видов микроорганизмов, обычно бактерий, осуществляющих эффективное окисление загрязнений. Этот метод является основным в селекции микробных сообществ, предназначенных для биологической очистки сточных вод.

Основная часть. Объектами исследования в данной экспериментальной работе являлись почвенные бактерии-деструкторы 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты. Цель работы – изучение процесса деградации 2,4-Д ферментными системами бактерий-деструкторов в модельной почвенной системе, а также механизмов деградации 2,4-Д наиболее активным штаммом-деструктором. Ранее нами были выделены 12 штаммов бактерий, способных осуществлять деградацию указанного ксенобиотика. Выделенные микроорганизмы охарактеризовали до рода по морфологическим и физиолого-био-

химическим признакам: форма клеток, подвижность, окраска по методу Грама, оксидазная и каталазная активности, способность формировать гранулы поли- β -оксимасляной кислоты и наличие эндоспор [8].

Для приготовления почвы использовали серую лесную почву, взятую вблизи Минска. Перед использованием почву просеивали через сито, затем навеску почвы подвергали стерилизации. В подготовленную почву вносили бактери-деструкторы и гербицид и инкубировали при температуре 25–30°C на протяжении 7 недель. Чашки ежедневно взвешивали для контроля испарения влаги и при необходимости восполняли ее потерю стерильной водой. В модельной почвенной системе контролировали численность бактерий, а также содержание ксенобиотика. Для определения общей численности микроорганизмов в почве отбирали пробы массой 1 г из разных участков для усреднения. Пробы ресуспендировали в 5 мл физраствора, тщательно перемешивали и после соответствующих разведений высевали на твердую питательную среду. Посевы инкубировали при 30°C в течение суток. Число колониеобразующих единиц (КОЕ) рассчитывали на 1 г сухой почвы. Для определения содержания гербицидов в почве отбирали пробы массой 1 г из разных участков для усреднения. Навеску сухой почвы экстрагировали метиленхлоридом, полученный экстракт упаривали досуха, сухой остаток растворяли в 1 мл подвижной фазы и анализировали методом ВЭЖХ-МС.

В качестве подвижной фазы использовали 50%-ный раствор ацетонитрила в 0,1%-ной муравьиной кислоте при скорости элюирования 0,7 мл/мин. Объем вводимой пробы – 20 мкл. Тип ионизации – электроспрей ионизации (ESI). Параметры ионизации: напряжение на капил-

ляре – 3 кВ, напряжение на экстракторе – 1 В, напряжение на конусе – 40 В, температура источника – 130°C, температура испарения – 350°C, расход инертного газа (азота) на испарителе – 400 л/ч, расход газа на конусе – 150 л/ч.

Анализ ВЭЖХ-МС проводили на высокоэффективном хромато-масс-спектрометре Waters с диодно-матричным детектором PDA 996 и масс-детектором Micromass ZQ 2000 (Waters, США), с использованием колонки HYPERSIL C₁₈ длиной 250 мм, диаметром 4,6 мм и с размером частиц 5 мкм. Запись масс-спектров осуществляли в режиме регистрации положительных (ESI⁺) и отрицательных ионов (ESI⁻).

Количественное определение гербицидов в культуральной жидкости проводили методом абсолютной калибровки. Для построения калибровочного графика использовали стандартные растворы гербицидов с концентрацией 0,5; 1; 1,5; 2 мг/мл. По результатам хроматографического анализа были построены зависимости содержания пестицида от времени культивирования (рис. 1).

Изучение процесса деградации 2,4-Д (внесенное количество 1 мг/г сухой почвы) в модельном эксперименте со стерильной почвой показало, что концентрация ксенобиотика в течение 40 дней практически не изменялась. Небольшое уменьшение концентрации ксенобиотика происходило за счет его адсорбции компонентами почвы. Процесс адсорбции во многом зависит от влажности почвы. Вода, поглощенная почвой, препятствует межмолекулярному взаимодействию токсикантов с почвенными коллоидами. Поэтому влажная почва связывает большие количества гербицида, чем сухая, и степень доступности поглощенных почвой пестицидов для микроорганизмов и растений при адсорбции уменьшается.

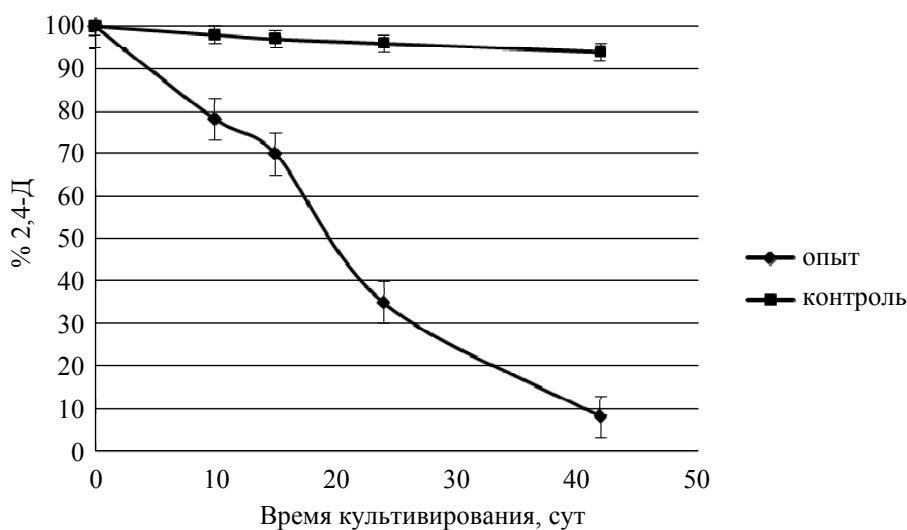


Рис. 1. Динамика биодegradации 2,4-Д в модельной почвенной системе

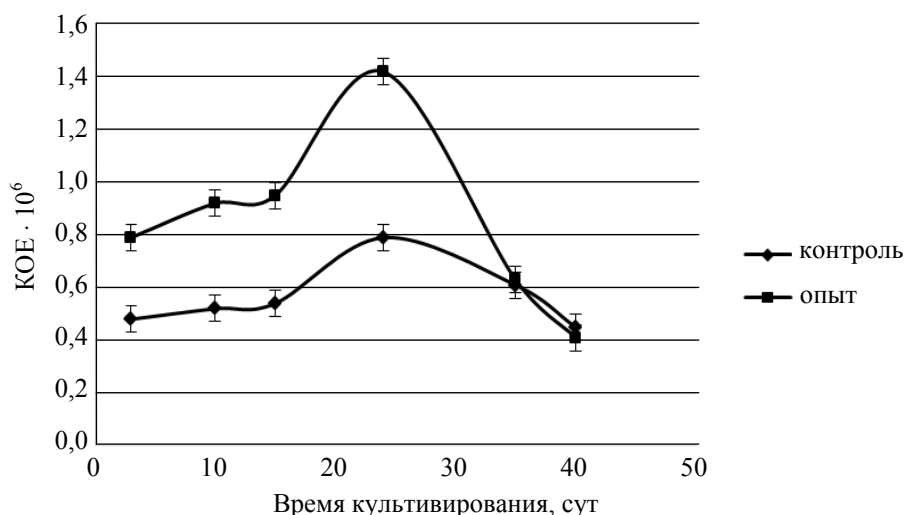


Рис. 2. Диаграмма численности интродуцированных бактерий-деструкторов в модельной почвенной системе

Доступной для них является лишь та часть токсиканта, которая находится в почвенном растворе. В связи с этим для уменьшения влияния процессов сорбции 2,4-Д на ее биодоступность влажность почвы в эксперименте с интродуцированными бактериями контролировалась и поддерживалась на уровне 40%. Деградация 2,4-Д в почве, содержащей интродуцированные клетки бактерий-деструкторов, заметна уже на 10-е сутки (рис. 1). 2,4-Д в почве разлагалась в умеренном темпе, через 25 дней ее остаточное количество составляло 35%, а через 40 суток – порядка 10%.

Помимо анализа изменения концентрации 2,4-Д в модельной почвенной системе контролировали общее количество интродуцированных бактерий (рис. 2).

Число жизнеспособных бактерий в 1 г сухой почвы в начале эксперимента составило $1 \cdot 10^6$ КОЕ/г. В опыте с модельно загрязненной 2,4-Д почвой число жизнеспособных бактерий в 1 г сухой почвы было максимальным на 25-е сутки эксперимента, затем наблюдали снижение этого показателя вследствие истощения в среде основного источника питания.

Сравнительный анализ количества клеток в модельных почвенных системах с 2,4-Д и в модельной почвенной системе без ксенобиотика показал, что максимальная концентрация бактерий-деструкторов в почве с 2,4-Д выше максимальной концентрации указанных микроорганизмов в почве в отсутствие гербицида. Это свидетельствует о том, что 2,4-Д не оказывает ингибирующего действия на рост клеток штамма деструктора, а наоборот, является ростовым субстратом.

При масс-спектрометрическом анализе почвенного экстракта, помимо ионов 2,4-Д, зарегистрированных в отрицательной области, обнаруживались ионы, принадлежавшие двум разным соединениям. По результатам электронных и масс-спектров этих соединений установили наличие промежуточных продуктов биodeградации: 2,4-дихлорфенола и 2-хлормалеилацетата. Из литературных источников известно, что 2,4-дихлорфенол относится к 4 классу опасности (малоопасное вещество) и представляет собой наименьшую угрозу из-за своих невысоких показателей опасности и токсичности. Таким образом, по результатам эксперимента можно предположить, что деградация 2,4-Д в почве выделенными бактериями-деструкторами протекает через образование нетоксичных интермедиатов.

Закключение. Представленные результаты свидетельствуют, что бактерии штамма 222 могут быть использованы в качестве бактерий-деструкторов 2,4-Д при разработке эффективной технологии биоремедиации почв.

Для изучения структуры интермедиатов гербицида были подобраны условия хроматографирования и параметры ионизации образующихся соединений. Также был осуществлен подбор подвижной фазы для хроматографического разделения 2,4-Д и промежуточных метаболитов. Описанный хромато-масс-спектрометрический метод анализа 2,4-Д и интермедиатов ее микробной деградации в почве и водных средах может быть использован для анализа динамики ксенобиотика и промежуточных продуктов его биodeградации в почве и водных средах, а также для оценки загрязнения ими сельскохозяйственных угодий и прилегающих водоемов.

Литература

1. Annachhatre A. P., Gheewala S. H. Biodegradation of chlorinated phenolic compounds // *Biotechnol Adv.* 1996. Vol. 14, no. 1. P. 138–146.
2. Beltrame P. R., Camiti P., Pitea D. Kinetics of phenol degradation by activated sludge in a continuous-stirred reactor // *J. Water Pollut Control Fed.* 1990. Vol. 52. P. 126–133.
3. 2,4-Д (2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота) [Электронный ресурс] // Пестициды.ру. 2018. URL: http://www.pesticide.ru/active_substance/dichlorophenoxyacetic_acid (дата обращения: 12.05.2018).
4. Куликова Н. Ф. Гербициды и экологические аспекты их применения. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2010. 152 с.
5. 2,4-D. Chemical Watch Factsheet [Электронный ресурс] / A Beyond Pesticides Factsheet. URL: <https://www.beyondpesticides.org/assets/media/documents/pesticides/factsheets/2-4-D.pdf> (дата обращения: 17.02.2018).
6. Отравление соединениями 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты [Электронный ресурс] // ЗооВет. 2018. URL: <http://zoovet.info/bolezni-zhivotnykh/82-nezaraznye-bolezni-zhivotnykh/153-otravleniya-zhivotnykh/812-otравlenie-soedineniyami-24-dikhlorfenoksiuksusnoj-kislotoj> (дата обращения: 20.05.2018).
7. Arora P. K., Bae H. Bacterial degradation of chlorophenols and their derivatives // *Microbial Cell Factories.* 2014. P. 315–326.
8. Применение микроорганизмов-деструкторов для биоремедиации почв, загрязненных 2,4-Д и пестицидами группы сульфонилмочевины / О. С. Игнатовец [и др.] // Сахаровские чтения 2017 года: экологические проблемы XXI века = Sakharov readings 2017: environmental problems of the XXI century: материалы 17-й Междунар. науч. конф., Минск, 18–19 мая 2017 г.: в 2 ч. / Междунар. гос. экол. ин-т им. А. Д. Сахарова Бел. гос. ун-та; редкол.: С. Е. Головатый [и др.]; под ред. С. А. Маскевича, С. С. Позняка. Минск: ИВЦ Минфина, 2017. Ч. 2. С. 27–28.

References

1. Annachhatre A. P., Gheewala S. H. Biodegradation of chlorinated phenolic compounds. *Biotechnol Adv.*, 1996, vol. 14, no. 1, pp. 138–146.
2. Beltrame P. R., Camiti P., Pitea D. Kinetics of phenol degradation by activated sludge in a continuous-stirred reactor *J. Water Pollut Control Fed.*, 1990, vol. 52, pp. 126–133.
3. 2,4-D (2,4-dikhlorfenoksiuksusnaya kislota) [2,4-D (2,4-dichlorophenoxyacetic acid)]. Available at: http://www.pesticide.ru/active_substance/dichlorophenoxyacetic_acid (accessed 12.05.2018).
4. Kulikova N. F. *Gerbitsidy i ekologicheskiye aspekty ikh primeneniya* [Herbicides and environmental aspects of their use]. Moscow, Knizhnyy dom “LIBROKOM” Publ., 2010. 152 p.
5. 2,4-D. Chemical Watch Factsheet. Available at: <https://www.beyondpesticides.org/assets/media/documents/pesticides/factsheets/2-4-D.pdf> (accessed 17.02.2018).
6. *Otravleniye soedineniyami 2,4-dikhlorfenoksiuksusnoy kislotoy* [Poisoning with 2,4-dichlorophenoxyacetic acid compounds]. Available at: <http://zoovet.info/bolezni-zhivotnykh/82-nezaraznye-bolezni-zhivotnykh/153-otравlenie-zhivotnykh/812-otравlenie-soedineniyami-24-dikhlorfenoksiuksusnoj-kislotoj> (accessed 20.05.2018).
7. Arora P. K., Bae H. Bacterial degradation of chlorophenols and their derivatives. *Microbial Cell Factories*, 2014, pp. 315–326.
8. Ignatovets O., Feskova A., Leontiev V., Akhramovich T. [Application of microorganisms-destroyers for bioremediation of soils polluted by 2,4-D and pesticides of the sulfonylurea group]. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii (Sakharovskiye chteniya 2017 goda: ekologicheskiye problemy XXI veka)* [Materials of the International Scientific Conference (Sacharov readings 2017: environmental problems of the XXI century)]. Minsk, 2017, part 2, pp. 27–28 (In Russian).

Информация об авторах

Игнатовец Ольга Степановна – кандидат биологических наук, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ignatovets@belstu.by

Феськова Елена Владимировна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lena.feskova@mail.ru

Ахрамович Татьяна Игоревна – кандидат биологических наук, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ahramovich@belstu.by

Леонтьев Виктор Николаевич – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: leontiev@belstu.by

Information about the authors

Ignatovets Olga Stepanovna – PhD (Biology), Assistant Professor, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ignatovets@belstu.by

Feskova Alena – PhD (Engineering), Senior Researcher, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lena.feskova@mail.ru

Akhramovich Tatiana Igorevna – PhD (Biology), Assistant Professor, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ahramovich@belstu.by

Leontiev Viktor Nikolaevich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: leontiev@belstu.by

Поступила 18.10.2018

УДК 665.584.262

**М. С. Землянская, О. С. Игнатовец,
Е. В. Феськова, О. Я. Толкач**

Белорусский государственный технологический университет

**СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ
ГИГИЕНИЧЕСКОЙ ПОМАДЫ НА ОСНОВЕ
РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ**

В настоящее время все большую популярность среди потребителей набирают косметические товары, технологии которых основаны на использовании натуральных компонентов. Однако использование природных составляющих требует научной основы и исследований, направленных на получение качественной продукции. Гигиеническая помада предназначена для поддержания водно-липидного баланса кожи губ и априори должна являться образцом органической косметики. В настоящей работе представлены исследования по разработке рецептуры гигиенической помады на основе растительных масел с использованием метода компьютерного моделирования. В результате составлены липидные композиции на основе выбранных растительных масел, жирно-кислотный состав которых, с одной стороны, имитировал бы жирно-кислотный состав клеточных мембран, обеспечивая нормальное функционирование и регенерацию кожи, а с другой стороны, был бы достаточно стабилен к окислению. С помощью метода газовой хроматографии установлен жирно-кислотный состав липидов созданных образцов губной помады. Также определены такие физико-химические показатели помады, как кислотное и карбонильное числа, характеризующие качество применяемых жировых ингредиентов. Полученные значения соответствуют нормативной документации и свидетельствуют о возможности рекомендовать разработанную рецептуру гигиенической помады к производству.

Ключевые слова: гигиеническая помада, жирно-кислотный состав липидов, растительное масло, газовая хроматография, карбонильное число, кислотное число, антиоксидант.

**M. S. Zemlyanskaya, O. S. Ignatovets,
A. Feskova, O. Ya. Tolkach**

Belarusian State Technological University

**MODERN APPROACHES TO THE CREATION
OF HYGIENIC LIPSTICKER BASED ON VEGETABLE OILS**

Nowadays, the cosmetic products based on the use of natural ingredients are gaining popularity among consumers. However, the use of the natural components requires a scientific basis and researches aimed at the obtaining high-quality products. Hygienic lipstick is designed to maintain the water-lipid balance of the lip's skin and a priori should be a model of the organic cosmetics. The researches at the development of a formulation of hygienic lipstick based on vegetable oils using a computer simulation method are presented in this paper. As a result, the lipid compositions on the basis of selected vegetable oils were compiled. The fatty acid composition of these vegetable oils, on the one hand, would imitate the fatty acid composition of cell membranes, providing with the normal skin function and regeneration, and on the other hand, would be sufficiently stable to the oxidation. The fatty acid composition of the lipids of the created lipstick samples was established using the method of gas chromatography. Also the physicochemical parameters of the lipstick, such as acid and carbonyl numbers, characterizing the quality of the used fatty ingredients were determined. The obtained values are corresponded to the regulatory documentation and indicated the possibility to recommend the developed recipe for hygienic lipstick for production.

Key words: hygienic lipstick, fatty acids composition of lipids, vegetable oil, gas chromatography, carbonyl number, acid number, antioxidant.

Введение. В настоящее время основной состав помады и схема ее создания четко сформировались. Однако требования рынка заставляют совершенствовать формулы и технологии, чтобы получить наиболее комфортную для потребителей помаду, в связи с этим актуальны исследования, направленные на разработку новых и, главное, безвредных составов помады.

Губная помада должна обладать рядом свойств. Она должна быть достаточно твердой, но не хрупкой, не ломаться при применении, легко наноситься на губы, но не быть очень жирной и не растекаться на губах. Она должна сохранять свою форму при жаркой погоде. Основа помады состоит из структурообразующих элементов – восков и воскоподобных веществ; эмоленгов – жиров, масел; пленкообразующих

компонентов. Структура помады определяется правильным подбором вышеуказанных компонентов. Из восков и воскоподобных ингредиентов чаще всего применяются канделильский, карнаубский, пчелиный воски, церезин, парафин, микрокристаллические и силиконовые воски [1]. В настоящее время многие фирмы-производители выпускают синтетические или модифицированные воски, которые по структурообразующим свойствам значительно отличаются от натуральных, и потребителям нужно обращать внимание на то, какой воск используется в составе помаде.

Основное назначение гигиенической помады – обеспечение оптимального ухода за губами и придание им здорового и привлекательного вида. Анализ составов губных помад большого числа производителей показал, что многие даже очень известные и уважаемые фирмы широко применяют синтетические ингредиенты. Это нефтяной парафин (микрокристаллический воск), вазелин и искусственные жиры, которые закупоривая поры и иссушая поверхность губ, значительно ускоряют процессы кожного старения. Аллергию, хейлит, дерматит могут вызывать содержащиеся в помаде искусственные красители, ланолин и полициклические мускусовые ароматизаторы. Попадая с помадой в организм, вредные вещества постепенно накапливаются и откладываются в печени и лимфатических узлах. Некоторые из веществ, которые встречаются в составе губной помады, могут проявлять даже канцерогенный эффект.

Промышленная губная помада всегда состоит из основы (воск, вазелин, парафин и др.) – 20%, масла – 40%, смягчителей – 25%, красителей – 5%, двуокиси титана – 10%, консервантов (парабены), синтетических отдушек [1].

Состав натуральной помады: основа – воск, растительные масла – твердые и жидкие, краситель, антиоксиданты.

В качестве пигментов используются натуральные красители класса каротиноидов, которые получают из растительного сырья методами экстракции. Для увеличения сроков хранения в косметической композиции должны содержаться антиоксиданты, а также вещества с антимикробной активностью. Значительные количества таких веществ содержатся в некоторых видах цельных растительных и эфирных масел, природных красителях (токоферолы, каротины).

Для определения качества губных помад применяется оценка органолептических, физико-химических показателей и показателей безопасности. Номенклатура показателей качества изделий декоративной косметики определяется не только их назначением, но и составом. Тре-

бования к качеству губных помад, изготовленных на жировой основе, устанавливает ГОСТ Р-52342–2005 [2]. В связи с вышеизложенным целью данной работы было разработать состав гигиенической помады, состоящей только из натуральных природных компонентов: пчелиного воска (твердая основа), цельных растительных масел, жирорастворимых растительных пигментов (антиоксиданты, красители) и эфирных масел (антиоксиданты, отдушки), и установить соответствие нормативным показателям гигиенической помады.

Основная часть. Научный подход при выборе растительных масел заключался в следующем:

1. Выбрать растительные масла, которые оказывают максимально благоприятное воздействие на кожу губ, но в то же время в меньшей степени склонны к окислению, т. е. с меньшим количеством полиненасыщенных кислот. Линолевая и линоленовая кислоты хоть и являются незаменимыми, но окисляясь, отравляют межклеточную среду продуктами окисления и инициируют цепные реакции окисления кожных липидов.

2. Определить состав жирных кислот и их количественные пропорции в проектируемой композиции, которые наиболее эффективно обеспечивали бы заданный комплекс свойств.

3. Составить из натуральных растительных масел с известным составом жирных кислот смесь, которая имела бы близкий к оптимальному жирно-кислотный состав.

4. Проанализировать физико-химические показатели созданной помады (карбонильное число, кислотное число), характеризующие качество применяемых жировых ингредиентов.

5. Разработать методику анализа жирно-кислотного состава липидов созданной помады с помощью метода газовой хроматографии.

6. Экспериментально определить жирно-кислотный состав липидов образцов помады для подтверждения возможности использования метода математического моделирования для подбора оптимального состава растительных масел.

Химическое строение масел, их жирно-кислотный состав, косметологические свойства, а также свойства отдельных высших жирных кислот (ВЖК), входящих в их состав, подробно изучены [1]. Для создания базовых жидких липидных композиций, которые должны оказывать максимально благотворное воздействие на кожу губ, нами были выбраны следующие цельные нерафинированные масла: кокосовое, миндальное, оливковое, абрикосовое. Характеристика химического состава предлагаемых масел представлена в табл. 1.

Таблица 1

Жирно-кислотный состав используемых растительных масел, %

Название масла	Насыщенные кислоты		Ненасыщенные кислоты			Витамины, микроэлементы
	C _{16:0}	C _{18:0}	C _{18:1} и C _{16:1}	C _{18:2}	C _{18:3}	
Оливковое	11,0	2,0	77,0	10,0	0,5	Витамины А, С, D, Е, В ₃ , К, холин, полифенолы; элементы Na, К, Ca, Mg, P
Миндальное	6,0	3,0	69,0	22,0	–	Е, В ₁ , В ₂ , В ₃ , В ₅ , В ₆ , РР, С, β-каротин
Кокосовое	7,5–10,0	2,5–4,0	5,2–11,5	1,0–2,5	<0,5	β-Каротин, В ₁ , В ₂ , В ₅ , В ₆ , В ₉ , С, Е, Н и РР; элементы К, Ca, Mg, Zn, Se, Cu, Fe, I, P, Na
Абрикосовое	6,0–8,0	2,0	55,0–59,0	30,0–35,0	1,0	Витамины В, С, D, Е, F; элементы К, Ca, Fe, Mn, Cu, Zn

Из литературы найдено оптимальное соотношение в липидной композиции шести основных жирных кислот [3], которое удовлетворяет перечисленным выше требованиям, и было взято за стандарт при разработке рецептур для создания экологически чистой гигиенической губной помады (табл. 2).

Таблица 2

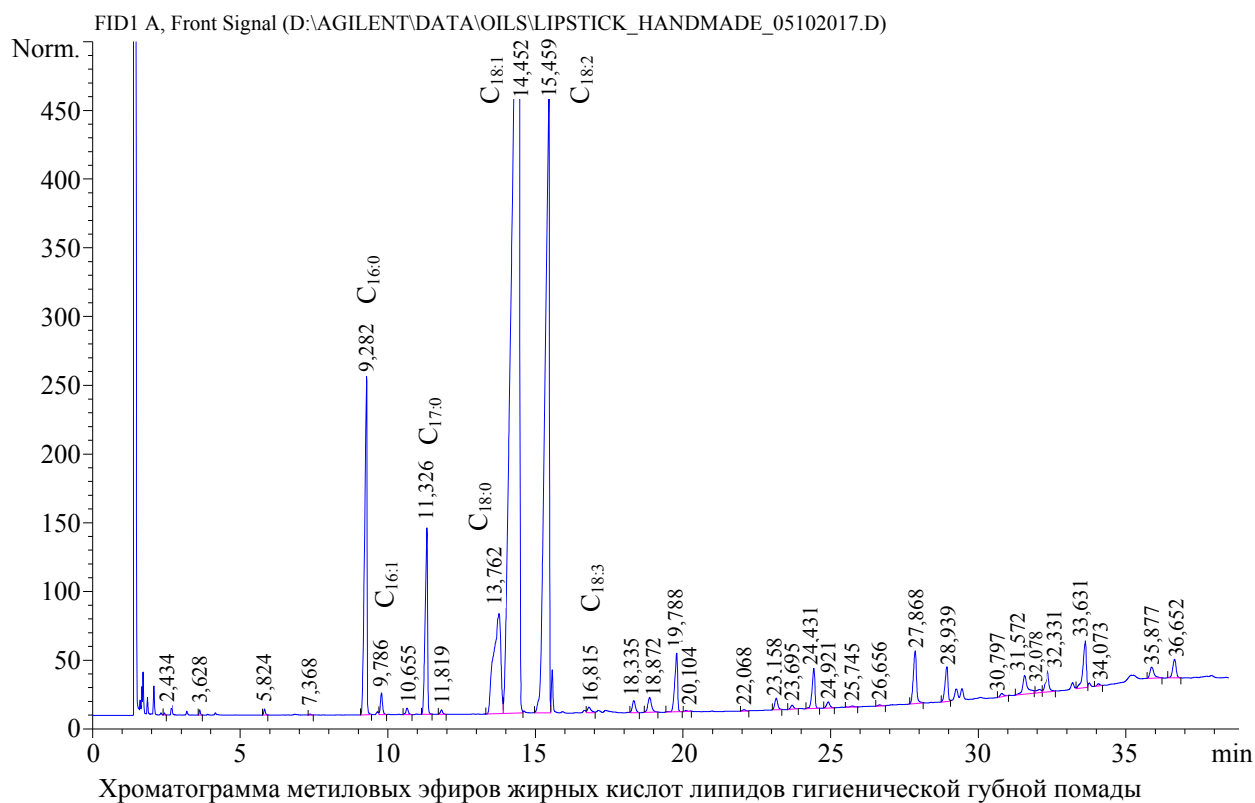
Оптимальный состав жирных кислот проектируемых смесей, % [3]

Жирные кислоты	Состав кислот
Пальмитиновая C _{16:0}	2–3
Стеариновая C _{18:0}	1–2
Пальмитолеиновая C _{16:1}	13–17
Олеиновая C _{18:1}	30–36
Линолевая C _{18:2}	20–26
Линоленовая C _{18:3}	2–3

На первом этапе для решения поставленных задач была написана компьютерная программа на языке с# [4]. Методом перебора были подобраны процентные соотношения масел для искомой липидной композиции, соответствующие расчетному составу жирных кислот смеси, взятой за стандарт [3], с учетом жирно-кислотного состава липидов выбранных нами масел. В результате было получено большое количество составов, приближенных к оптимальному, которые были отсортированы по процентному соотношению жирных кислот. Таким образом, были составлены липидные композиции на основе выбранных цельных растительных масел, жирно-кислотный состав которых, с одной стороны, имитировал бы жирно-кислотный состав клеточных мембран, обеспечивая нормальное функционирование и регенерацию кожи, а с другой стороны, был бы достаточно стабилен к окислению. Для создания липидной компози-

ции был выбран состав с минимальным содержанием полиненасыщенных кислот. Далее были созданы образцы натуральной гигиенической помады [5], которые были проанализированы по физико-химическим показателям качества. Наиболее определяющим критерием приемлемости разработанный помады служил жирно-кислотный состав липидов, установленный с помощью метода газовой хроматографии. Навески образцов помещали в стеклянные ампулы, приливали 1 см³ раствора 2%-ной серной кислоты в метаноле с внутренним стандартом – маргариновой кислотой (C_{17:0}; 1,35 мг/см³). Ампулы запаивали на газовой горелке, гидролиз триацилглицеридов с одновременным метилированием образующихся жирных кислот проводили при температуре (80 ± 1)°С в течение 4 ч. Затем ампулы охлаждали до комнатной температуры, вскрывали и экстрагировали метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) гексаном (0,5 см³) [4]. МЭЖК разделяли методом газовой хроматографии (рисунок) на приборе Agilent 7820A GC (Agilent Technologies, США), оснащенный пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой HP-Innowax 0,25 мм×30 м×0,25 мкм (полиэтиленгликоль). Анализ проводили при скорости потока гелия через колонку 1,36 мл/мин; при температуре инжектора – 250°С, детектора – 275°С, колонки – 150°С (1 мин), затем температура колонки повышалась со скоростью 2,9°С/мин до 250°С и выдерживалась 3 мин. Объем анализируемой пробы – 1 мкл.

Идентификацию метиловых эфиров жирных кислот проводили по временам удерживания при разделении стандартных смесей этих веществ и оценивали в процентах от весового суммарного содержания по отношению к внутреннему стандарту. Результаты хроматографического анализа представлены в табл. 3.



Проведя сравнительный анализ литературных и экспериментальных данных, можно сделать вывод, что разработанная рецептура гигиенической губной помады по липидному составу соответствует оптимальному и может быть рекомендована для производства помады гигиенической.

Таблица 3

**Содержание жирных кислот
в составе липидов гигиенической помады**

Жирные кислоты	Содержание в образце гигиенической помады, %	Рекомендованное содержание [3], %
C _{16:0}	2	2–3
C _{16:1}	15	13–17
C _{18:0}	2	1–2
C _{18:1}	32	30–36
C _{18:2}	24	20–26
C _{18:3}	2	2–3
Остальные ЖК	23	13

На следующем этапе НИР нами были определены ключевые физико-химические показатели, характеризующие качество применяемых жировых ингредиентов, а именно, карбонильное и кислотное числа. Испорченные жировые компоненты придают помаде горьковатый вкус, комковатость, прогорклый запах [6]. Для снижения скорости окислительных процессов и увеличения сроков службы и хранения в соста-

ве косметической композиции должны содержаться антиоксиданты. С этой целью были созданы три образца гигиенической помады, в состав которых входили различные по химической структуре антиоксиданты. Образец № 1 содержал эфирное масло лимона, богатое лимоненом (до 90%), а также в его составе присутствуют терпены линалол и цитраль и другие вещества. В образец № 2 в качестве антиоксиданта был добавлен витамин Е. Образец № 3 был создан в качестве контрольного образца и не содержал никаких дополнительных добавок. Результаты эксперимента приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Нормативные и экспериментальные
физико-химические показатели образца
гигиенической помады, %**

Образец	Кислотное число, мг КОН/г	Карбонильное число, мг КОН/г
1	5,00	3,86
2	4,90	2,04
3	5,30	4,86
Требования нормативной документации	Не более 15	Не более 8

Как видно из представленной табл. 4, все образцы соответствуют нормативной документации и их физико-химические показатели находятся в рамках допустимых значений. В дальнейшем планируется оценить влияние исполь-

зуемых антиоксидантов на изменение кислотного числа и карбонильного числа описанных образцов помады.

Заключение. Таким образом, в результате проведенных исследований разработана рецептура гигиенической помады на основе кокосового, миндального, оливкового, абрикосового

масел. Установлен жирно-кислотный состав липидов экспериментального образца и подтверждено соответствие оптимальному. Определены ключевые физико-химические показатели, характеризующие качество применяемых жировых ингредиентов, а именно, карбонильное и кислотное числа.

Литература

1. Неумывайкин И. П. Энциклопедия растительных масел СПб.: Диля, 2014. 272 с.
2. Изделия декоративной косметики на жировосковой основе: ГОСТ Р-52342–2005. Введ. 01.07.2006. М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 2005. 8 с.
3. Композиция ухода за кожей, содержащая липидную смесь: пат. DE 221/2218324, МПК C07C67/03, C07C69/533, A61K7/00, A61K7/48 / Е. Фернандес-Кляйнляйн, М. Хаузер, О. Фон Штеттен; заявл. 28.10.2001; опубл. 10.12.2003. URL: <http://www.findpatent.ru/patent/221/2218324.html> (дата обращения: 14.04.2018).
4. Землянская М. С., Толкач О. Я. Создание композиций для получения экологически чистой гигиенической помады направленного фармакологического действия // Научные достижения и открытия современной молодежи: сборник статей победителей международной научно-практической конференции: в 2 ч. Ч. 1. Пенза, 2017. С. 33–36.
5. Толкач О. Я., Землянская М. С. Экологически чистые липидные композиции для изготовления губной помады лечебно-профилактического и эстетического назначения // Актуальные проблемы экологии и здоровья человека: материалы V Междунар. науч.-практ. конф., Череповец, 17 мая 2017 г. / Череповецкий государственный университет. Череповец, 2017. С. 53–58.
6. Качество губных помад [сайт]. URL: <https://nsportal.ru/ap/library/nauchno-tekhnicheskoe-tvorchestvo/2017/02/15/gubnye-pomady-issledovanie-otsenki-kachestva> (дата обращения: 05.11.2018).

References

1. Neumyvaykin I. P. *Entsiklopediya rastitel'nykh masel* [Encyclopedia of vegetable oils]. St. Petersburg, Dilya Publ., 2014. 272 p.
2. GOST R-52342–2005. Products of decorative cosmetics on a grease and wax basis. Moscow, Gosstandart Rossii, Izdatel'stvo standartov Publ., 2005. 8 p. (In Russian).
3. Fernandes-Klyaynlyayn E., Khauzer M., Fon Shtetten O. *Kompozitsiya ukhoda za kozhey, sodержashchaya lipidnyuyu smes'* [Skin care composition containing lipid mixture]. Patent DE, no. 221/2218324, 2003.
4. Zemlyanskaya M. S., Tolkach O. Ya. Creation of compositions for obtaining environmentally friendly hygienic lipstick of targeted pharmacological action. *Nauchnyye dostizheniya i otkrytiya sovremennoy molodezhi* [Scientific achievements and discoveries of modern youth]. Penza, 2017, pp. 33–36 (In Russian).
5. Tolkach O. Ya., Zemlyanskaya M. S. [Environmentally friendly lipid compositions for the manufacture of lipstick therapeutic and aesthetic purposes]. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konfentsii (Aktual'nyye problemy ekologii i zdorov'ya cheloveka)* [Materials of the International Scientific and Practical Conference (Actual problems of ecology and human health)]. Cherepovets, 2017, pp. 53–58 (In Russian).
6. *Kachestvo gubnykh pomad* [Quality of the lipsticks]. Available at: <https://nsportal.ru/ap/library/nauchno-tekhnicheskoe-tvorchestvo/2017/02/15/gubnye-pomady-issledovanie-otsenki-kachestva> (accessed 05.11.2018).

Информация об авторах

Землянская Маргарита Сергеевна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: margo.zeml98@gmail.com

Игнатовец Ольга Степановна – кандидат биологических наук, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ignatovets@belstu.by

Феськова Елена Владимировна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lena.feskova@mail.ru

Толкач Ольга Ярославовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Сverdlova, 13а, Республика Беларусь). E-mail: olga_tolkach66@mail.ru

Information about the authors

Zemlyanskaya Margarita Sergeevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: margo.zeml98@gmail.com

Ignatovets Olga Stepanovna – PhD (Biology), Assistant Professor, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ignatovets@belstu.by

Feskova Alena – PhD (Engineering), Senior Researcher, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lena.feskova@mail.ru

Tolkach Olga Yaroslavovna – PhD (Technology), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: olga_tolkach66@mail.ru

Поступила 08.11.2018

УДК 615.322

**Е. В. Феськова, В. Н. Леонтьев, О. С. Игнатовец,
Н. Ю. Адамцевич, А. Ю. Бесараб**

Белорусский государственный технологический университет

УСЛОВИЯ ЭКСТРАКЦИИ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФЛАВОНОИДОВ, СТИМУЛИРУЮЩИХ РЕГЕНЕРАЦИЮ ТКАНЕЙ

В данной работе проанализированы тридцать экстрактов лекарственных растений из коллекции Центрального ботанического сада Национальной академии наук Беларуси, среди которых выбраны растения, содержащие флавоноиды, обладающие регенеративными свойствами: в цмине песчаном (*Helichrysum arenarium*) обнаружен кемпферол-3-β-D-глюкопиранозид, в воробейнике лекарственном (*Lithospermum officinale*) – изокверцитрин. Установлены параметры экстракции флавоноидов из цмина песчаного (*Helichrysum arenarium*), влияющие на максимальный выход целевого флавоноида кемпферол-3-β-D-глюкопиранозид: температура – 65°C, продолжительность экстракции – 0,5 ч, экстрагент – 50%-ный этиловый спирт. Показано, что в случае внесения минеральных удобрений при культивировании цмина песчаного (*Helichrysum arenarium*) общее количество фенольных соединений увеличилось на 13,67% (содержание внутриклеточных фенольных соединений для экстракта цмина песчаного, выращенного без использования удобрений, составило 24,79 мг-экв галловой кислоты/г, выращенного с использованием удобрений – 28,18 мг-экв галловой кислоты/г), а содержание кемпферол-3-β-D-глюкопиранозид – на 22,8% (экстракт цмина песчаного, выращенный без внесения удобрений, содержит 3,64 мг/г кемпферол-3-β-D-глюкопиранозид, а с внесением удобрений – 4,47 мг/г). На примере экстракта воробейника лекарственного (*Lithospermum officinale*) отработана методика очистки растительных экстрактов от хлорофилла с помощью *n*-бутилового спирта.

Ключевые слова: флавоноиды, цмин песчаный (*Helichrysum arenarium*), воробейник лекарственный (*Lithospermum officinale*), кемпферол-3-β-D-глюкопиранозид, изокверцитрин, масс-спектр.

**A. Feskova, V. N. Leontiev, O. S. Ignatovets,
N. Yu. Adamtsevich, A. Yu. Besarab**
Belarusian State Technological University

EXTRACTION CONDITIONS AND IDENTIFICATION OF FLAVONOIDS WHICH STIMULATE TISSUE REGENERATION

In this work plants containing flavonoids with regeneration properties were picked over among thirty analyzed extracts of medicinal plants from the collection of the Central Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Belarus: flavonoid kaempferol-3-β-D-glucopyranoside is contained in the everlasting (*Helichrysum arenarium*) and isoquercitrin is in the littlewale (*Lithospermum officinale*). The extraction parameters of flavonoids from the everlasting (*Helichrysum arenarium*) were selected, affecting the maximum yield of kaempferol-3-β-D-glucopyranoside: temperature 65°C, the extraction time 0.5 h, extraction solvent – 50% ethyl alcohol. Also it has been established that the application of mineral fertilizers during growing the everlasting (*Helichrysum arenarium*) is enlarged the total flavonoids content (the content of intracellular phenolic compounds for the extract of the everlasting, grown without using fertilizers, is 24.79 mg eq. of gallic acid/g, and grown with fertilizers – 28.18 mg eq. of gallic acid/g) and the content of kaempferol-3-β-D-glucopyranoside is enlarged on 22.8% (the content of kaempferol-3-β-D-glucopyranoside for the extract of the everlasting, grown without using fertilizers is 3.64 mg/g, and grown with fertilizers – 4.47 mg/g). On the example of the the littlewale (*Lithospermum officinale*) extract, the method of purification of plant extracts from chlorophyll using *n*-butyl alcohol was developed.

Key words: flavonoids, everlasting (*Helichrysum arenarium*), littlewale (*Lithospermum officinale*), kaempferol-3-β-D-glucopyranoside, isoquercitrin, mass-spectrum.

Введение. Флавоноиды, содержащиеся в различных лекарственных растениях, являются фармакологически активной группой биологических веществ и проявляют антиаритмическую, антибактериальную, противовирусную, противоопухолевую, спазмолитическую, седативную и другие виды активности [1]. Отдельный интерес

представляют флавоноиды, способные стимулировать процессы регенерации поврежденных тканей организма.

Известно, что в стимуляции регенерации нервной ткани принимают участие флавоноиды фисетин, кемпферол (и его гликозиды) и изокверцитрин [2].

Основная часть. Целью данной работы был поиск лекарственных растений, содержащих флавоноиды, стимулирующие регенерацию тканей, подбор условий экстракции, позволяющий получить максимальный выход этих флавоноидов, а также отработка методики очистки растительных экстрактов от хлорофилла.

Объектом исследования являлись лекарственные растения из коллекции Центрального ботанического сада Национальной академии наук Беларуси.

Экстракцию флавоноидов из лекарственного растительного сырья проводили 70%-ным этиловым спиртом в течение 1 ч, соотношение сырье : экстрагент составляло 1 : 100. Спиртовое извлечение количественно переносили в центрифужную пробирку и центрифугировали при 6000 об/мин на протяжении 10 мин.

Водно-спиртовые экстракты анализировали при помощи хромато-масс-спектрометра (Waters, США) с использованием колонки BDS HYPERSIL C18 250×4,6 мм, 5 мкм (Thermo Electron Corporation, США). Регистрацию хроматографического разделения осуществляли с помощью диодно-матричного детектора в диапазоне длин волн 200–700 нм и масс-детектора с электроспреей ионизацией (ESI). В качестве подвижной фазы использовали ацетонитрил : вода с 1%-ной муравьиной кислотой в соотношении 20 : 80 в изократическом режиме при скорости элюирования 1 мл/мин.

Регистрацию масс-спектров проводили в области отрицательных и положительных ионов. Параметры масс-спектрометрии были следующими: напряжение на капилляре – 3 кВ, напряжение на конусе – 20 В, напряжение на экстракторе – 3 В, температура десольватации – 350°C, температура источника – 130°C, общий расход инертного газа (азота) – 480 л/ч.

Обработку результатов осуществляли при помощи программного обеспечения Mass Lynx. Для качественного и количественного определения флавоноидов в экстрактах лекарственных растений использовали стандартные растворы коммерческих препаратов кемпферол-3-β-D-глюкопиранозида (Sigma, Франция), фисетина (Thermo Fisher, Германия) и изокверцитрина (Sigma, Германия).

По результатам хромато-масс-спектрометрического анализа спиртовых экстрактов тридцати лекарственных растений установлено, что кемпферол-3-β-D-глюкопиранозид содержится в цветках цмина песчаного (*Helichrysum arenarium*), изокверцитрин – в воробейнике лекарственном (*Lithospermum officinale*), фисетин обнаружить в проанализированных лекарственных растениях не удалось.

Идентификация индивидуальных веществ в экстракте цмина песчаного с помощью масс-спектрометрии позволила установить, что пик с временем удерживания 26,63 мин является кемпферол-3-β-D-глюкопиранозидом (рис. 1).

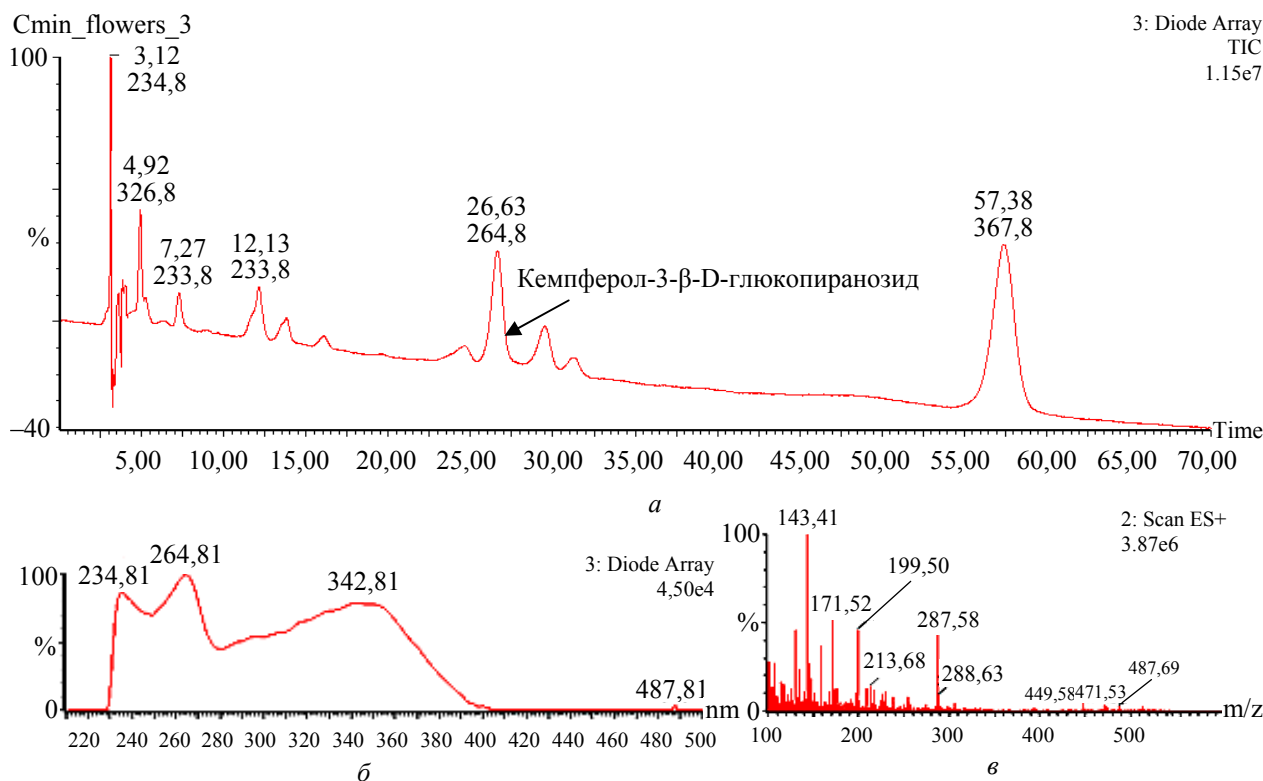


Рис. 1. Хроматограмма экстракта соцветий цмина песчаного (а), электронный (б) и масс-спектры в области положительных ионов (в) компонента хроматографического пика с временем удерживания 26,63 мин

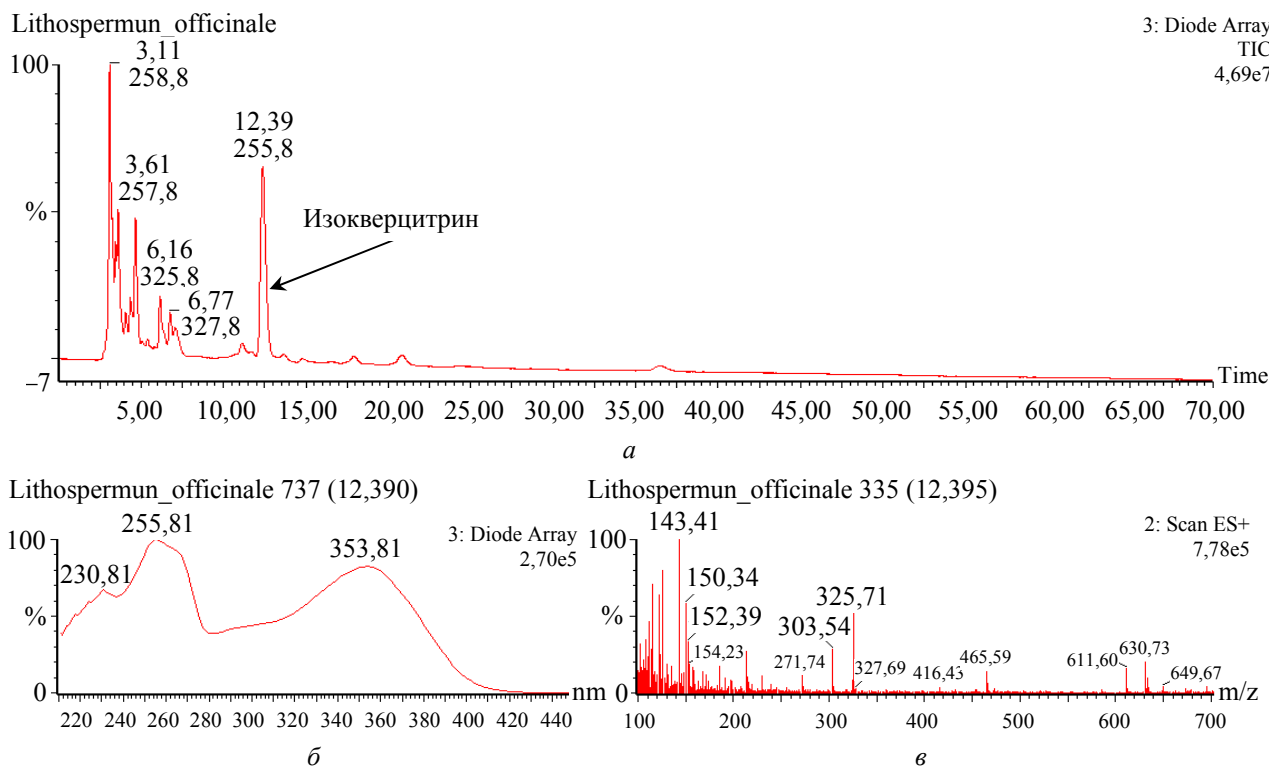


Рис. 2. Хроматограмма экстракта флавоноидов воробейника лекарственного (а), электронный (б) и масс-спектры в области положительных ионов (в) компонента хроматографического пика с временем удерживания 12,39 мин

В масс-спектре вещества данного пика наблюдается молекулярный ион с m/z 449,58, соответствующий $[M+H]^+$, т. е. кемпферол-3- β -D-глюкопиранозиду, и ион с m/z 287,58, соответствующий $[M-glu+H]^+$, – агликон кемпферол-3- β -D-глюкопиранозид – кемпферол (рис. 1, в).

Хромато-масс-спектрометрический анализ экстракта воробейника лекарственного показал, что для пика с временем удерживания 12,39 мин идентифицируется молекулярный ион $[M+H]^+$ с m/z 465,59, который соответствует изокверцитрину (рис. 2).

На следующем этапе нами были проведены исследования по влиянию параметров экстракции цмина песчаного на выход кемпферол-3- β -D-глюкопиранозид. Для этого сравнивали площадь пика (при $\lambda = 264$ нм), соответствующего кемпферол-3- β -D-глюкопиранозиду, на хроматограммах спиртовых экстрактов при различных условиях экстракции (таблица).

По результатам проведенных исследований сделали вывод о том, что наибольший выход кемпферол-3- β -D-глюкопиранозид наблюдается при экстракции 50%-ным этиловым спиртом в течение 0,5 ч при температуре 65°C.

Также было исследовано влияние условий культивирования цмина песчаного (с внесением и без внесения минеральных удобрений) на накопление флавоноидов, которое оценивали по их суммарному содержанию. Суммарное содер-

жание флавоноидов в экстрактах цмина песчаного (мг-экв галловой кислоты/г) определяли методом Фолина – Чокальтеу в модификации Синглетона и Росси, который основан на реакции фенолов с реактивом Фолина – Чокальтеу [3].

Влияние параметров экстракции цмина песчаного на выход кемпферол-3- β -D-глюкопиранозид

Параметры экстракции	Площадь пика кемпферол-3- β -D-глюкопиранозид при $\lambda = 264$ нм, усл. ед.
Температура 30°C, 1 сут, 70%-ный этиловый спирт	36 396
Температура 30°C, 5 сут, 70%-ный этиловый спирт	54 096
Температура 4°C, 7 сут, 70%-ный этиловый спирт	105 681
Температура 65°C, 0,5 ч, 70%-ный этиловый спирт	104 198
Температура 65°C, 0,5 ч, 50%-ный этиловый спирт	143 384

Установлено, что при внесении минеральных удобрений общее количество фенольных соединений отличается незначительно. Так, содержание внутриклеточных фенольных соединений (мг-экв галловой кислоты/г) для экстракта

цмина песчаного, выращенного без использования удобрений, составило 24,79, а выращенного с использованием удобрений, – 28,18.

Методом ВЭЖХ-МС установлено влияние внесения удобрений на накопление кемпферол-3-β-D-глюкопиранозида (целевого флавоноида цмина песчаного): цмин песчаный, выращенный без внесения удобрений, содержал 3,64 мг/г кемпферол-3-β-D-глюкопиранозида, а с внесением удобрений – 4,47 мг/г.

Для создания препарата, стимулирующего регенерацию тканей на основе растительного сырья, необходимо избавиться от балластных веществ из растительных экстрактов, в частности от хлорофилла. Для этого навеску высушенного спиртового экстракта растворяли в 10 мл дистиллированной воды (60°C), отфильтровывали через бумажный фильтр, добавляли 10 мл *n*-бутилового спирта и хорошо встряхивали [4]. С помощью делительной воронки удаляли органическую фазу, водно-спиртовую упаривали на роторном испарителе, к сухому остатку добавляли 5 мл дистиллированной воды и регистрировали электронные спектры в диапазоне длин волн 380–900 нм на спектрофотометре SPECORD 200 (Analytik Jena, Германия).

На рис. 3 четко проявляется полоса пропускания при λ_{\max} около 660 нм, что характерно для хлорофиллов.

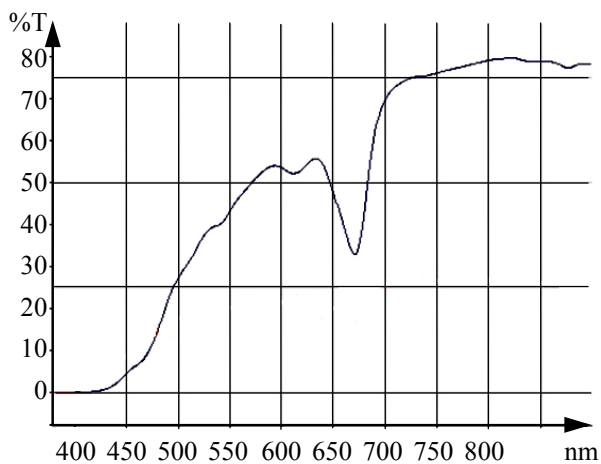


Рис. 3. Спектр пропускания водного раствора сухого экстракта воробейника лекарственного до обработки *n*-бутиловым спиртом

После обработки экстракта *n*-бутиловым спиртом данная полоса исчезает (рис. 4), что свидетельствует об удалении хлорофилла из экстракта.

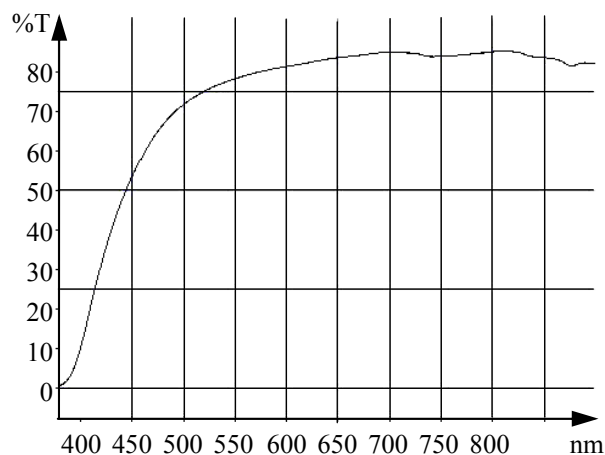


Рис. 4. Спектр пропускания водного раствора сухого экстракта воробейника лекарственного после обработки *n*-бутиловым спиртом

Заключение. Таким образом, среди тридцати проанализированных экстрактов лекарственных растений из коллекции Центрального ботанического сада Национальной академии наук Беларуси в цмине песчаном (*Helichrysum arenarium*) обнаружен кемпферол-3-β-D-глюкопиранозид, а в воробейнике лекарственном (*Lithospermum officinale*) – изокверцитрин.

Также установлено, что наибольший выход кемпферол-3-β-D-глюкопиранозида из экстрактов цмина песчаного наблюдается при экстракции 50%-ным этиловым спиртом в течение 0,5 ч при температуре 65°C.

Сделан вывод о том, что при внесении минеральных удобрений при культивировании цмина песчаного общее количество фенольных соединений увеличилось на 13,67%, а содержание кемпферол-3-β-D-глюкопиранозида – на 22,8%.

На примере экстракта воробейника лекарственного отработана методика очистки экстрактов из растительного сырья от хлорофилла, заключающаяся в его удалении *n*-бутиловым спиртом.

Литература

1. Flavonoids: chemistry, biochemistry and applications / J. E. Brown [et al.]; eds. O. M. Andersen, K. R. Markham. Boca Raton: CRC Press, 2006. 1256 p.
2. Муравьева Д. А., Самылина И. А., Яковлев Г. П. Фармакогнозия. М.: Медицина, 2002. 656 с.
3. Singleton V. L., Orthofer R., Lamuela-Raventos R. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent // Methods in Enzymology. 1999. Vol. 299. P. 152–178.
4. Navaz Kharazian Identification of flavonoids in leaves of seven wild growing *Salvia* L. (Lamiaceae) species from Iran // Progress in Biological Sciences. 2013. Vol. 3, no. 2. P. 81–98.

References

1. Brown J. E., Cheynier V., Clifford M., Dangles O., Davies K. M., Dufour C., Duthie G. G., Ferreira D., Fossen T., Gould K. S., Grayer R. J., Hostettmann K., Jay M., Jordheim M., Kyle J. A. M., Lister C., Marais J. P. J., Marston A., Schwinn K. E., Slade D., Valant-Vetschera K. M., Veitch N. C., Williams C. A., Wiseman H., Wollenweber E. *Flavonoids: chemistry, biochemistry and applications*. Boca Raton, CRC Press, 2006. 1256 p.
2. Murav'yeva D. A., Samylina I. A., Yakovlev G. P. *Farmakognoziya* [Pharmacognosy]. Moscow, Meditsina Publ., 2002. 656 p.
3. Singleton V. L., Orthofer R., Lamuela-Raventos R. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology*, 1999, vol. 299, pp. 152–178.
4. Navaz Kharazian Identification of flavonoids in leaves of seven wild growing *Salvia* L. (Lamiaceae) species from Iran. *Progress in Biological Sciences*, 2013, vol. 3, no. 2, pp. 81–98.

Информация об авторах

Феськова Елена Владимировна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lena.feskova@mail.ru

Леонтьев Виктор Николаевич – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: leontiev@belstu.by

Игнатовец Ольга Степановна – кандидат биологических наук, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ignatovets@belstu.by

Адамцевич Наталия Юрьевна – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: natali_adamcevi@mail.ru

Бесараб Анна Юрьевна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: annabesarab@rambler.ru

Information about the authors

Feskova Alena – PhD (Engineering), Senior Researcher, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lena.feskova@mail.ru

Leontiev Viktor Nikolaevich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: leontiev@belstu.by

Ignatovets Olga Stepanovna – PhD (Biology), Assistant Professor, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ignatovets@belstu.by

Adamtsevich Natallia Yur'yevna – PhD student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: natali_adamcevi@mail.ru

Besarab Anna Yur'yevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail annabesarab@rambler.ru

Поступила 08.11.2018

УДК 664.34:637.144

**А. Н. Никитенко, С. А. Ламоткин, М. И. Леснева,
А. В. Стрибуть, В. О. Мартинчик, Г. Н. Ильина**
Белорусский государственный технологический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ КУПАЖЕЙ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

В статье приведены исследования купажей растительных масел со сбалансированным составом жирных кислот. Изучено влияние среды (азот, кислород воздуха) на окисление купажей при температуре 100°C. Установлено, что температурное воздействие на кукурузно-льняной, кукурузно-рыжиковый и подсолнечно-рыжиковый купажи в инертной среде и при доступе кислорода воздуха практически не влияет на органолептические показатели и соотношение ω -6 и ω -3 жирных кислот. Замедление процессов термоокисления в купажах растительных масел происходит при нагреве в инертной среде азота. Продолжительность термического воздействия на купажи растительных масел при доступе кислорода не должна превышать 6 ч. Составленные купажи растительных масел с оптимизированным составом полиненасыщенных жирных кислот могут быть использованы при разработке функциональных масложировых продуктов.

Ключевые слова: купаж, растительное масло, термоокисление, газожидкостная хроматография, полиненасыщенные жирные кислоты.

**A. N. Nikitenko, S. A. Lamotkin, M. I. Lesnyeva,
A. V. Stribut', V. O. Martinchik, G. N. Il'ina**
Belarusian State Technological University

RESEARCH OF THE INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON THE OXIDATIVE STABILITY OF LOSS OF VEGETABLE OILS IN VARIOUS ENVIRONMENTS

The article presents studies of blends of vegetable oils with a balanced composition of fatty acids. The effect of the medium (nitrogen, oxygen) on the oxidation of blends at a temperature of 100°C was studied. It has been established that temperature effects on corn-flaxseed, corn-no-rye and sunflower-and-rye blends in an inert environment and with the access of oxygen to air practically do not affect the organoleptic characteristics and the ratio of ω -6 and ω -3 fatty acids. The slowing down of thermo-oxidation processes in blends of vegetable oils occurs when heated in an inert atmosphere of nitrogen. The duration of thermal effects on blends of vegetable oils with access of oxygen should not exceed 6 hours. Composed blends of vegetable oils with an optimized composition of polyunsaturated fatty acids can be used in the development of functional oil and fat products.

Key words: blend, vegetable oil, thermooxidation, gas-liquid chromatography, polyunsaturated fatty acids.

Введение. Растительные масла представляют собой сложные многокомпонентные системы, которые в зависимости от вида различаются составом жирных кислот, фосфолипидов, каротиноидов, природных антиоксидантов и других физиологически активных соединений [1]. Одним из способов повышения биологической ценности жирового продукта является оптимизация его жирно-кислотного состава по содержанию и соотношению полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК) [2].

Роль ПНЖК в жизнедеятельности организма определяется участием в качестве структурных элементов биологических мембран клеток в регулировании кровяного давления, обмена веществ, агрегации тромбоцитов. Также ПНЖК

влияют на обмен холестерина, стимулируя его окисление и выделение из организма; оказывают действие на стенки кровеносных сосудов; участвуют в обмене витаминов группы В; стимулируют защитные механизмы и устойчивость к инфекционным заболеваниям и другим повреждающим факторам. Особенно важной является роль ПНЖК в начале синтеза ряда высокоактивных соединений: простагландинов, тромбоксанов, лейкотриенов, липоксинов, протектинов [3–5].

Научно доказанным фактом считается отрицательное влияние избытка ПНЖК в рационе человека: жирные кислоты семейства арахидоновой кислоты (C_{20:4}, ω -6) подавляют синтез кислоты другого семейства – эйкоза-

пентаеновой ($C_{20:5}$, $\omega-3$). Кроме того, повышенное содержание жирных кислот увеличивает риск возникновения воспалительных процессов в сосудах, сердечно-сосудистых заболеваний, бронхиальной астмы, аллергических ринитов [6].

Согласно «Требованиям к потреблению пищевых веществ и энергии для различных групп населения Республики Беларусь», содержание ПНЖК в рационе должно составлять 5–10% от калорийности суточного рациона [7]. ГУ НИИ питания РАМН оптимальным считает соотношение в суточном рационе $\omega-6$: $\omega-3$ жирных кислот – 10 : 1. В случаях патологии липидного обмена рекомендуемое соотношение $\omega-6$: $\omega-3$ ПНЖК может быть (3–5) : 1 [8].

Анализ статуса и особенностей питания современного человека позволяет сделать вывод о соотношении $\omega-6$ к $\omega-3$ жирных кислот в рационе от 10 : 1 до 30 : 1. Таким образом, существует вероятность постоянного дефицита ПНЖК семейства $\omega-3$.

Результаты исследований жирно-кислотного состава природных масел на протяжении ряда лет указывают на отсутствие идеального масла, обеспечивающего поступление в организм человека необходимых жирных кислот в нужном количестве и правильном соотношении [9].

Одним из способов решения проблемы нехватки физиологических функциональных ингредиентов в питании человека является создание купажируемых растительных масел с требуемым соотношением $\omega-6$ и $\omega-3$ жирных кислот [9].

Исследования ряда авторов указывают на то, что наиболее распространенными для составления купажей являются подсолнечное, рапсовое, кукурузное масла, в которых отмечено высокое содержание $\omega-6$ кислот [9–11]. Несмотря на специфический вкус, широкое применение в качестве источника $\omega-3$ кислот получили льняное и рыжиковое масла [12, 13].

Поскольку на безопасность пищевых продуктов воздействует ряд технологических параметров (температура, состав среды и др.), целью данной работы было изучение влияния температурного воздействия на окисление купажей растительных масел со сбалансированным жирно-кислотным составом в условиях инертной среды и в присутствии кислорода воздуха.

Основная часть. В качестве базовых для составления купажей были использованы масла, произведенные в Республике Беларусь: подсолнечное (рафинированное дезодорированное высшего сорта), кукурузное (рафинированное дезодорированное). Также для создания купа-

жей применяли льняное (нерафинированное высшего сорта), рыжиковое (нерафинированное пищевое) масла с высоким содержанием α -линоленовой кислоты [9].

В растительных маслах и их купажах исследовали:

– жирно-кислотный состав методом газожидкостной хроматографии на приборе «Хроматэк Кристалл 5000», оснащенном ПИД-детектором, кварцевой капиллярной колонкой длиной 100 м, диаметром 0,25 мм, с нанесенной фазой – цианопропилфенилполисилоксан, газ-носитель – азот, объем вводимой пробы – 1 мкл по ГОСТ 30418 [14]; приготовление метиловых эфиров жирных кислот – по ГОСТ 31665 [15]. Начальная температура термостата колонок – 140°C в течение 4 мин, затем программированный подъем температуры со скоростью 3°C/мин до 180°C – изотермический режим на протяжении 40 мин. Далее программированный подъем температуры со скоростью 3°C/мин до 240°C – изотермический режим в течение 25 мин. Идентификацию компонентов выполняли с помощью эталонных смесей жирных кислот, по индексам удерживания на основе литературных данных. Количественное определение жирных кислот в исследуемых образцах проводили методом внутренней нормализации с использованием программного обеспечения Unichrome®;

– органолептические показатели: цвет (в проходящем и отраженном свете на белом фоне), вкус (при 40°C), запах (при температуре не ниже 50°C) комиссией в составе четырех обученных дегустаторов по 5-балльной шкале, основываясь на принципах, изложенных в СТБ ИСО 6564, ГОСТ Р 5496 и ГОСТ ISO 11037 [16–18];

– физико-химические показатели: кислотное число – титриметрическим методом по ГОСТ 31933 [19], перекисное число – по СТБ ГОСТ Р 51487 [20].

Для оценки влияния среды на процессы, протекающие при нагревании купажей масел, образцы подвергали активному аэрированию в стеклянных пробирках азотом и кислородом со скоростью 100 см³/мин. Исследование термоокисления купажей проводили при температуре 100°C в течение 8 ч. Пробы для испытаний отбирали каждые 2 ч. Такой температурный режим был выбран как наиболее характерный для большинства технологических процессов [1, 2, 9].

Основываясь на существующих рекомендациях [9, 21], перед составлением купажей выполнены исследования жирно-кислотного состава растительных масел. Результаты исследований состава жирных кислот приведены в табл. 1.

Таблица 1

Жирно-кислотный состав растительных масел и их купажей

Наименование жирной кислоты	Содержание жирных кислот, мас. %					
	кукурузное масло	льняное масло	рыжиковое масло	кукурузно-льняной купаж	кукурузно-рыжиковый купаж	подсолнечно-рыжиковый купаж
Гексадекановая (пальмитиновая) C _{16:0}	3,6	5,8	5,6	7,2	5,3	6,0
Октадекановая (стеариновая) C _{18:0}	1,4	2,6	3,3	1,7	2,0	3,0
Октадеценная (олеиновая) C _{18:1}	34,0	20,0	18,0	30,0	30,4	25,2
Октадекадиеновая (линолевая) C _{18:2}	52,0	22,0	24,0	51,0	49,0	55,0
Октадекатриеновая (линоленовая) C _{18:3α}	3,0	47,0	37,7	5,6	6,9	5,5
Докозеновая кислота (эруковая) C _{22:1}	–	–	2,1	0,1	0,3	0,2
Неидентифицированные соединения	6,0	2,6	9,3	4,4	6,1	4,8
Соотношение ω -6 : ω -3	17 : 1	1 : 2,1	1 : 1,5	9,1 : 1	7,1 : 1	10 : 1

Как видно из представленных данных (табл. 1), жирно-кислотный состав масел в основном обусловлен наличием пальмитиновой, стеариновой, олеиновой и линолевой кислот. Результаты газохроматографических исследований показали, что наибольшее количество линолевой кислоты содержится в кукурузном, а линоленовой – в льняном и рыжиковых маслах. Полученные результаты о составе растительных масел коррелируют с известными литературными сведениями [2]. Однако ни одно из изученных масел не соответствовало рекомендациям [8] по соотношению ω -6 к ω -3 жирных кислот.

Поэтому далее был выполнен расчет состава двухкомпонентных купажей масел. Для этого использовалась методика, учитывающая требуемое соотношение ω -6 к ω -3 ПНЖК, исходя из их исходного содержания в маслах [9].

Расчет состава купажей показал, что для достижения оптимального соотношения ПНЖК необходимо обеспечить следующее количество масел в купажах: кукурузное и льняное – 95 : 5, кукурузное и рыжиковое – 81,4 : 18,6, подсолнечное и рыжиковое – 86 : 14. Сравнение количественного содержания растительных масел в купажах с данными А. Н. Скорюкина и О. В. Табакаевой [12, 13] показало, что соотношения близки.

При составлении купажей смешивание растительных масел выполняли поэтапно, добавляя каждое из них при скорости вращения мешалки не менее 100 об/мин, температуре 35–40°C в течение 15 мин.

Результаты исследования состава жирных кислот триглицеридов купажей растительных масел приведены в табл. 1.

Как видно из данных, представленных в табл. 1, купажирование растительных масел позволило получить образцы с содержанием линолевой и линоленовой кислот на уровне (53 ± 3) мас. % и (6 ± 1) мас. % соответственно, а также обеспечить соотношение ω -6 и ω -3 жирных кислот, удовлетворяющее рекомендуемому (5–10) : 1 для питания людей [8].

Органолептическая оценка составленных купажей показала, что их цвет, вкус, запах соответствовали требованиям, предъявляемым к растительным маслам. Образцы масел были прозрачными, светло-желтого цвета. Результаты оценки запаха и вкуса купажей растительных масел отражены на рис. 1, 2.

Как видно из профилограмм (рис. 1, 2), травянистый аромат был характерен для подсолнечно-рыжикового купажа, в то время как при оценке вкуса данный дескриптор практически не проявлялся. Горький и травянистый вкус в слабой степени присутствовали в кукурузно-рыжиковом купаже. Термоокисление купажей при температуре 100°C в различных средах в течение 8 ч практически не повлияло на изменение органолептических показателей.

Также изменение качества купажей растительных масел после нагревания в среде азота и в присутствии кислорода воздуха оценивали по показателям кислотного и перекисного чисел (рис. 3, 4) и содержанию жирных кислот (табл. 2).

При нагревании купажей растительных масел в инертной среде наиболее интенсивно увеличение перекисного (рис. 3, а) и кислотного (рис. 3, б) чисел происходило в подсолнечно-

рыжиковом купаже (на 74 и 108% соответственно), но не превысило нормируемых значений ТР ТС 024/2011 [22].

В большей степени образование первичных продуктов окисления липидов купажей растительных масел наблюдалось при нагревании в среде, содержащей кислород (рис. 4). Самая вы-

сокая скорость роста перекисного числа была характерна для подсолнечно-рыжикового купажа, поэтому предельное установленное значение было превышено на 30%. Тогда как кислотное число интенсивнее возрастало в кукурузно-льняном купаже и за период исследования достигло нормативного значения (0,6 мг КОН/кг).

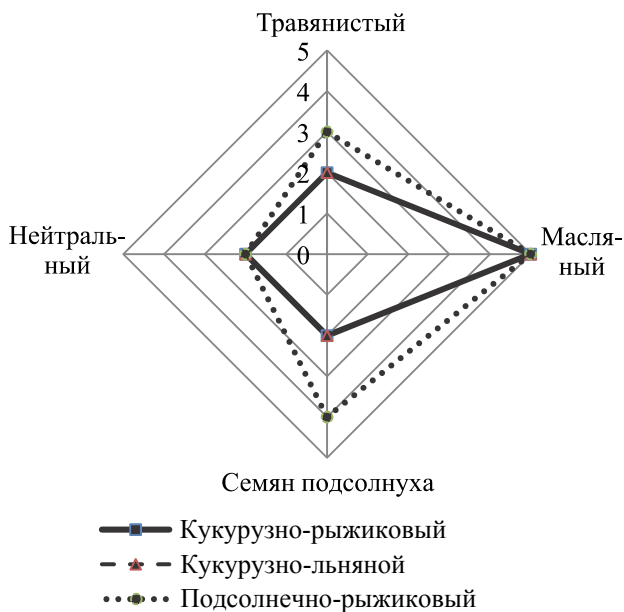


Рис. 1. Профилограмма органолептической оценки запаха купажей растительных масел

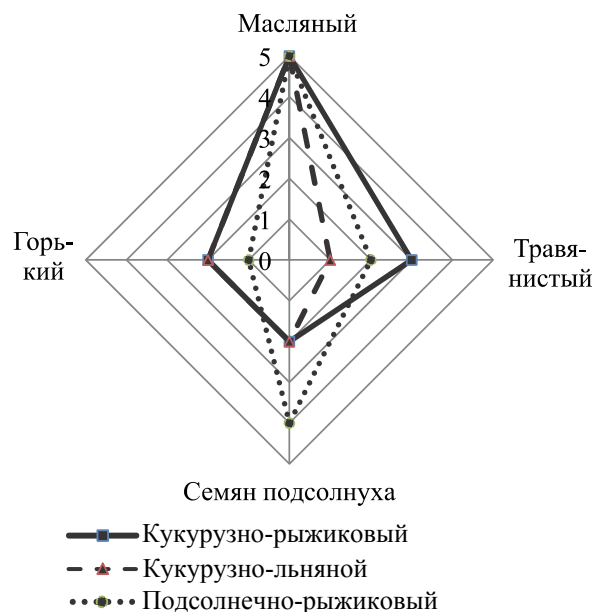
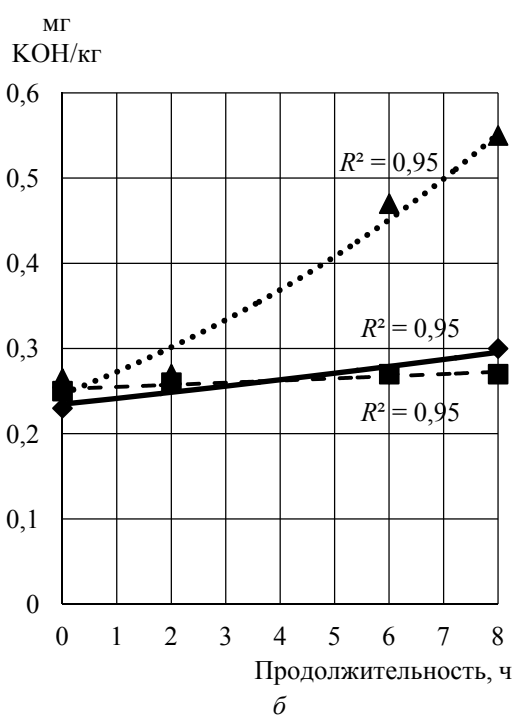
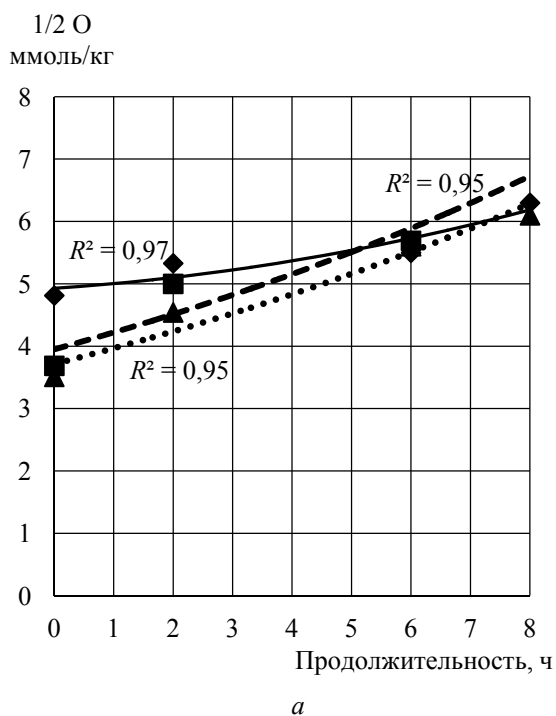


Рис. 2. Профилограмма органолептической оценки вкуса купажей растительных масел



◆ Кукурузно-льняной ■ Кукурузно-рыжиковый ▲ Подсолнечно-рыжиковый

Рис. 3. Изменение содержания перекисного (а) и кислотного (б) чисел при термическом окислении купажей растительных масел в инертной среде

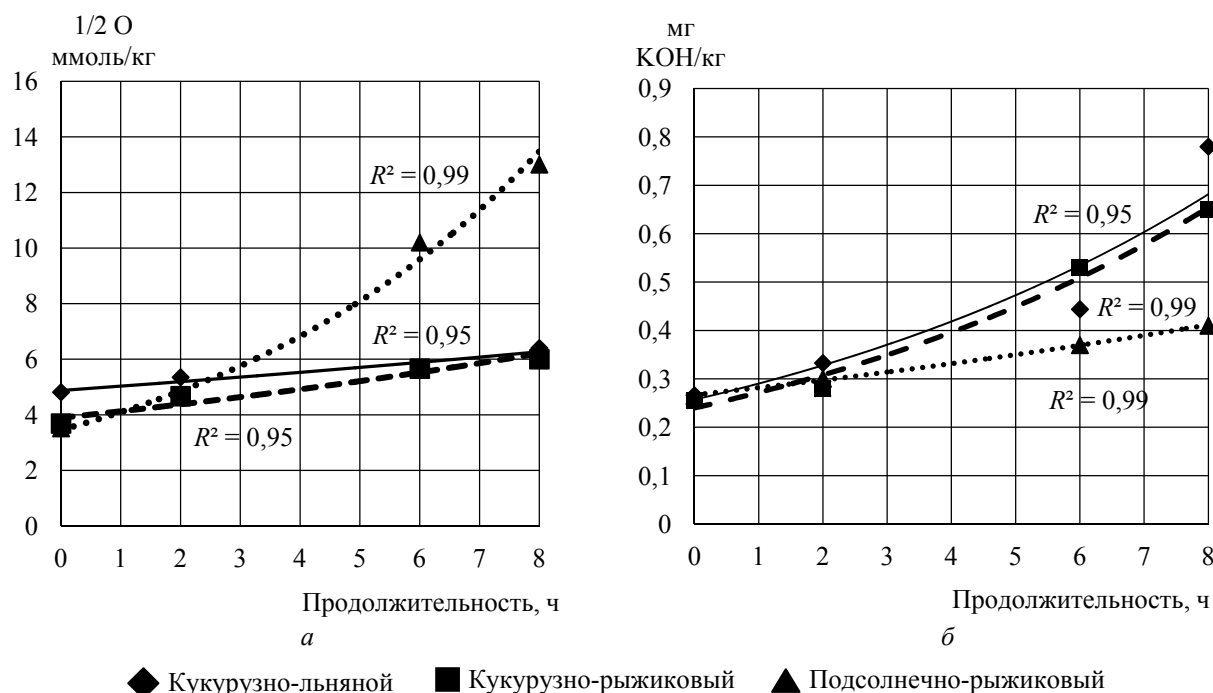


Рис. 4. Изменение содержания перекисного (а) и кислотного (б) чисел при термическом окислении купажей растительных масел в среде, содержащей кислород

Таблица 2

Жирно-кислотный состав купажей растительных масел после термического окисления (8 ч)

Наименование жирной кислоты	Содержание жирных кислот, мас. %		
	кукурузно-льняной купаж после обработки	кукурузно-рыжиковый купаж после обработки	подсолнечно-рыжиковый купаж после обработки
Гексадекановая (пальмитиновая) C _{16:0}	7,2	5,3	6,0
Октадекановая (стеариновая) C _{18:0}	1,7	2,0	3,0
Октадеценная (олеиновая) C _{18:1}	30,0	30,0	25,0
Октадекадиеновая (линолевая) C _{18:2}	50,0	48,0	55,0
Октадекатриеновая (линоленовая) C _{18:3α}	5,0	6,0	5,0
Докозеновая кислота (эруковая) C _{22:1}	0,1	0,3	0,2
Неидентифицированные соединения	6,0	8,4	5,8
Соотношение ω-6 : ω-3	10 : 1	8 : 1	10 : 1

Исследования состава жирных кислот (табл. 2) после термического окисления показали, что в течение 8 ч обработки в инертной среде и в присутствии кислорода воздуха существенных изменений содержания жирных кислот не было. Это указывает на тот факт, что окисление ненасыщенных жирных кислот в условиях эксперимента не произошло. Соотношение ω-6 и ω-3 ПНЖК осталось на рекомендуемом для сбалансированного питания уровне.

Закключение. Проведенные экспериментальные исследования позволили сделать следующие выводы. Нагрев в инертной среде азота приводит к замедлению процессов термоокисления купажей растительных масел. Продолжительность нагревания купажей при доступе кислорода не

должна превышать 6 ч, так как после этого периода времени наблюдается резкий подъем содержания первичных и вторичных продуктов окисления, а значения показателей перекисного и кислотного чисел превышают предельно допустимые. Нагревание в инертной среде и при доступе кислорода воздуха практически не влияет на соотношение ω-6 и ω-3 жирных кислот.

Кукурузно-льняной, кукурузно-рыжиковый и подсолнечно-рыжиковый купажи растительных масел перспективно использовать для производства сбалансированных по составу ПНЖК эмульсионных, жировых и молочных продуктов, смесей растительных масел, маргаринов, спредов, майонезов, соусов на основе растительных масел и др.

Литература

1. Пищевая химия / А. П. Нечаев [и др.]. СПб.: ГИОРД, 2001. 592 с.
2. О'Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение. СПб.: Профессия, 2007. 752 с.
3. Jequier E. Leptin signaling, adiposity, and energy balance // *Annals of the New York Academy of Sciences*. 2002. Vol. 967, no. 6. P. 379–388.
4. Fetterman J. W., Zdanowicz M. M. Therapeutic potential of n-3 polyunsaturated fatty acids in disease // *American Journal of Health-System Pharmacy*. 2009. Vol. 66, no. 13. P. 1169–1179.
5. Myhrstad M. C. W., Retterstol K., Telle-Hansen V. H. Effect of marine n-3 fatty acids on circulating inflammatory markers in healthy subjects and subjects with cardiovascular risk factors // *Inflammation Research*. 2011. Vol. 60, no. 4. P. 309–319.
6. Смолянский Б. Л., Лифляндский В. Г. Диетология. Новейший справочник для врачей. СПб.: Сова; М.: Изд-во «Эксмо», 2003. 816 с.
7. Об утверждении санитарных норм, правил и гигиенических нормативов «Требования к потреблению пищевых веществ и энергии для различных групп населения Республики Беларусь»: постановление М-ва здравоохранения Респ. Беларусь, 12.11.2012, № 180 // Нац. реестр правовых актов Респ. Беларусь. 2012. № 8/25580.
8. Нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Российской Федерации. Методические рекомендации. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. 36 с.
9. Жировые продукты для здорового питания. Современный взгляд / Л. Г. Ипатова [и др.]. М.: ДеЛи принт, 2009. 396 с.
10. Степычева Н. В., Фудько А. А. Купажированные растительные масла с оптимизированным жирно-кислотным составом // *Химия растительного сырья*. 2011. № 2. С. 27–33.
11. Нечаев А. П., Кочеткова А. А. Растительные масла функционального назначения // *Масло-жировая промышленность*. 2005. № 3. С. 20–21.
12. Скорюкин А. Н. Технология получения и применения купажированных жировых продуктов с оптимальным составом ПНЖК: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.18.06. М., 2004. 24 с.
13. Табакаева О. В., Каленик Т. К. Обогащенные растительные масла с оптимизированным жирнокислотным составом // *Масло-жировая промышленность*. 2007. № 2. С. 34–35.
14. Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава: ГОСТ 30418–96. Введ. 01.01.1998. Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1998. 5 с.
15. Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот: ГОСТ 31665–2012. Введ. 01.02.2015. Минск: Гос. комитет по стандартизации Респ. Беларусь, 2015. 12 с.
16. Органолептический анализ. Методология. Методы профильного анализа флейвора: СТБ ИСО 6564-2007. Введ. 01.07.2007. Минск: Гос. комитет по стандартизации Респ. Беларусь, 2007. 12 с.
17. Органолептический анализ. Методология. Обучение испытателей обнаружению и распознаванию запахов: ГОСТ ISO 5496–2014. Введ. 01.06.2017. Минск: Гос. комитет по стандартизации Респ. Беларусь, 2014. 20 с.
18. Органолептический анализ. Руководство по оценке цвета пищевых продуктов: ГОСТ ISO 11037–2013. Введ. 01.03.2016. Минск: Гос. комитет по стандартизации Респ. Беларусь, 2014. 20 с.
19. Масла растительные. Методы определения кислотного числа: ГОСТ 31933–2012. Введ. 01.02.2012. Минск: Гос. комитет по стандартизации Респ. Беларусь, 2012. 12 с.
20. Масла растительные и жиры животные. Метод определения перекисного числа: СТБ ГОСТ Р 51487–2001. Введ. 01.11.2002. Минск: Гос. комитет по стандартизации Респ. Беларусь, 2002. 12 с.
21. Бондаренко Ж. В., Эмелло Г. Г., Хованская О. И. Влияние термообработки на устойчивость к окислению и жирнокислотный состав смеси растительных масел // *Труды БГТУ*. 2016. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 162–166.
22. Технический регламент на масложировую продукцию: ТР ТС 024/2011. Введ. 01.07.2013. М.: Комиссия Таможенного союза, 2011. 28 с.

References

1. Nechaev A. P., Traubenberg S. E., Kochetkova A. A., Kolpakova V. V., Vitol I. S., Kobeleva I. B. *Pishchевaya khimiya* [Food chemistry]. St. Petersburg, GIORД Publ., 2001. 592 p.
2. O'Brayen R. *Zhiry i masla. Proizvodstvo, sostav i svoystva, primeneniye* [Fats and oils. Production, composition and properties, application]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2007. 752 p.

3. Jequier E. *Leptin signaling, adiposity, and energy balance. Annals of the New York Academy of Sciences*, 2002, vol. 967, no. 6, pp. 379–388.
4. Fetterman J. W., Zdanowicz M. M. Therapeutic potential of n-3 polyunsaturated fatty acids in disease. *American Journal of Health-System Pharmacy*, 2009, vol. 66, no. 13, pp. 1169–1179.
5. Myhrstad M. C. W., Retterstol K., Telle-Hansen V. H. Effect of marine n-3 fatty acids on circulating inflammatory markers in healthy subjects and subjects with cardiovascular risk factors. *Inflammation Research*, 2011, vol. 60, no. 4, pp. 309–319.
6. Smolyanskiy B. L., Lifyanskiy V. G. *Dietologiya. Noveyshiy spravochnik dlya vrachey* [Dietology. The newest reference for doctors]. St. Petersburg, Sova Publ.; Moscow, Eksmo Publ., 2003. 816 p.
7. On the Approval of Sanitary Norms, Regulations and Hygienic Norms „Requirements for the consumption of nutrients and energy for different groups of the population of the Republic of Belarus”. *Natsional'nyy reestr pravovykh aktov Respubliki Belarus'* [National register of legal acts of the Republic of Belarus], 2012, no. 8/25580.
8. *Normy fiziologicheskikh potrebnostey v energii i pishchevykh veshchestvakh dlya razlichnykh grupp naseleniya Rossiyskoy Federatsii. Metodicheskiye rekomendatsii* [Norms of physiological needs for energy and nutrients for various groups of the population of the Russian Federation. Guidelines]. Moscow, Federal'nyy tsentr gigieny i epidemiologii Rospotrebnadzora Publ., 2009. 36 p.
9. Ipatova L. G., Kochetkova A. A., Tutel'yan V. A., Nechaev A. P. *Zhirovyye produkty dlya zdorovogo pitaniya. Sovremennyy vzglyad* [Fat products for a healthy diet. Modern look]. Moscow, DeLi print Publ., 2009. 396 p.
10. Stepycheva N. V., Fud'ko A. A. Blended vegetable oils with an optimized fatty acid composition. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant materials], 2011, no. 2, pp. 27–33 (In Russian).
11. Nechaev A. P., Kochetkova A. A. Functional vegetable oils. *Maslozhirovaya promyshlennost'* [Fat-and-oil industry], 2005, no. 3, pp. 20–21 (In Russian).
12. Skoryukin A. N. *Tekhnologiya polucheniya i primeneniya kupazhirovannykh zhirovykh produktov s optimal'nyim sostavom PNZhK. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [The technology of production and application of blended fatty products with the optimal composition of PUFA. Abstract of thesis cand. of tech. sci.]. Moscow, 2004. 24 p.
13. Tabakaeva O. V., Kalenik T. K. Enriched vegetable oils with an optimized fatty acid composition. *Maslozhirovaya promyshlennost'* [Fat-and-oil industry], 2007, no. 2, pp. 34–35 (In Russian).
14. GOST 30418–96. Vegetable oils. Method for determination of fatty acid composition. Minsk, Mezhsudarstvennyy sovet po standartizatsii, metrologii i sertifikatsii Publ., 1998. 5 p. (In Russian).
15. GOST 31665–2012. Vegetable oils and animal fats. Preparation of fatty acid methyl esters. Minsk, Gosudarstvennyy komitet po standartizatsii Respubliki Belarus' Publ., 2015. 12 p. (In Russian).
16. STB ISO 6564–2007. Organoleptic analysis. Methodology. Flavor profile analysis methods. Minsk, Gosudarstvennyy komitet po standartizatsii Respubliki Belarus' Publ., 2007. 12 p. (In Russian).
17. GOST ISO 5496–2014. Organoleptic analysis. Methodology. Tester training in odor detection and recognition. Minsk, Gosudarstvennyy komitet po standartizatsii Respubliki Belarus' Publ., 2014. 20 p. (In Russian).
18. GOST ISO 11037–2013. Organoleptic analysis. Food color assessment guide. Minsk, Gosudarstvennyy komitet po standartizatsii Respubliki Belarus' Publ., 2014. 20 p. (In Russian).
19. GOST 31933–2012. Vegetable oils. Methods for determining the acid number. Minsk, Gosudarstvennyy komitet po standartizatsii Respubliki Belarus' Publ., 2012. 12 p. (In Russian).
20. STB GOST R 51487–2001. Vegetable oils and animal fats. Method for determining the peroxide value. Minsk, Gosudarstvennyy komitet po standartizatsii Respubliki Belarus' Publ., 2002. 12 p. (In Russian).
21. Bondarenko Zh. V., Emello G. G., Khovanskaya O. I. Effect of heat treatment on oxidation stability and fatty acid composition of vegetable oil mixture. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 162–166 (In Russian).
22. TR TS 024/2011. Technical regulations for oil and fat products. Moscow, Komissiya Tamozhenno-go soyuza Publ., 2011. 28 p. (In Russian).

Информация об авторах

Никитенко Анастасия Николаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dennast9@mail.ru

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

Леснева Марина Игоревна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: margesha@tut.by

Стрибуть Александр Викторович – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: brigantina666@mail.ru

Мартинчик Вероника Олеговна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: veronika_martinchik@mail.ru

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

Information about the authors

Nikitenko Anastasiya Nikolaevna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Physical and Chemical Methods for Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dennast9@mail.ru

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

Lesnyeva Marina Igorevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: margesha@tut.by

Stribut' Aleksandr Viktorovich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: brigantina666@mail.ru

Martinchik Veronika Olegovna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: veronika_martinchik@mail.ru

I'ina Galina Nikolaevna – PhD student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: jossby@rambler.ru

Поступила 05.11.2018

УДК 621.928; 532.517

В. С. Францкевич, А. М. Волк

Белорусский государственный технологический университет

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНИЧНОГО РАЗМЕРА РАЗДЕЛЕНИЯ
В ВОЗДУШНЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ КЛАССИФИКАТОРАХ**

Процессы разделения многофазных систем выступают составной частью многих технологических процессов в химической, пищевой, нефтехимической, микробиологической, энергетической и других отраслях промышленности. Характер движения частиц в сплошной среде является определяющим при сепарации, разделении фаз, тепломассопереносе и других процессах. Важным моментом для исследования движения частицы в потоке и особенно вблизи ограничивающей поверхности считается учет всех действующих на твердую частицу сил. Сравнительная оценка сил необходима и для исследования процесса фракционирования полидисперсного материала в воздушных динамических классификаторах. Анализ сил позволяет рассчитывать траекторию твердых частиц в газовых потоках.

В данной работе исследована гидродинамика закрученного газового потока в классификаторе, рассмотрены действующие на твердую сферическую частицу силы. Составлена математическая модель процесса сепарации полидисперсных материалов, позволяющая определять граничный размер разделения в динамических классификаторах с учетом изменения как их конструктивных, так и технологических параметров. Полученные результаты могут быть использованы при проектировании воздушных динамических классификаторов.

Ключевые слова: воздушные динамические классификаторы, фракционирование, закрученный поток, твердая частица, силы, математическая модель, траектория движения, граничный размер.

V. S. Frantskevich, A. M. Volk

Belarusian State Technological University

**DETERMINATION OF BOUNDARY DIVISION SIZE
IN AIR DYNAMIC CLASSIFIERS**

The processes of separation of multiphase systems are an integral part of many technological processes in the chemical, food, petrochemical, microbiological, energy and other industries. The nature of the movement of particles in a continuous medium is decisive in the separation, phase separation, heat and mass transfer, and other processes. The consideration of all forces acting on a solid particle is considered to be an important point for studying the motion of a particle in a flow, and especially near the limiting surface. Comparative evaluation of forces is also needed to study the process of fractionation of polydisperse material in air dynamic classifiers. Analysis of the forces makes it possible to calculate the trajectory of solid particles in gas flows.

In this paper, the hydrodynamics of a swirling gas flow in the classifier is investigated, and the forces acting on a solid spherical particle are considered. A mathematical model of the process of separation of polydisperse materials has been compiled, which makes it possible to determine the boundary size of separation in dynamic classifiers taking into account changes in both their design and technological parameters. The results obtained can be used in the design of air dynamic classifiers.

Key words: air dynamic classifiers, fractionation, swirling flow, solid particle, forces, mathematical model, motion path, boundary size.

Введение. Ежегодно во многих отраслях промышленности Республики Беларусь, в том числе и в химической, механической переработке подвергаются миллионы тонн сыпучих материалов. После их измельчения, как основной стадии переработки, в конечном продукте содержатся частицы, не всегда удовлетворяющие требованиям эффективного протекания последующих технологических процессов. Измельчение же частиц сверх требуемой степени приводит к резкому возрастанию затрат энергии. Поэтому практически во всех технологических линиях по производству полидисперсных материалов, преж-

де всего в системах измельчения, устанавливают специальные аппараты (классификаторы), назначение которых состоит в разделении исходного материала в простейшем случае на две фракции с преимущественным содержанием мелких и крупных частиц.

На кафедре машин и аппаратов химических и силикатных производств БГТУ постоянно ведутся работы в области совершенствования оборудования и процесса разделения полидисперсных материалов [1–3]. Несмотря на удовлетворительные результаты, с точки зрения эффективности процесса разделения существует

ряд нерешенных вопросов при исследовании воздушной классификации измельченного материала на фракции. Увеличение эффективности разделения приводит или к усложнению конструкции классификаторов, или к повышению удельных энергозатрат при эксплуатации. Однако чтобы быть конкурентоспособными на мировом рынке производственного оборудования, важно добиваться высокой эффективности работы классифицирующих установок без усложнения их конструкций. Поэтому следует концентрировать усилия, в первую очередь, на оптимизации непосредственно процесса классификации путем его математического моделирования.

Использование результатов математического моделирования, экспериментальных исследований и масштабного перехода на основе теории подобия совершенно необходимо при разработке новых технических решений. Для достижения уровня зарубежных фирм в изучении и изготовлении классифицирующих установок следует также использовать компьютерные приложения, позволяющие ускорить процесс разработки импортозамещающего оборудования, путем проведения теоретических исследований, которые довольно сложно реализовать на практике.

Существующие методики расчета в ряде случаев позволяют достаточно точно определить граничный размер разделения классификатора, однако не в состоянии учесть влияние изменения конструктивных и режимных параметров на эффективность процесса и вид кривой разделения. Для известных типов классификаторов показатели эффективности разделения принимаются на основании эксплуатационных данных. Для новых типов или новых условий работы такие данные могут быть получены только в результате специальных экспериментальных исследований [4].

До недавнего времени изучение поведения газожидкостных систем было ограничено экспериментальными методами, но в связи с быстрым ростом производительности компьютерных систем стало возможным анализировать и рассчитывать подобные процессы даже на персональных компьютерах. Поэтому целью работы было создание универсальной математической модели процесса классификации полидисперсных материалов, позволяющей определять граничный размер разделения в динамических классификаторах с учетом изменения как их конструктивных (соотношение геометрических размеров вращающейся корзины и корпуса, расстояние между лопатками), так и технологических параметров (частота вращения корзины, скорость воздушного потока, гранулометрический состав материала).

Процессы разделения многофазных систем – составная часть многих технологических процессов в химической, пищевой, нефтехимической, микробиологической, энергетической и других отраслях промышленности. Это отделение кристаллов солей от раствора, гранул полимеров от жидкой фазы, обезвоживание мелких фракций твердых материалов, улавливание жидких фракций в газожидкостных потоках, классификация материалов и т. д. Характер движения частиц в сплошной среде является определяющим при сепарации, разделении фаз, массообмене и других процессах [5–12]. При исследовании данных процессов необходим учет всех действующих на твердую частицу сил.

Основная часть. Объектом исследования является динамический воздушный классификатор (рис. 1), представляющий собой цилиндрический корпус, внутри которого установлен ротор с отбойными лопатками. При вращении ротора с определенной скоростью более крупные частицы не успевают попасть во внутреннюю его часть и отбиваются лопатками к стенке классификатора, т. е. отделяются от готового продукта. Вращающийся ротор также создает дополнительное вращение несущей среды, что позволяет увеличить центробежную силу, действующую на частицы материала.

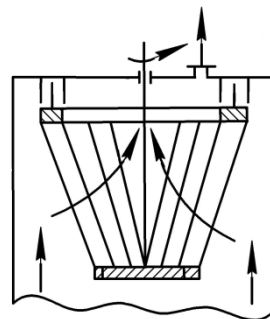


Рис. 1. Динамический воздушный классификатор

Движение частиц в закрученном потоке широко изучалось в циклонных процессах, вихревых массообменных аппаратах, вихревых и центробежных мельницах [13, 14]. Нами также ранее проводились теоретические исследования движения частиц в закрученном газовом потоке в сепарационном пространстве среднеходных мельниц, работающих в комплексе с воздушными классификаторами [15].

Как известно, при попадании частицы материала в закрученный газовый поток на нее воздействует комплекс внешних сил. Определяющими силами, влияющими на движение частиц в газовой среде, являются сила аэродинамического воздействия воздуха и сила тяжести (рис. 2).

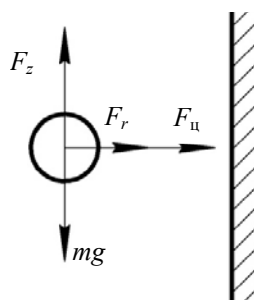


Рис. 2. Схема действующих на частицу сил

Принимаем, что частицы имеют сферическую форму. Скорость частицы обозначим через v , а скорость газового потока – через W . Гидродинамика установившегося движения закрученного газового потока внутри цилиндра описывается уравнениями Навье – Стокса и неразрывности в цилиндрической системе координат r, φ, z . Профиль осевой составляющей скорости считаем постоянным по длине цилиндра.

Движение закрученного газового потока носит сложный пространственный характер. Твердые частицы, попавшие в такой поток, увлекаются газом и начинают двигаться по спиралеобразным траекториям. Движение по таким траекториям обычно рассматривается в цилиндрической системе координат. Центр системы координат совместим с осью вращения ротора классификатора. Текущими координатами в данном случае будут r, φ, z . Полная скорость движения частиц при этом будет характеризоваться тремя составляющими: v_r, v_φ, v_z .

Тогда в проекциях на оси цилиндрической системы координат уравнения движения твердой частицы в закрученном потоке примут вид

$$\begin{cases} m_a \left(\frac{dv_r}{dt} - \frac{v_\varphi^2}{r} \right) = F_r, \\ m_a \left(\frac{dv_\varphi}{dt} + 2 \frac{v_\varphi v_r}{r} \right) = F_\varphi, \\ m_a \frac{dv_z}{dt} = -m_a g + F_z + F_A. \end{cases} \quad (1)$$

Осевая составляющая закрученного газового потока зависит от заданного расхода Q , м³/с:

$$W_z = \frac{4Q}{\pi D^2}. \quad (2)$$

Радиальная составляющая скорости газового потока зависит от высоты сепарационной камеры H и может быть рассчитана по формуле

$$W_r = \frac{Q}{2\pi r H}. \quad (3)$$

Касательная составляющая скорости в корзине зависит от ее угловой скорости вращения:

$$W_\varphi = \omega r = 2\pi n r. \quad (4)$$

Опишем силы, входящие в уравнение движения [3–10].

1. Сила воздействия внешних силовых полей – сила тяжести:

$$\bar{F}_g = m_a g = \rho_a V_a \bar{g}. \quad (5)$$

2. Силы, обусловленные неравномерным распределением давления по поверхности частицы при ее движении в сплошном потоке – сила Архимеда:

$$\bar{F}_A = \rho_r V_a \bar{g}. \quad (6)$$

3. Сила гидродинамического воздействия $\bar{F} = F_r \bar{e}_r + F_\varphi \bar{e}_\varphi + F_z \bar{e}_z$ потока, движущегося с некоторой скоростью относительно частицы, будет:

$$\bar{F} = \zeta \cdot \frac{1}{2} \rho_r |\bar{W} - \bar{v}| (\bar{W} - \bar{v}) \pi a^2. \quad (7)$$

Модуль разности скоростей воздушного потока и частицы (относительная скорость) можно представить в виде

$$|\bar{W}_i - \bar{v}| = \sqrt{(W_r - v_r)^2 + (W_\varphi - v_\varphi)^2 + (W_z - v_z)^2}. \quad (8)$$

Коэффициент сопротивления ζ зависит от режима движения частицы и определяется числом Рейнольдса:

$$\text{Re}_a = |\bar{W} - \bar{v}| \frac{2a}{\nu}. \quad (9)$$

Для нахождения коэффициента сопротивления применяется следующая зависимость [10], которую можно использовать в широком диапазоне изменения критерия Рейнольдса Re :

$$\zeta = \frac{24 \cdot (1 + 0,17 \text{Re}_a^{2/3})}{\text{Re}_a}. \quad (10)$$

Полученный анализ сил позволил рассчитать траекторию движения твердых частиц в газовых потоках. Программа расчета составлена в системе MathCad. При заданной частоте вращения ротора классификатора определялся размер частиц, попадающих внутрь вращающейся корзины, т. е. отделившихся в готовый продукт.

Апробация полученной математической модели проводилась на примере расчета граничного размера разделения в типовом воздушном динамическом классификаторе, выпускаемым отечественным производителем классифицирующей техники. Были приняты следующие геометрические параметры классификатора: диаметр корзины – 650 мм; высота корзины –

650 мм; диаметр корпуса классификатора – 1100 мм. Расход газа рассчитывался из условия пневматической транспортировки частиц кварцевого песка и полимерной крошки с максимальным размером 5 мм. Аналитически определялась необходимая частота вращения ротора классификатора для достижения граничных размеров продукта в пределах от 100 до 10 мкм. Полученные данные представлены в виде графической зависимости $n = f(a)$ (рис. 3). Сравнение расчетных значений показало, что расхождение экспериментальных данных, предоставленных заводом-изготовителем, с расчетными не превышает 10–15%.

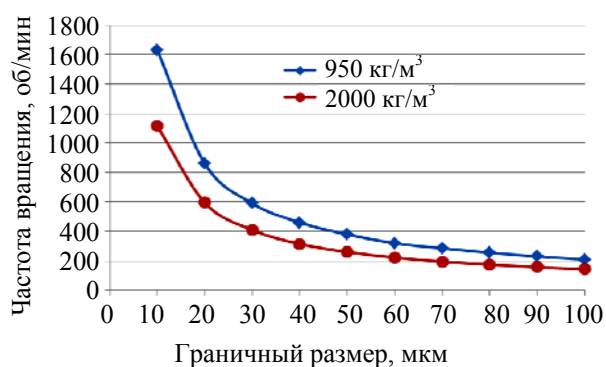


Рис. 3. Изменение граничного размера разделения от частоты вращения ротора

Заключение. Таким образом, разработана математическая модель процесса классификации полидисперсных материалов и составлена программа расчета, позволяющая определить необходимую частоту вращения ротора динамического воздушного классификатора для достижения требуемого граничного размера разделения, учитывающая важнейшие конструктивные и технологические параметры классифицирующего агрегата.

Обозначения. a – диаметр частицы, м; D – внутренний диаметр корпуса классификатора, м; \vec{e} – единичный вектор; F_A – сила Архимеда, Н; F_g – сила тяжести, Н; F_φ, F_r, F_z – составляющие силы аэродинамического воздействия, Н; g – ускорение свободного падения, м/с²; m_a – масса частицы, кг; Re – число Рейнольдса; v_φ, v_z, v_r – тангенциальная, осевая и радиальная составляющие скорости движущейся частицы соответственно, м/с; V_a – объем частицы, м³; W_φ, W_z, W_r – тангенциальная, осевая и радиальная составляющие скорости газового потока соответственно, м/с; \bar{W}_z – средняя скорость газа, жидкости, м/с; ζ – коэффициент сопротивления; ν – коэффициент кинематической вязкости, м²/с; ρ_r – плотность газового потока, кг/м³; ρ_a – плотность частицы, кг/м³; φ, r, z – оси цилиндрической системы координат.

Литература

1. Дорогокупец А. С., Вайтехович П. Е., Францкевич В. С. Влияние технологических параметров динамического классификатора на аэродинамику и эффективность классификации измельченного продукта в среднеходной мельнице // Вестник ПГУ. Сер. В, Промышленность. Прикладные науки. 2013. № 11. С. 44–51.
2. Францкевич В. С., Дорогокупец А. С. Исследование аэродинамики сепарационной зоны вертикальной валковой мельницы // Строительная наука и техника. 2009. № 4. С. 72–75.
3. Дорогокупец А. С., Францкевич В. С. Влияние технологических параметров динамического сепаратора среднеходной мельницы на энергозатраты // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 105–109.
4. Андреев А. А. Разделение угольной пыли в динамическом сепараторе с предвключенным направляющим аппаратом: дис. ... канд. техн. наук: 05.14.14. Иваново, 2006. 124 л.
5. Волк А. М., Терешко Е. В. Анализ сил, действующих на твердую частицу в сплошном потоке // Труды БГТУ. 2015. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 10–14.
6. Нигматуллин Р. И. Динамика многофазных сред: в 2 ч. М.: Наука, 1987. Ч. 1. 464 с.; Ч. 2. 360 с.
7. Кутепов А. М., Латкин А. С. Вихревые процессы для модификации дисперсных систем. М.: Наука, 1992. 250 с.
8. Гупта А., Лилли Д., Сайред Н. Закрученные потоки. М.: Мир, 1988. 588 с.
9. Щукин В. К., Халатов А. А. Теплообмен, массообмен и гидродинамика закрученных потоков в осесимметричных каналах. М.: Машиностроение, 1982. 199 с.
10. Медников Е. М. Турбулентный перенос и осаждение аэрозолей. М.: Наука, 1981. 176 с.
11. Бусройд Р. Течение газа со взвешенными частицами. М.: Мир, 1975. 378 с.
12. Пирумов А. Н. Аэродинамические основы инерционной сепарации. М.: Госстройиздат, 1961. 124 с.
13. Иванов О. Р., Зарудный Л. Б., Шорин С. Н. О движении мелких частиц в вертикальных циклонных реакторах // Теорет. основы хим. технологии. 1968. Т. 2, № 4. С. 605–608.
14. Вайтехович П. Е. Разработка и исследование вихревых массообменных аппаратов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 25.08.1982 / Белорус. технол. ин-т. Минск, 1982. 18 с.
15. Францкевич В. С. Моделирование движения частицы материала в кольцевом зазоре валковой среднеходной мельницы // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2004. № 4. С. 39–43.

References

1. Dorogokupets A. S., Vaytekhovich P. E., Frantskevich V. S. Influence of technological parameters of a dynamic classifier on aerodynamics and efficiency of classification of a crushed product in a medium-flow mill. *Vestnik PGU. Ser. B, Promyshlennost'. Prikladnyye nauki* [Bulletin of the PSU], series B, Industry. Applied Science, 2013, no. 11, pp. 44–51 (In Russian).
2. Frantskevich V. S., Dorogokupets A. S. Investigation of the aerodynamics of the separation zone of a vertical roller mill. *Stroitel'naya nauka i tekhnika* [Building Science and Engineering], 2009, no. 4, pp. 72–75 (In Russian).
3. Dorogokupets A. S., Frantskevich V. S. The influence of technological parameters of the dynamic separator of a bowl roller mill on energy costs. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 105–109 (In Russian).
4. Andreev A. A. *Razdeleniye ugol'noy pyli v dinamicheskom separatore s predvkluyuchennym napravlyayushchim apparatom. Dis. kand. tekhn. nauk* [Separation of coal dust in a dynamic separator with upstream guide vanes. Cand. Dis.]. Ivanovo, 2006. 124 p.
5. Volk A. M., Tereshko E. V. Analysis of the forces acting on a solid particle in a continuous flow. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 6: Physical-mathematical sciences and informatics, pp. 10–14 (In Russian).
6. Nigmatullin R. I. *Dinamika mnogofaznykh sred: v 2 ch.* [Dynamics of multiphase media: in 2 parts]. Moscow, Nauka Publ., 1987. Part 1, 464 p. Part 2, 360 p.
7. Kutepov A. M., Latkin A. S. *Vikhrevyye protsessy dlya modifikatsii dispersnykh system* [Vortex processes for the modification of disperse systems]. Moscow, Nauka Publ., 1992. 250 p.
8. Gupta A., Lilli D., Sayred N. *Zakruchennyye potoki* [Swirling flows]. Moscow, Mir Publ., 1988. 588 p.
9. Shchukin V. K., Khalatov A. A. *Teploobmen, massoobmen i gidrodinamika zakruchennykh potokov v osesimmetrichnykh kanalakh* [Heat transfer, mass transfer and hydrodynamics in swirling currents in axisymmetric channels]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 1982. 199 p.
10. Mednikov E. M. *Turbulentnyy perenos i osazhdeniye aerorozley* [Turbulent transport and deposition of aerosols]. Moscow, Nauka Publ., 1981. 176 p.
11. Busroyd R. *Techeniye gaza so vzveshennymi chastitsami* [Gas flow with suspended particles]. Moscow, Mir Publ., 1975. 378 p.
12. Pirumov A. N. *Aerodinamicheskiye osnovy inertsiionnoy separatsii* [Aerodynamic bases of inertial separation]. Moscow, Gosstroyizdat Publ., 1961. 124 p.
13. Ivanov O. R., Zarudnyy L. B., Shorin S. N. On the motion of small particles in vertical cyclone reactors. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical foundations of chemical technology], 1968, vol. 2, no. 4, pp. 605–608 (In Russian).
14. Vaytekhovich P. E. *Razrabotka i issledovaniye vikhrevykh massoobmennyykh apparatov. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Development and research of vortex mass transfer apparatus. Abstract of thesis cand. of tech. sci.]. Minsk, 1982. 18 p.
15. Frantskevich V. S. Simulation of the movement of a particle of material in the annular gap of a roll medium-speed mill. *Vesti Natsiyanal'nay akademii navuk Belarusi. Ser. fiz.-tekhn. navuk* [Bulletin of the National Academy of Sciences of Belarus], Series of physical and technical sciences, 2004, no. 4, pp. 39–43 (In Russian).

Информация об авторах

Францкевич Виталий Станиславович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: fvs2@tut.by

Волк Анатолий Матвеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры высшей математики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: volk@belstu.by

Information about the authors

Frantskevich Vitali Stanislavovich – PhD (Engineering), Associate 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: fvs2@tut.by

Volk Anatoliy Matveevich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Higher Mathematics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: volk@belstu.by

Поступила 08.11.2018

УДК 676.054.6

М. Г. Михалева¹, Д. Н. Втюрина¹, С. Ю. Сарвадий¹, С. Н. Никольский¹, С. В. Стовбун¹,
Н. В. Жолнерович², Н. А. Герман², И. В. Николайчик²

¹Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук

²Белорусский государственный технологический университет

АНАЛИЗ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРЯМЫМ И КОСВЕННЫМ МЕТОДАМИ

В настоящей работе выполнен анализ результатов испытаний по показателю «шероховатость» волокнистых полуфабрикатов и бумаги, предназначенной для выпуска массовых видов продукции (упаковочные материалы, полиграфические издания). Данный показатель измеряли прямым (атомно-силовая микроскопия) и косвенным методами (метод Бендсена).

Показано, что применение атомно-силовой микроскопии обеспечивает объективную оценку топографии поверхности целлюлозно-бумажной продукции различного назначения и не имеет ограничений по сравнению со стандартизованными косвенными методами определения шероховатости.

Ключевые слова: шероховатость, атомно-силовая микроскопия, волокнистые полуфабрикаты, бумага для полиграфии, упаковочные виды бумаги.

M. G. Mikhaleva¹, D. N. Vtyurina¹, S. Yu. Sarvadiy¹, S. N. Nikol'skiy¹, S. V. Stovbun¹,
N. V. Zholnerovich², N. A. German², I. V. Nikolaychik²

¹N. N. Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences

²Belarusian State Technological University

ANALYSIS OF SURFACE ROUGHNESS OF PULP AND PAPER MATERIALS BY DIRECT AND INDIRECT METHODS

In this paper, the results of tests on the roughness index of fibrous semi-finished products and paper intended for the production of mass types of products (packaging materials, printing publications) performed by direct (atomic force microscopy). This indicator was measured by direct (atomic force microscopy) and indirect methods (Bendsen method).

It is shown that the use of atomic force microscopy provides an objective assessment of the surface topography of pulp and paper products for various purposes and has no limitations compared to standardized indirect methods for determining the roughness index.

Key words: roughness, atomic force microscopy, fibrous semi-finished products, printing paper, packaging paper.

Введение. Параметр «шероховатость» является одним из фундаментальных свойств поверхности твердых материалов. Он определяет прочность, износостойкость, химическую стойкость, цветопередачу, внешний вид и другие характеристики поверхности материалов [1].

В настоящее время для оценки качества поверхности бумаги и картона во всем мире используются косвенные методы, основанные на измерении расхода воздуха между измерительным элементом прибора и поверхностью анализируемого материала. Согласно ГОСТ 30115–95 (ИСО 8791-1-86), шероховатость – это неровность поверхности, которая определяется по расходу воздуха [2]. Представленное определение явно не соответствует понятию «шероховатость», которое определяется как совокупность неровностей с относительно малыми шагами, образующих микрорельеф поверхности. Шероховатость поверхности характеризуется ее профилем, который представляет собой ломаную линию пересечения поверхности плоско-

стью, перпендикулярной направлению неровностей [3].

Ранее было показано, что косвенные методы испытаний шероховатости дают усредненную (брутто) характеристику состояния поверхности анализируемого материала. Следовательно, очень высока вероятность получения идентичных результатов при различных реальных состояниях поверхности тестируемого материала [4, 5].

В представленном исследовании проведен сравнительный анализ шероховатости прямым и косвенным методами широкого спектра целлюлозно-бумажной продукции – от волокнистых полуфабрикатов до мелованных видов бумаги высокого качества. Показаны преимущества атомно-силовой микроскопии (АСМ) при оценке качества целлюлозно-бумажной продукции.

Основная часть. В работе использовали следующие виды целлюлозно-бумажной продукции:

– товарная целлюлоза (сульфитная еловая полубеленая целлюлоза ПБ-1, ОАО «Сясьский ЦБК»); сульфатная беленая целлюлоза из хвойной

древесины ХБ-2 и из смеси лиственных пород древесины ЛС-0, ОАО «Архангельский ЦБК»);

– бумага для гофрирования из нейтральной сульфитной полуцеллюлозы Б-0-112 (группа предприятий «ПЦБК», ГОСТ 53206–2008);

– бумага для гофрирования из 100%-ной макулатуры Б-125 (АО «Ярославская бумага»);

– бумага мешочная М-70А (ОАО «Марийский ЦБК», ГОСТ 2228–81);

– бумага-основа и бумага мелованная литого мелования (СССР, НПО «СОЮЗ»);

– бумага мелованная литого мелования SUNIKOTE 180 G (INDUSPAR, Франция);

– неглазированная односторонняя бумага «ЛЮКСОАРТ» с тиснением «лен», «мешок», «яичная скорлупа» (Санталаhti, Финляндия).

Определение шероховатости по методу Бендсена. Прибор типа SE 164 Bendtsen (L&W, Швеция) применяется для измерения значений шероховатости образцов в диапазоне от 50 до 5000 мл/мин. Измерение шероховатости по Бендсену выполняли на кафедре химической переработки древесины БГТУ.

Перед проведением испытаний все образцы целлюлозно-бумажной продукции кондиционировали в течение 2 ч при относительной влажности воздуха (50 ± 2)% и температуре (23 ± 1)°C [6].

Для проведения измерения испытуемый образец помещали между плоской стеклянной пластиной и измерительной головкой (под действием веса головки образец подвергается воздействию стандартного контактного давления (98 кПа)). Устанавливали значение давления воздуха, используемого для проведения измерений (1,47 кПа), и регистрировали давление в измерительной головке и расход воздуха. Расход воздуха, используемого при проведении измерений, регистрируется в приборе с помощью прецизионного измерительного прибора.

Шероховатость исследуемых образцов измеряли в компенсированном режиме.

Определение шероховатости методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Все измерения выполняли на микроскопе Solver HV (ООО «НТ-МДТ», Россия), работающем в полуконтактном режиме, при комнатной температуре и атмосферном давлении [7]. Кондиционирование образцов бумаги и целлюлозы не проводили. Образец бумаги помещали на поверхность стандартной кремниевой пластины, используемой в микроэлектронной промышленности. Далее подготовленный образец устанавливали в атомно-силовой микроскоп.

Измерения рельефа поверхности образца выполняли в области значений размеров поля зрения от 10 000 до 4 мкм². В работе использовали стандартные кантилеверы производства ООО «НТ-МДТ» (Россия). Собственные частоты

кантилеверов находились в диапазоне 110–180 кГц, радиус закругления зонда равен 10 нм. Атомно-силовой микроскоп обеспечивает прямое изображение рельефа поверхности в масштабе 3D. Обработка полученных результатов с применением специального встроенного программного обеспечения позволяет рассчитать параметр Ra в полном соответствии с требованиями ГОСТ 2789–73 (ИСО Р 468) [3].

На топографических изображениях, полученных в режиме постоянной амплитуды, высота профиля передается цветом: чем выше находится деталь рельефа, тем она светлее (рис. 1).

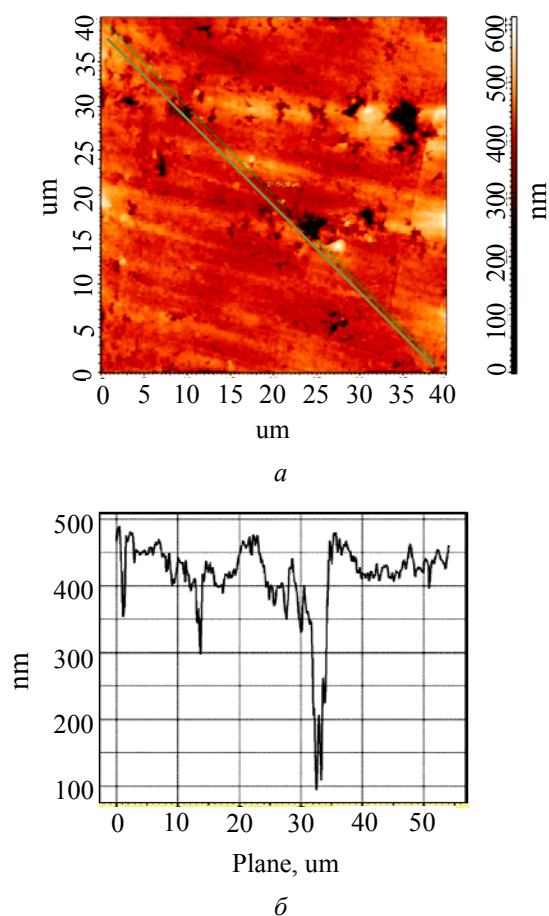


Рис. 1. Пример топографического изображения поверхности мелованной бумаги литого мелования (СССР, НПО «СОЮЗ»): а – топографическое изображение с выделенной линией; б – профиль выделенной линии поверхности

За результат принимали среднее значение шероховатости (Ra [3]) по трем измерениям в произвольно выбранных точках образца.

Результаты испытаний, полученные в настоящей работе, показывают, что имеется определенный интервал шероховатости, в котором существует взаимно однозначное соответствие между значениями искомого параметра, определенными как косвенным, так и прямым методами (рис. 2).

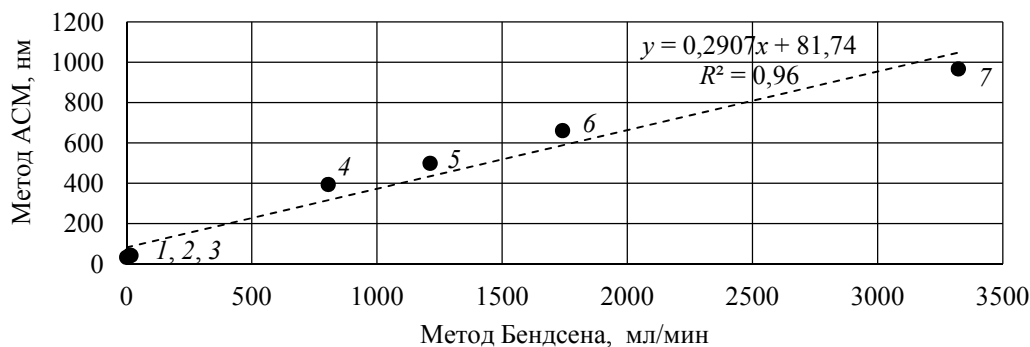


Рис. 2. Результаты испытаний целлюлозно-бумажной продукции по показателю «шероховатость» стандартным методом Бендсена и методом атомно-силовой микроскопии:

- 1 – бумага мелованная литого мелования SUNIKOTE 180 G;
- 2, 3 – бумага мелованная литого мелования (НПО «СОЮЗ»; 155 и 225 г/м²);
- 4 – бумага-основа для производства мелованной бумаги (НПО «СОЮЗ», 200 г/м²);
- 5 – бумага мешочная (ОАО «Марийский ЦБК»); 6 – бумага для гофрирования Б-0-112 (группа предприятий «ПЦБК»); 7 – бумага для гофрирования Б-125 (АО «Ярославская бумага»)

Установленное соответствие удовлетворительно аппроксимируется линейной функцией с коэффициентом корреляции 0,96.

Свободный член уравнения не равен нулю и имеет положительное значение. Это свидетельствует о том, что при шероховатости по методу Бендсена, равной нулю, реальное значение параметра будет низким, но никогда не равным нулю. Так, при испытаниях косвенным методом мелованных видов бумаги, полученных технологией литого мелования, были получены величины шероховатости в интервале 0–17 мл/мин. Они значительно ниже допустимой величины в методе Бендсена (см. выше). Реальные величины шероховатости поверхности мелованной бумаги, измеренные прямым методом, составили 33–43 нм.

В процессе проведения испытаний были зафиксированы два важных обстоятельства.

Во-первых, испытания образцов бумаги с тиснением методом Бендсена выявили исклю-

чительно широкий интервал значений шероховатости – от 630 до 5400 мл/мин. Очевидно, что операция тиснения одной и той же основы не может привести к столь значительным изменениям искомого параметра. Так, величины шероховатости, полученные прямым методом, практически не отличались и находились в диапазоне (250 ± 50) нм. Установленное несоответствие объясняется тем, что при наличии тиснения фиксируется расход воздуха, обусловленный не микрорельефом поверхности (шероховатость), а параметром «волнистость» [1].

Во-вторых, испытания товарных волокнистых полуфабрикатов показали, что независимо от породы древесины, способа делигнификации и применения отбелики шероховатость образцов, измеренная методом Бендсена, оказалась одинаковой и составила 6000 мл/мин. Абсолютное отклонение в параллельных экспериментах было равно нулю.

Результаты измерений плотности листов товарной целлюлозы

Изготовитель	Марка целлюлозы, порода древесины. Способ варки	Характеристика товарной целлюлозы (папка)		Нормативная документация на продукцию
		показатель	значение показателя	
ОАО «Архангельский ЦБК»	ЛС-0, смесь лиственных пород древесины. Сульфатный	1. Масса целлюлозы площадью 1 м ² , г	650	ГОСТ 28172–89
		2. Толщина, мм	1,10	
		3. Плотность, г/см ³	0,59	
	ХБ-2, из хвойной древесины. Сульфатный	1. Масса целлюлозы площадью 1 м ² , г	640	ГОСТ 9571–89
		2. Толщина, мм	1,10	
		3. Плотность, г/см ³	0,58	
ОАО «Сясьский ЦБК»	ПБ, ель ≈ 100% (по данным СЦБК). Сульфитный	1. Масса целлюлозы площадью 1 м ² , г	509	ТУ 5411-016-43508418-2004
		2. Толщина, мм	1,00	
		3. Плотность, г/см ³	0,51	

Имеющиеся результаты не соответствуют ранее полученным данным по шероховатости поверхности листов товарной целлюлозы [4]. Было установлено, что имеется близкая к линейной положительная корреляция между шероховатостью поверхности листов товарной целлюлозы и весовым коэффициентом, характеризующим грубость волокон растительной ткани [4]. Полное совпадение значений шероховатости для различных марок товарной целлюлозы, измеренной методом Бендсена, обусловлено объемной плотностью листов.

Результаты, представленные в таблице, показывают, что объемная плотность листов находится в достаточно узком диапазоне от 0,51 до 0,59 г/см³. При условии, что плотность целлюлозы как природного полимера составляет 1,56 г/см³, несложно рассчитать, что степень заполнения исследуемых образцов веществом будет 0,32–0,38, т. е. практически от 60 до 70% материала занимает воздушное пространство.

Таким образом, в процессе измерения шероховатости поток воздуха в аппарате Бендсена проходит не между измерительной головкой и поверхностью образца, а направляется сквозь материал по пути наименьшего сопротивления.

Заключение. Проведенные исследования показали универсальность атомно-силовой микроскопии как прямого метода анализа шероховатости широкого спектра целлюлозно-бумажной продукции. Экспериментально установлено, что по сравнению с косвенным методом испытаний по расходу воздуха (метод Бендсена) атомно-силовая микроскопия отражает реальное состояние микрорельефа волокнистых полуфабрикатов и бумаги. Метод прямого анализа не имеет ограничений, которые свойственны косвенным методам испытаний. Анализ шероховатости поверхности прямым методом применим к любым видам бумажно-картонной продукции независимо от плотности образца, наличия тиснения, мягкости и воздухопроницаемости материала.

Литература

1. Справочник технолога-машиностроителя. В 2 т. Т. 1 / под ред. А. Г. Косиловой, Р. К. Мещерякова. М.: Машиностроение, 1986. 656 с.
2. Бумага и картон. Определение шероховатости/гладкости (методы с применением пропускания воздуха). Общие требования: ГОСТ 30115–95 (ИСО 8791-1-86). Введ. 01.01.2000. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999. 7 с.
3. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики: ГОСТ 2789–73 (рекомендация ИСО Р 486). Введ. 01.01.1975. М.: Стандартиформ, 2006. 7 с.
4. Изучение топографии материалов на целлюлозной основе методом атомно-силовой микроскопии / А. А. Кирсанкин [и др.] // Лесной вестник/Forestry Bulletin. 2018. Т. 22, № 1. С. 88–93. DOI: 10.18698/2542-1468-2018-1-88-93.
5. Атомно-силовая микроскопия – современный метод определения шероховатости целлюлозно-бумажной продукции / М. Г. Михалева [и др.] // Материалы Международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со Дня рождения профессора В. М. Резникова «Химия и химическая технология переработки растительного сырья», Минск, 10–12 окт. 2018 г., Минск, 2018. С. 126–130.
6. Полуфабрикаты волокнистые. Бумага и картон. Метод кондиционирования образцов: ГОСТ 13523–78. Введ. 30.09.1978. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1978. 3 с.
7. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Н. Новгород: ИФМ РАН, 2004. 110 с.

References

1. Kosilova A. G., Meshcheryakova R. K. *Spravochnik tekhnologa-mashinostroitel'ya. V 2 tomakh. Tom 1* [Reference technologist-mechanical engineer. In 2 vol. Vol. 1]. Moscow, Mashinostroeniye Publ., 1986. 656 p.
2. GOST 30115–95 (ISO 8791-1-86). Paper and cardboard. Determination of roughness/smoothness (methods using air transmission). General requirements. Moscow, IPK Izdatel'stvo standartov Publ., 1999. 7 p. (In Russian).
3. GOST 2789–73 (recommendation ISO R 486). Surface roughness. Parameters and characteristics. Moscow, Standartinform Publ., 2006. 7 p. (In Russian).
4. Kirsankin A. A., Mikhaleva M. G., Politenkova G. G., Nikol'skiy S. N., Stovbun S. V. Study of the topography of materials on cellulose basis by atomic force microscopy. *Forestry Bulletin*, 2018, vol. 22, no. 1, pp. 88–93. DOI: 10.18698/2542-1468-2018-1-88-93.
5. Mikhaleva M. G., Vtyurina D. N., Nikol'skiy S. N., Stovbun S. V., Zholnerovich N. V., German N. A., Nikolaychik I. V. [Atomic force microscopy – a modern method for determining the roughness of pulp and paper products]. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii, posvyashchennoy 100-letiyu so Dnya rozhdeniya professora V. M. Reznikova (Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya pererabotki rastitel'nogo syr'ya)* [Materials of the International Scientific and Technical Conference dedicated to the 100th anniversary of Professor V. M. Reznikov (Chemistry and Chemical Technology of Processing Plant Raw Materials)]. Minsk, 2018, pp. 126–130 (In Russian).

6. GOST 13523–78. Fibrous semi-finished products, paper and cardboard. Method of conditioning samples. Moscow, IPK Izdatel'stvo standartov Publ., 1978. 3 p. (In Russian).

7. Mironov V. L. *Osnovy skaniruyushchey zondovoy mikroskopii* [Fundamentals of scanning probe microscopy]. Nizhny Novgorod, IFM RAN Publ., 2004. 110 p.

Информация об авторах

Михалева Мария Геннадьевна – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории химической физики биосистем. Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук (119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4, Российская Федерация). E-mail: wawe@bk.ru

Втюрина Дарья Николаевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химической физики биосистем. Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук (119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4, Российская Федерация). E-mail: vtyurinad@gmail.com

Сарвадий Сергей Юрьевич – научный сотрудник лаборатории химической физики биосистем. Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук (119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4, Российская Федерация). E-mail: sarvadiy15@mail.ru

Никольский Сергей Николаевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химической физики биосистем. Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук (119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4, Российская Федерация). E-mail: nikolskij56@mail.ru

Стывбун Сергей Витальевич – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией химической физики биосистем. Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук (119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4, Российская Федерация). E-mail: s.stovbun@yandex.ru

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

Герман Наталия Александровна – кандидат технических наук, ассистент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: natalka_wow@mail.ru

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

Information about the authors

Mikhaleva Mariya Gennad'yevna – PhD (Physics and Mathematics), researcher, the Laboratory of Chemical Physics of Biosystems. N. N. Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences (4, Kosygina str., 119991, Moscow, Russian Federation). E-mail: wawe@bk.ru

Vtyurina Dar'ya Nikolaevna – PhD (Chemistry), Senior Researcher, the Laboratory of Chemical Physics of Biosystems. N. N. Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences (4, Kosygina str., 119991, Moscow, Russian Federation). E-mail: vtyurinad@gmail.com

Sarvadiy Sergey Yur'yevich – researcher, the Laboratory of Chemical Physics of Biosystems. N. N. Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences (4, Kosygina str., 119991, Moscow, Russian Federation). E-mail: sarvadiy15@mail.ru

Nikol'skiy Sergey Nikolaevich – PhD (Chemistry), Senior Researcher, the Laboratory of Chemical Physics of Biosystems. N. N. Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences (4, Kosygina str., 119991, Moscow, Russian Federation). E-mail: nikolskij56@mail.ru

Stovbun Sergey Vital'yevich – DSc (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory of Chemical Physics of Biosystems. N. N. Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences (4, Kosygina str., 119991, Moscow, Russian Federation). E-mail: s.stovbun@yandex.ru

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

German Nataliya Aleksandrovna – PhD (Engineering), assistant lecturer, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: natalka_wow@mail.ru

Nikolaychik Irina Vladimirovna – PhD (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

Поступила 18.09.2018

УДК 665.775.4

Ю. А. Степанович, Б. Ж. Хаппи Вако, А. О. Шрубок
Белорусский государственный технологический университет

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПОЛИМЕРОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ОКИСЛЕННЫХ БИТУМОВ

В статье приведены данные по исследованию основных эксплуатационных характеристик и структурно-группового состава окисленных битумов, полученных окислением нефтяного гудрона в присутствии низкомолекулярного полиэтилена – отхода производства полиэтилена высокого давления. Показано, что введение 2 мас. % добавки не оказывает значительного влияния на скорость процесса окисления и качественные характеристики окисленных битумов, а увеличение концентрации добавки в нефтяном гудроне до 7 мас. % приводит к значительному возрастанию температуры размягчения и термической чувствительности битумов. На основе анализа ИК-спектров окисленных битумов изучено изменение структурных групп в окисленных продуктах в процессе окисления нефтяного гудрона в присутствии добавки низкомолекулярного полиэтилена.

Ключевые слова: нефтяной гудрон, отходы производства, низкомолекулярный полиэтилен, окисление, окисленный битум, эксплуатационные характеристики, структурно-групповой состав.

Yu. A. Stepanovich, B. J. Happi Wako, A. O. Shrubok
Belarusian State Technological University

THE USE POLYMER WASTE IN PRODUCTION OF OXIDIZED BITUMEN

The article presents data on the study of operational characteristics and the structural-group composition of oxidized bitumen obtained by tar oxidation with additives of low molecular weight polyethylene – waste production of high pressure polyethylene. It is shown that the introduction of 2 wt. % additives do not significantly affect the rate of the oxidation process and the qualitative characteristics of oxidized bitumen. Increasing the concentration of the additive in the tar to 7 wt. % leads to a significant increase in the softening temperature and temperature sensitivity of the bitumen. Based on the analysis of IR-spectra of oxidized bitumen, change the structural groups in the oxidized products in the tar oxidation with additives of low molecular weight polyethylene was studied.

Key words: tar, modifier, waste production, low molecular weight polyethylene, oxidation, oxidized bitumen, operational characteristics, structural-group composition.

Введение. Для дорожного и кровельного строительства получили распространение битумно-полимерные материалы, обладающие улучшенными эксплуатационными характеристиками. Наиболее распространенными полимерами для получения таких материалов являются сополимеры типа стирол-бутадиен-стирол и этилен-винилацетат, атактический полипропилен [1]. К основным проблемам, возникающим при получении битумно-полимерных композиционных материалов, можно отнести сложность смешения и совместимости полимера с битумом, получения равномерной пространственной сетки полимера в битуме, ограниченность применения полимерно-битумных материалов в условиях переменного климата и значительное удорожание получаемых материалов по сравнению с традиционным вяжущим.

При этом перед целым рядом предприятий органического и нефтехимического синтеза стоит проблема утилизации и вторичного использования побочных продуктов и отходов производства полимеров. Одним из таких побочных продуктов производства полиэтилена высокого давления является низкомолекулярный полиэтилен,

который отделяется при сепарации возвратного газа (этилена) и представляет собой мазе- или воскоподобный продукт от белого до серовато-желтого цвета без посторонних включений. Температура каплепадения низкомолекулярного полиэтилена составляет 40–120°C [2].

Согласно [3], введение добавки низкомолекулярного полиэтилена в дорожные битумы способствует улучшению их физико-химических характеристик: повышается температура размягчения и снижается температура хрупкости модифицированного битума, за счет чего улучшаются показатели тепло- и трещиностойкости.

Использование добавки низкомолекулярного полимера к уже готовым битумам не решает задачу равномерного распределения полимера в его объеме. Устранить данную проблему возможно за счет введения добавок низкомолекулярного полиэтилена непосредственно в нефтяной гудрон для последующего окисления в битумы. В этом случае олигомеры равномерно распределяются в дисперсионной среде сырья, изменяют состав и физико-химические свойства гудрона и значительно влияют на свойства получаемого окисленного битума. В работе [4] по-

казана возможность улучшения пластичных и низкотемпературных свойств кровельных битумов, полученных окислением гудрона с добавкой низкомолекулярного полиэтилена.

Таким образом, отходы производства полиэтилена высокого давления низкой плотности являются перспективной добавкой для улучшения физико-химических и эксплуатационных свойств окисленных битумов.

Цель данной работы состояла в изучении влияния добавки отхода производства полиэтилена – низкомолекулярного полиэтилена на процесс окисления нефтяного гудрона и качественные характеристики получаемого окисленного битума.

Основная часть. В качестве исходного нефтяного сырья для получения окисленного битума использовали гудрон производства ОАО «Нафтан» (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика сырья

Показатель	Значение
Пенетрация при 25°C, ×0,1 мм	Более 250
Температура размягчения по методу кольца и шара, °C	17
Динамическая вязкость при 60°C, Па · с	2,23
Групповой состав, мас. %:	
– асфальтены	10,4
– смолы и масла	86,4

В качестве добавки к исходному нефтяному гудрону применяли низкомолекулярный полиэтилен, являющийся отходом производства полиэтилена высокого давления ОАО «Нафтан» завода «Полимир» с температурой размягчения по методу кольца и шара 77°C и зольностью менее 0,5%.

Процесс окисления сырья осуществляли на лабораторной установке периодического действия при температуре $(220 \pm 2)^\circ\text{C}$, удельном расходе воздуха $1 \text{ дм}^3/(\text{мин} \cdot \text{кг сырь\ddot{a}})$. Полимерную добавку вводили в предварительно разогретый до температуры 50°C нефтяной гудрон при интенсивном перемешивании. Для полученных образцов битума определяли основные качественные показатели: температуру размягчения по методу кольца и шара, пенетрацию при 25°C, вязкость в интервале температур 60–90°C и однородность по методу пятна (проба Олиенсиса).

Для характеристики термической чувствительности битума рассчитывали индекс пенетрации по следующей формуле [5]:

$$I_p = \frac{20 \cdot t_p + 500 \cdot \lg P - 1952}{t_p - 50 \cdot \lg P + 120},$$

где t_p – температура размягчения по методу кольца и шара, °C; P – пенетрация, ×0,1 мм.

Для оценки влияния добавок полимерного отхода на процесс окисления нефтяного гудрона были получены зависимости температуры размягчения окисленных продуктов от продолжительности окисления. Изменение температуры размягчения окисленного битума из нефтяного гудрона с добавкой низкомолекулярного полиэтилена относительно битума, полученного окислением нефтяного гудрона без добавки, представлено на рис. 1.

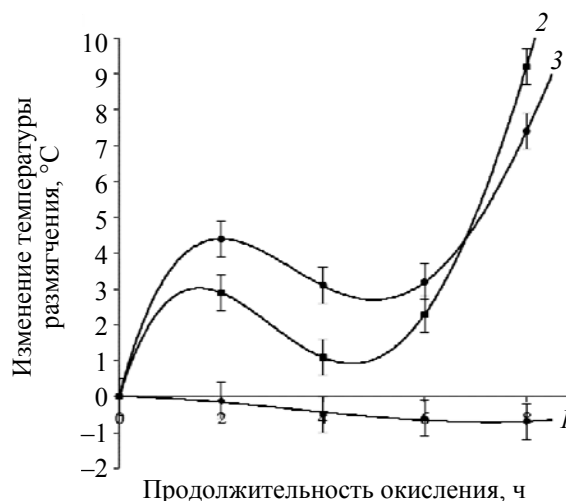


Рис. 1. Изменение температуры размягчения окисленных битумов, полученных окислением нефтяного гудрона в смеси с низкомолекулярным полиэтиленом, от продолжительности окисления: 1, 2, 3 – содержание добавки 2, 5 и 7 мас. % соответственно

При характеристике скорости процесса окисления нефтяного гудрона основным показателем является время, необходимое для достижения требуемого значения температуры размягчения по методу кольца и шара окисленного битума в зависимости от производимой марки битума.

В связи с этим эффективность применения добавок к нефтяному гудрону оценивали по отношению времени окисления, необходимого для достижения температуры размягчения битума, равной 43°C (для марки БНД 100/150), получаемого из гудрона, к времени окисления для битума, получаемого из гудрона в смеси с добавкой, по следующей формуле:

$$\Xi = \frac{\tau_0}{\tau_d} \cdot 100\%,$$

где τ_0 – время окисления битума, получаемого из чистого гудрона, ч; τ_d – время окисления битума, получаемого из гудрона в смеси с добавкой, ч.

Основные эксплуатационные характеристики окисленных битумов и эффективность применения в качестве добавки низкомолекулярного полиэтилена отражены в табл. 2.

Таблица 2

Качественные показатели битумов

Показатель	Содержание низкомолекулярного полиэтилена в нефтяном гудроне, мас. %			
	0	2	5	7
Температура размягчения, °С	42,7 ± 1	41,9 ± 1	51,9 ± 1	50,1 ± 1
Пенетрация при 25°С, ×0,1 мм	189 ± 6	205 ± 6	154 ± 6	236 ± 6
Вязкость при 80°С, Па · с	1,81	8,81	10,1	9,0
Индекс пенетрации	0,9	0,9	2,9	4,6
Однородность по методу пятна	Однороден	Однороден	Однороден	Однороден
Время окисления до достижения температуры размягчения 43°С, ч	8,3	8,2	6,4	6,2
Эффективность, %	100	101	130	133

Согласно полученным данным, введение низкомолекулярного полиэтилена непосредственно в нефтяное сырье процесса окисления в количестве 2 мас. % не оказывает влияния на температуру размягчения и пенетрацию получаемого окисленного битума. При увеличении количества низкомолекулярного полиэтилена в нефтяном гудроне наблюдается значительный рост температуры размягчения и термической чувствительности получаемых окисленных битумов. Зависимость динамической вязкости окисленных битумов от количества полимерной добавки в сырье достигает максимума при содержании добавки 5 мас. %, затем снижается с увеличением концентрации низкомолекулярного полимера в нефтяном сырье. Поскольку пенетрация битума обусловлена твердостью материала, увеличение вязкости битума приводит к снижению данного показателя, а полученные зависимости пенетрации от количества введенного полимерного отхода характеризуются наличием минимума при содержании добавки 5 мас. %.

Изменение индекса пенетрации при введении полимерной добавки в нефтяной гудрон говорит об увеличении термической чувствительности получаемых окисленных битумов. Полученные окисленные битумы являются однородными, что свидетельствует о хорошей совместимости полимерной добавки и нефтяного битума и равномерном распределении полимера в структуре образующейся нефтяной дисперсной системы.

Групповой состав полученных образцов битумов оценивали с помощью данных ИК-спектроскопии. Для усредненной молекулы битума определяли содержание метиленовых групп по полосе поглощения 720 см⁻¹, метильных групп по полосе поглощения 1380 см⁻¹, сульфоксидных групп по полосе поглощения 1030 см⁻¹,

карбонильных групп в области 1720–1700 см⁻¹, ароматических С=C-связей по полосе поглощения 1600 см⁻¹. Для оценки влияния вводимого низкомолекулярного полимера на структурно-групповой состав получаемых окисленных битумов рассчитывали следующие спектральные коэффициенты: степень окисляемости (С_{ок}), ароматичность (С_{ар}), алифатичность (С_{ал}). Коэффициенты С_{ар} и С_{ал} характеризуют соотношение в битумах ароматических и *n*-парафиновых углеводородов соответственно, С_{ок} характеризует соотношение окисленных структур в нефтепродуктах [6].

Спектральные коэффициенты представлены в табл. 3. С увеличением количества полимерного отхода в нефтяном битуме наблюдается возрастание степени ароматичности, характеризующей вклад ароматических структур в структуру усредненной молекулы битума, при этом степень алифатичности фактически остается постоянной.

Таблица 3

Спектральные коэффициенты полученных битумов

Спектральный коэффициент	Содержание низкомолекулярного полиэтилена в нефтяном гудроне, мас. %			
	0	2	5	7
С _{ар}	0,98	0,99	1,00	1,02
С _{ал}	1,82	1,81	1,82	1,81
С _{ок}	1,91	1,61	1,77	1,78

Введение полимерной добавки в нефтяной гудрон приводит к резкому снижению окисленных структур по сравнению с битумом, полученным по традиционной технологии.

Заключение. Таким образом, на основе стандартных и современных методов испытаний изучено влияние добавок полимерного отхода – низкомолекулярного полиэтилена на процесс окисления нефтяного гудрона и эксплуатационные характеристики, структурно-групповой состав получаемых окисленных битумов. Показано, что низкие количества полимерной добавки не оказывают значительного влияния на скорость процесса окисления качественные характеристики окисленных битумов, а увеличение концентрации добавки в нефтяном гудроне до 7 мас. % приводит к значительному возрастанию температуры

размягчения и термической чувствительности битумов. При этом получаемый битум однороден, что свидетельствует о хорошей совместимости изучаемой добавки и нефтяного гудрона.

Установлено влияние количества полимерного отхода на структурно-групповой состав получаемых окисленных битумов.

Введение низкомолекулярного полиэтилена непосредственно в нефтяной гудрон позволяет решить проблемы утилизации данного полимерного отхода и получения однородного битумного вяжущего при совмещении полимера и битума.

Литература

1. Максимов М. В., Анищенко О. В. Проблемы производства битума высокого качества и способы их решения // Международный студенческий научный вестник. 2018. № 2. С. 131–136.
2. Булавка Ю. А., Петровская Ю. С., Ширабордина В. С. Современные альтернативные направления промышленного использования низкомолекулярного полиэтилена // Вестник Полоцкого государственного университета. 2017. № 11. С. 103–110.
3. Протченко М. Ю. Влияние низкомолекулярного полиэтилена на свойства дорожного нефтяного битума // Академическая наука – проблемы и достижения: материалы XII Междунар. науч.-практ. конф., Норт-Чарлстон, 15–16 мая 2017 г. Норт-Чарлстон (США), 2017. С. 130–132.
4. Евдокимова Н. Г., Булатникова М. Ю. О возможности получения кровельных битумов окислением гудрона с низкомолекулярным полиэтиленом // Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн. 2006. № 1. С. 31–41.
5. Битумы дорожные. Технические требования и методы испытаний: СТБ EN 12591-2010. Введ. 01.08.2010. Минск: Госстандарт, 2010. 22 с.
6. Применение ИК-спектроскопии в исследовании нефтей / Л. В. Иванова [и др.] // Труды РГУ им. И. М. Губкина. 2010. № 2. С. 76–80.

References

1. Maksimov M. V., Anishchenko O. V. The high-quality bitumen production problems and their solutions. *Mezhdunarodnyy studencheskiy nauchnyy vestnik* [International student science herald], 2018, no. 2, pp. 131–136 (In Russian).
2. Bulavka Yu. A., Petrovskaya Yu. S., Shirabordina V. S. Modern alternative directions for industrial use of low-molecular polyethylene. *Vestnik PGU* [Herald of PSU], 2017, no. 11, pp. 103–110 (In Russian).
3. Protsenko M. Yu. Effect of low molecular weight polyethylene on the properties of road oil bitumen. *Materialy XII Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii (Akademicheskaya nauka – problemy i dostizheniya)* [Materials of the XII International Scientific and Practical Conference (Academic science – problems and achievements)]. Norht Charleston, 2017, pp. 130–132 (In Russian).
4. Evdokimova N. G., Bulatnikova M. Yu. On the possibility of obtaining roofing bitumens by oxidation of tar with low molecular weight polyethylene. *Neftegazovoye delo: elektronnyy nauchnyy zhurnal* [Oil and gas business: electronic scientific journal], 2006, no. 1, pp. 31–41 (In Russian).
5. STB EN 12591-2010. Paving grade bitumens. Requirements and test methods. Minsk, Gosstandart Publ., 2010. 22 p. (In Russian).
6. Ivanova L. V., Koshelev V. N., Burov E. N., Stolokos O. A. Applying IR-spectrometry to study oils. *Trudy RGU imeni I. M. Gubkina* [Proceedings of the Gubkin RSU], 2010, no. 2, pp. 76–80 (In Russian).

Информация об авторах

Степанович Юрий Алексеевич – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: thestepanovich@gmail.com

Хаппи Вако Блэк Жюниор – магистрант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: wakojunior@mail.ru

Шрубок Александра Олеговна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shrubok@belstu.by

Information about the authors

Stepanovich Yuriy Alekseevich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: thestepanovich@gmail.com

Happi Wako Black Junior – master's degree student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: wakojunior@mail.ru

Shrubok Aleksandra Olegovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shrubok@belstu.by

Поступила 08.11.2018

УДК 543.544:543.8

С. В. Черепица¹, С. С. Ветохин², Н. И. Заяц², О. В. Стасевич²¹Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета²Белорусский государственный технологический университет**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ЛЕТУЧИХ МИКРОПРИМЕСЕЙ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СМЕСЯХ**

В статье представлены результаты сравнительной оценки показателей точности определения девяти летучих микропримесей (ацетальдегид, метилацетат, этилацетат, метиловый, изопропиловый, пропиловый, изобутиловый, бутиловый, изоамиловый спирты) в этанолсодержащих смесях по двум газохроматографическим методикам – СТБ ГОСТ Р 51698-2001, ЕС 2870/2000 и разработанной методике с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта. Были проведены экспериментальные исследования в шести лабораториях, выполнена обработка их результатов по трем сравниваемым методикам и рассчитаны следующие показатели точности: стандартное отклонение повторяемости и воспроизводимости, а также неопределенность измерений. Полученные результаты свидетельствуют, что показатели точности разработанной методики определения токсичных микропримесей в этанолсодержащей продукции с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта находятся на уровне аналогичных показателей методики, установленной Регламентом Евросоюза ЕС 2870/2000 и значительно выше показателей точности результатов, полученных по СТБ ГОСТ Р 51698-2001, что подтверждает перспективность использования разработанной методики.

Ключевые слова: водно-этанольные смеси, этанол, газовая хроматография, ацетальдегид, этилацетат, метанол, пропан-1-ол, изобутиловый спирт, изоамиловый спирт, точность, повторяемость, воспроизводимость, неопределенность.

S. V. Charapitsa¹, S. S. Vetokhin², N. I. Zayats², O. V. Stasevich²¹Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University²Belarusian State Technological University**THE COMPARATIVE ANALYSIS OF THE ACCURACY
OF GAS CHROMATOGRAPHIC METHODS OF DETERMINATION
OF VOLATILE COMPONENTS IN WATER-ETHANOL MIXTURES**

Results of estimation of the precision for determination of volatile compounds (acetaldehyde, methyl acetate, ethyl acetate, methyl, isopropyl, propyl, isobutyl, butyl, isoamyl alcohols) in spirit products by gas chromatography in accordance with STB GOST R 51698-2001, EC 2870/2000 and the developed method using ethanol as an internal standard are presented in this article. The experimental research have been held at 6 laboratories, the accuracy measurements have been calculated from obtained experimental data: the standard deviation of repeatability and reproducibility, the uncertainty of the measurements. The obtained data of accuracy indicate that the developed method allows measurement accuracy as well as EC 2870/2000 method and higher than STB GOST R 51698-2001 method, because of it the confirmation of usage of developed method have been done.

Key words: water-ethanol mixtures, ethanol, gas chromatography, acetaldehyde, ethyl acetate, methanol, propan-1-ol, isobutyl alcohol, isoamyl alcohol, accuracy, repeatability, reproducibility, uncertainty.

Введение. Нормируемые в алкогольной продукции летучие токсичные микропримеси определяют газовой хроматографией методами внутреннего стандарта с использованием пентан-1-ола (ЕС 2870/2000) [1] и абсолютной калибровки (СТБ ГОСТ Р 51698-2001) [2].

Предложена методика (МВИ) прямого количественного определения следующих летучих компонентов: ацетальдегид (этаналь), метилацетат, этилацетат, метанол, спирт изопропиловый (2-пропанол), спирт пропиловый (1-пропанол), спирт изобутиловый (2-метил-1-пропа-

нол), спирт бутиловый (1-бутанол), спирт изоамиловый (3-метил-1-бутанол) в алкогольной и этанолсодержащей продукции [3, 4]. Данный метод позволяет получать значения концентраций летучих компонентов в размерности мг/л в пересчете на безводный этанол, в полном соответствии с техническим нормативным правовым актом на испытываемую продукцию.

Метод распространяется на водку и водку особую; спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья; спирт-сырец; винодельческую продукцию (вина, спиртные напитки из винного

(в том числе коньячного), виноградного, фруктового (плодового) и кальвадосного дистиллятов, винного, виноградного и фруктового (плодового) спиртов с объемной долей этилового спирта не менее 30%) и сырье для ее производства.

Особенность этого метода заключается в использовании с целью повышения точности измерений этанола в качестве внутреннего стандарта и исключает необходимость добавления какого-либо внутреннего стандарта в исследуемый спиртосодержащий образец.

Калибровка хроматографа состоит в определении относительных коэффициентов чувствительности (англ. Relative Response Factor – RRF) детектора на анализируемый i -й летучий компонент относительно этанола. В качестве образцов для калибровки могут быть использованы градуировочные смеси ГСО 8404 (РВ-1) или ГСО 8405 (РС-1) производства ВНИИПБТ, а также специально приготовленные смеси из чистых реактивов.

В случае использования этанола в качестве внутреннего стандарта величины коэффициентов $RRF_i^{\text{этанол}}$ i -го исследуемого компонента могут быть представлены в следующем виде:

$$RRF_i^{\text{этанол}} = \frac{A_i^{st}}{A_{\text{этанол}}^{st}} \cdot \frac{C_i^{st} \text{ (мг/л (AA))}}{\rho_{\text{этанол}} \text{ (мг/л (AA))}},$$

где A_i^{st} и $A_{\text{этанол}}^{st}$ – величины откликов, например, площадей под пиками соответственно i -го исследуемого компонента и этанола при измерении стандартной смеси; C_i^{st} (мг/л (AA)) – концентрация i -го исследуемого компонента, мг/л безводного спирта (AA); $\rho_{\text{этанол}}$ (мг/л (AA)) = 789 300 мг/л – плотность этанола.

Величина концентрации i -го исследуемого компонента при использовании этанола в качестве внутреннего стандарта определяется по формуле

$$C_i \text{ (мг/л (AA))} = RRF_i^{\text{этанол}} \cdot \frac{A_i}{A_{\text{этанол}}} \cdot \rho_{\text{этанол}} \text{ (мг/л (AA))},$$

где A_i и $A_{\text{этанол}}$ – величины площадей под пиками соответственно i -го исследуемого компонента и этанола при измерении испытуемого образца.

Основная часть. Цель работы состояла в сравнении показателей точности разработанной методики определения токсичных микропримесей в спиртосодержащей продукции с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта и двух действующих методик. Для этого были проведены экспериментальные исследования по определению токсичных микропримесей в специально приготовленных этанолсодержащих смесях (№ 1–5) с концентрациями приблизительно 6000, 500, 50, 10, 2 мг/л АА (безводного спирта). Смеси были приготовлены гравимет-

рическим методом путем добавления индивидуальных химических компонентов фирмы Sigma-Fluka-Aldrich (Берлин, Германия) в водно-этанольную смесь с объемным содержанием этанола 40%. Экспериментальные исследования были выполнены в шести профильных лабораториях, в том числе в лаборатории аналитических исследований Института ядерных проблем Белорусского государственного университета и в испытательной лаборатории БГТУ. В лабораториях проводили по два параллельных измерения каждого исследуемого образца. Результаты измерений были обработаны в соответствии с международным стандартом ИСО 5725-2 [5] по трем методам: по предложенному методу с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта (*EthasIS*), по методу внешнего стандарта (*ES*) согласно действующему государственному стандарту Республики Беларусь СТБ ГОСТ Р 51698-2001 и по традиционному методу внутреннего стандарта (*TradIS*) в соответствии с Регламентом Евросоюза ЕС 2870/2000.

По полученным данным были рассчитаны следующие показатели точности трех сравниваемых методов: среднее квадратическое отклонение (СКО) повторяемости, среднее квадратическое отклонение воспроизводимости и неопределенность измерений.

Дисперсию повторяемости – разброс параллельных результатов – для каждого j -го образца вычисляли по формуле

$$S_{rj}^2 = \frac{1}{2 \cdot p} \cdot \sum_{i=1}^p (y_{ij1} - y_{ij2})^2,$$

где p – количество лабораторий; y_{ij1} и y_{ij2} – результаты параллельных измерений.

СКО воспроизводимости учитывает разброс результатов по одному и тому же образцу, полученных в разных лабораториях, и находится по следующей формуле:

$$S_{Rj} = \sqrt{S_{rj}^2 + S_{Lj}^2},$$

где S_{Lj}^2 – межлабораторная дисперсия, рассчитанная по формуле

$$S_{Lj}^2 = \frac{1}{p-1} \cdot \sum_{i=1}^p (\bar{y}_{ij} - \bar{\bar{y}}_j)^2 - \frac{S_{rj}^2}{2},$$

где \bar{y}_{ij} – средние значения двух параллельных измерений, полученных в лабораториях; $\bar{\bar{y}}_j$ – среднее арифметическое результатов, полученных во всех лабораториях.

Оценка неопределенности была рассчитана эмпирическим методом с использованием полученных по экспериментальным данным показателей точности в соответствии с рекомендациями EUROLAB [6].

Таблица 1

Результаты испытаний образца № 5

Компонент	Концентрация		СКО повторяемости, %			СКО воспроизводимости, %			Расширенная неопределенность ($k = 2$), %		
	мг/л	мг/л АА	<i>EthasIS</i>	<i>TradIS</i>	<i>ES</i>	<i>EthasIS</i>	<i>TradIS</i>	<i>ES</i>	<i>EthasIS</i>	<i>TradIS</i>	<i>ES</i>
Ацетальдегид	1,6	3,9	2,4	2,2	11,1	3,4	3,9	14,8	6,9	7,8	29,6
Метилацетат	0,4	1,0	5,9	6,0	9,3	7,2	7,1	16,1	14,4	14,1	32,2
Этилацетат	0,4	1,1	3,6	3,3	12,4	5,0	5,2	15,7	10,0	10,4	31,3
Метанол	7,4	18,5	0,6	1,0	8,9	0,7	1,6	14,3	1,4	3,2	28,6
2-Пропанол	1,1	2,8	3,7	3,7	9,6	4,0	4,5	13,7	8,1	8,9	27,3
1-Пропанол	0,5	1,3	7,2	7,0	14,2	7,7	8,1	14,5	15,4	16,3	29,0
Изобутанол	0,6	1,4	7,5	7,5	12,8	7,3	8,1	18,3	14,5	16,2	36,6
<i>n</i> -Бутанол	0,7	1,7	8,2	8,2	9,3	9,5	9,9	12,6	19,0	19,7	25,2
Изоамилол	0,8	1,9	5,4	5,1	12,0	5,3	5,5	13,7	10,5	11,0	27,3

Таблица 2

Результаты испытаний образца № 1

Компонент	Концентрация		СКО повторяемости, %			СКО воспроизводимости, %			Расширенная неопределенность ($k = 2$), %		
	мг/л	мг/л АА	<i>EthasIS</i>	<i>TradIS</i>	<i>ES</i>	<i>EthasIS</i>	<i>TradIS</i>	<i>ES</i>	<i>EthasIS</i>	<i>TradIS</i>	<i>ES</i>
Ацетальдегид	1734	4336	0,8	2,6	8,0	4,2	6,8	16,7	8,3	13,7	33,5
Метилацетат	2213	5533	0,7	1,5	7,0	3,0	4,9	14,2	6,0	9,9	28,4
Этилацетат	2725	6813	1,1	1,9	7,3	1,7	3,3	13,1	3,4	6,6	26,2
Метанол	2296	5741	0,2	2,0	7,4	1,5	3,9	13,9	3,1	7,9	27,9
2-Пропанол	2310	5774	0,2	1,9	7,3	1,0	3,7	13,9	2,1	7,3	27,8
1-Пропанол	2404	6010	0,1	2,0	7,4	2,2	4,5	14,2	4,3	9,0	28,5
Изобутанол	2486	6214	0,2	2,0	7,4	2,9	5,1	14,4	5,9	10,2	28,8
<i>n</i> -Бутанол	2398	5996	0,0	2,1	7,5	2,2	4,5	14,2	4,3	9,0	28,4
Изоамилол	2497	6244	0,0	2,0	7,5	2,5	4,8	14,3	5,1	9,5	28,6

Расширенная неопределенность равна:

$$U = 2 \cdot S_{Rj}$$

В табл. 1, 2 представлены результаты определения токсичных микропримесей в образцах № 5 и 1 с минимальной и максимальной концентрацией токсичных микропримесей соответственно.

Как видно из приведенных данных, показатели точности разработанной методики по определению токсичных микропримесей находятся на уровне аналогичных показателей методики, установленной Регламентом Евросоюза ЕС 2870/2000, и значительно выше показателей точности результатов, полученных по СТБ ГОСТ Р 51698-2001. Так, значения расширенной неопределенности ($k = 2$, $P = 0,95$) при определении токсичных микропримесей с низкими концентрациями (табл. 1) по разработанной методике и ЕС 2870/2000 прибли-

тельно равны и составляют от 3 до 19% для различных микропримесей; при определении по СТБ ГОСТ Р 51698-2001 – от 27 до 32%. При определении концентраций порядка 6000 мг/л АА расширенная неопределенность по разработанной МВИ составляет от 3 до 8%, по ЕС 2870/2000 – от 8 до 14%, а по СТБ ГОСТ Р 51698-2001 – от 26 до 33%. Аналогичная тенденция сохраняется и для концентраций 500, 50, 10 мг/л АА (безводного спирта).

Закключение. Таким образом, сравнительная оценка показателей точности трех газохроматографических методик определения токсичных микропримесей в этанолсодержащей продукции показала, что предложенная методика с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта позволяет получать результаты с высокими показателями точности, что указывает на перспективность ее применения для контроля спиртосодержащей продукции.

Литература

1. Community reference methods for the analysis of spirits drinks: Commission Regulation (EC) 2870/2000 // Official Journal of the European Communities. 2000. L 333. P. 20–46.
2. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей: СТБ ГОСТ Р 51698-2001. Введ. 01.11.2002. Минск: БелГИСС, 2001. 36 с.

3. Direct Determination of Volatile Compounds in Spirit Drinks by Gas Chromatography / S. V. Charapitsa [et al.] // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2013. Vol. 61. P. 2950–2956.

4. Черепица С. В. Использование этанола в качестве внутреннего стандарта при количественном определении содержания токсичных микропримесей в алкогольной продукции // *Доклады НАН Беларуси*. 2012. Т. 56, № 1. С. 65–70.

5. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений: СТБ ИСО 5725-1-2002. Введ. 01.07.2003. Минск: БелГИСС, 2003. 25 с.

6. Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation: EUROLAB Technical Report 1/2007. Paris: EUROLAB Technical Secretariat, 2007. 62 p.

References

1. Commission Regulation (EC) 2870/2000. Community reference methods for the analysis of spirits drinks. *Official Journal of the European Communities*, 2000, L 333, pp. 20–46.

2. STB GOST R 51698-2001. Vodka and ethanol from food material. Gas chromatographic express method of determination of toxic impurities. Minsk, BelGISS Publ., 2001. 36 p. (In Russian).

3. Charapitsa S. V., Kavalenka A. N., Kulevich N. V., Makoed N. M., Mazanik A. L., Sytova S. N., Zayats N. I., Kotov Yu. N. Direct Determination of Volatile Compounds in Spirit Drinks by Gas Chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, vol. 61, pp. 2950–2956.

4. Charapitsa S. V. The usage of ethanol as internal standard at quantitative determination of toxic microimpurities in acoholic production. *Doklady NAN Belarusi* [Reports of NAS of Belarus], 2012, vol. 56, no. 1, pp. 65–70 (In Russian).

5. STB ISO 5725-1-2002. Accuracy (trueness and precision) of methods and results of measurements. Part 2. The main method of determination of repeatability and reproducibility of standard method of measurements. Minsk, BelGISS Publ., 2003. 25 p. (In Russian).

6. EUROLAB Technical Report 1/2007. Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation. Paris, EUROLAB Technical Secretariat, 2007. 62 p.

Информация об авторах

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

Заяц 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: zajatsni@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

Information about the authors

Charapitsa Siarhei Vyacheslavovich – PhD (Physics and Mathematics), Leading Researcher, the Laboratory of Analytical Research. Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University (11, Bobruyskaya str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chere@inp.bsu.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

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: zajatsni@belstu.by

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 12.11.2018

УДК 542.61:547.9:663.543

В. А. Лось, О. В. Стасевич

Белорусский государственный технологический университет

**ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ
ФЕРУЛОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СВЕКЛОВИЧНОГО ЖОМА**

В данной работе была изучена эффективность жидкостной экстракции 50%-ным водным этанолом с применением ультразвуковой обработки, микроволновой энергии, мацерации при комнатной температуре и при нагревании биологически активной феруловой кислоты (ФК) 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 50%-ным водным этанолом, концентрирования экстракта на роторном испарителе. Качественную и количественную оценку ФК в полученных экстрактах осуществляли методами тонкослойной (ТСХ) и высокоэффективной жидкостной (ВЭЖХ) хроматографии. На основании полученных данных было выявлено, что экстракция ФК из свекловичного жома 50%-ным водным этанолом при использовании микроволновой энергии мощностью 100 Вт наиболее эффективна и дает возможность получать экстракт с содержанием ФК 0,21 мас. % в пересчете на сухой жмых. Способы экстракции мацерацией при комнатной температуре и на водяной бане дают также удовлетворительные результаты (0,19 мас. %), сопоставимые с результатами экстракции этилацетатом, и могут быть использованы при разработке технологии выделения феруловой кислоты из свекловичного жома, так как более просты в исполнении в промышленном масштабе и будут иметь меньшую себестоимость.

Ключевые слова: феруловая кислота, свекловичный жом, жидкостная экстракция, гидролиз, этанол, мацерация, микроволновое воздействие, ультразвуковая обработка, высокоэффективная жидкостная хроматография, способы выделения.

V. A. Los', O. V. Stasevich

Belarusian State Technological University

**THE ISOLATION OF WATER-ETHANOLIC EXTRACTS
OF FERULIC ACID FROM SUGAR BEET PULP**

The effectiveness of liquid extraction by 50% water ethanol using maceration method with or without heating, microwave action, ultrasound treatment of the 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, 50% water ethanol extraction of ferulic acid and its concentration at rotary evaporator. The qualitative and quantitative amount of ferulic acid has been estimated by the methods of thin-layer (TLC) and high performance liquid chromatography (HPLC) in the received extracts. As a result, it was found that the microwave extraction with energy 100 W of ferulic acid from beetroot pulp with 50% water ethanol was the most effective. This mode of extraction gives 0.21 wt. % content of ferulic acid in received samples. The maceration extractions with or without heating give as well satisfying results (0.19 wt. %) and could be used as scientific base in working out of technology of isolation of ferulic acid from sugar beet pulp, because they are more simple in the industry application and cheaper than microwave one.

Key words: ferulic acid, sugar beet pulp, liquid extraction, hydrolysis, ethanol, maceration, microwave action, ultrasound treatment, high performance liquid chromatography, the modes of isolation.

Введение. В современном мире при производстве продукции актуальным является использование вторичного сырья. Данный подход решает две огромные задачи: экономия средств путем использования дешевого сырья и улучшение экологического состояния окружающей среды.

Выделение биологически активных соединений из растительного материала с целью дальнейшего создания на их основе лекарственных препаратов является актуальным во-

просом для современной фармацевтической и косметической промышленности. Этот путь производства позволяет избежать сложностей, возникающих при синтезе индивидуальных веществ, при этом лекарственные средства растительного происхождения имеют ряд преимуществ перед синтетическими аналогами при воздействии на организм [1].

Феруловая кислота (ФК) является природным фенилпропановым соединением, обладающим

широким спектром биологической активности: антиоксидантной, противоопухолевой и антимикробной [2]. Благодаря вышеперечисленным свойствам феруловая кислота может быть использована в качестве основы при создании лекарственных, профилактических и косметических средств.

Ранее нами было показано, что феруловая кислота содержится в свекловичном жоме в концентрации 0,2 мас. %, и таким образом его можно использовать в качестве сырья для выделения данного соединения. При этом для извлечения феруловой кислоты в качестве растворителя использовали этилацетат, что значительно повышало себестоимость выделяемого вещества. В данной работе в качестве экстрагента был выбран водный этанол из-за его низкой, в сравнении с этилацетатом, стоимости и хорошей растворяющей способности фенолпропановых соединений. Более того, водно-этанольные экстракты будут иметь меньшую себестоимость и будут хорошо растворимы в пропиленгликоле и бутиленгликоле, которые широко используют в косметической промышленности в качестве растворителей [3].

Основная часть. Цель работы – изучение эффективности выделения феруловой кислоты из отходов переработки сахарной свеклы различными методами экстракции с применением 50%-ного водного этанола в качестве экстрагента.

Объектом исследования являлись образцы свекловичного жома, предоставленные ОАО «Городейский сахарный комбинат».

Экспериментальная работа осуществлялась в несколько стадий:

1) высушивание растительного сырья при температуре, не превышающей 50°C;

2) разделение сырья на пять проб массой 2 г;

3) проведение щелочного гидролиза растительного сырья в течение 24 ч (4 н. NaOH);

4) нейтрализация полученной суспензии растительного сырья (NaOH, pH = 7) и проведение кислотного гидролиза полученной суспензии растительного сырья на протяжении 3 ч (HCl_{конц}, pH = 2);

5) нейтрализация полученной суспензии растительного сырья (NaOH, pH = 7);

6) экстракция феруловой кислоты из полученной суспензии;

7) отделение жидкой фазы от твердых частиц суспензии фильтрованием;

8) упаривание жидкой фазы на роторном испарителе при пониженном давлении и при температуре, не превышающей 50°C.

Как видно, перед экстракцией осуществляли стадии измельчения и гидролиза раститель-

ного сырья. Как известно, измельчение растительного материала значительно повышает эффективность экстракции за счет увеличения границы раздела фаз между твердым материалом и жидкостью. Феруловая кислота в растительном сырье связана ковалентно с арабинозой и лигнином. Комбинирование двух видов гидролиза создает условия для полного высвобождения феруловой кислоты из связанного состояния: щелочная обработка по существу обеспечивает гидролитическое расщепление сложноэфирных связей, а кислотная – расщепление простых эфирных связей.

Выделение феруловой кислоты из отходов переработки сахарной свеклы различными методами экстракции осуществлялось с применением 50%-ного водного этанола в качестве экстрагента. Для проведения экстракции феруловой кислоты к объему полученной после гидролиза водной суспензии добавляли равный объем этанола, что и привело к получению экстрагирующей смеси нужного состава – вода : этанол (1 : 1). Далее пробы были подвергнуты пяти разным способам экстракции: методом мацерации, экстрагированием при нагревании на водяной бане, под действием ультразвука, а также выделением при помощи микроволновой энергии 100 и 300 Вт.

Мацерация проводилась в течение 22,5 ч при комнатной температуре. Представляет собой простейший в исполнении и техническом оснащении способ экстракции, когда твердую фазу размешивают с растворителем и отфильтровывают. Мацерация проводилась в защищенном от света месте.

Экстракцию под действием ультразвука осуществляли в ультразвуковой бане UM-4 (Unitra-Unima, Olsztyn, Польша, частота 25 кГц) на протяжении 1 ч при комнатной температуре. Применение ультразвука отличается существенными преимуществами по сравнению с традиционными технологиями обработки сырья. В частности, он обеспечивает более глубокое проникновение растворителя в материал с клеточной структурой, уменьшает продолжительность обработки, обеспечивает более высокий выход продукта и воспроизводимость, снижает расход растворителя, увеличивает скорость процесса, позволяет экстрагировать термолabile вещества. Оборудование не требует больших затрат на обслуживание, для обработки расходуется меньше энергии; в итоге процесс становится более экологичным и экономически обоснованным [4].

Экстракцию на водяной бане проводили в течение 1 ч при температуре 50°C (дигерирование). Дигерирование отличается от мацерации лишь тем, что экстракция осуществляется при

нагревании. Установлено, что при повышении температуры выход экстрактивных веществ увеличивается [5].

Также была апробирована экстракция с применением микроволновой обработки в сверхвысокочастотном поле, которое позволяет в 10–15 раз сократить продолжительность процесса по сравнению с традиционными методами экстракции. Использование микроволновой энергии дает возможность снизить расход экстрагента, а также сократить продолжительность процесса за счет быстрого нагрева, разрыхления клеточных стенок растительного сырья и, соответственно, увеличения доступности компонентов экстрагируемого материала растворителю [6]. Выход биологически активных соединений значительно снижается при продолжительном времени проведения микроволнового воздействия из-за процессов каталитической деструкции, имеющих место в растительном материале. Наиболее оптимальным способом микроволновой обработки является метод кратковременного микроволнового воздействия, так как феруловая кислота достаточно термостабильна в этих условиях [7].

Экстракцию осуществляли в микроволновой печи Samsung ME731KR (Samsung Electronics Co., Ltd, Корея) при воздействии микроволновой энергии мощностью 300 Вт, что соответствует температуре смеси 60°C, на протяжении 5 мин, а также при воздействии микроволновой энергии мощностью 100 Вт, что соответствует температуре смеси 40°C, в течение 10 мин [8].

Для качественной оценки содержания феруловой кислоты в полученных экстрактах использовали метод ТСХ.

ТСХ-анализ проводили на пластинах для ТСХ Kieselgel 60 F254 (Merck, США) в системе растворителей – вода : пропанол-2 : 25%-ный водный раствор аммиака (1 : 8 : 1). Проявление пластин выполняли в УФ-свете при длине волны 254 нм. Идентификацию феруловой кислоты осуществляли по показателю R_f , который соответствовал показателю R_f стандартного образца феруловой кислоты (Sigma, США) и был равен 0,5. Качественная оценка методом ТСХ показала наличие феруловой кислоты во всех образцах, полученных по пяти исследуемым способам выделения.

Количественную оценку феруловой кислоты в образцах методом ВЭЖХ осуществляли на хромато-масс-спектрометре, оснащенном диодно-матричным и масс-детектором. В качестве неподвижной фазы выступал обращенно-фазный силикагель С18 (колонка Symmetry 250 × 4,6 мм). Элюирование проводили смесью ацетонитрила и бидистиллированной во-

ды (20 : 80), подкисленной муравьиной кислотой до pH = 2,45, в изократическом режиме со скоростью потока элюента 0,5 см³/мин. Регистрацию хроматограмм осуществляли при 240 и 322 нм.

Идентификацию феруловой кислоты проводили по времени удерживания $t_R = 22,3$ мин, которое совпадало со временем удерживания стандартного образца феруловой кислоты. Также идентификацию феруловой кислоты в экстрактах осуществляли по УФ- и масс-спектру. УФ-спектр феруловой кислоты включал три максимума поглощения, соответствующих К- и В-полосам поглощения метокси- и гидроксизамещенного бензольного кольца: интенсивную полосу в коротковолновой части спектра (235,81 нм), полосу средней интенсивности, имеющую вид плеча (296 нм), и полосу в длинноволновой части спектра (321,81 нм).

В масс-спектре в области положительных ионов наблюдался сигнал с $m/z = 195,55$, соответствующий молекулярному иону феруловой кислоты $[M + H]^+$.

Количественное определение феруловой кислоты в экстрактах осуществляли методом калибровочного графика, построенного по стандартным растворам феруловой кислоты с концентрациями 0, 148, 528, 756 и 1016 мкг/см³. Уравнение прямой при этом имело следующий вид: $y = 209\,306 \cdot x + 2 \cdot 10^7$, коэффициент корреляции (R^2) равнялся 0,9786. Были получены результаты количественного определения феруловой кислоты в пересчете на массу сухого свекловичного жома, представленные в таблице.

Количественные характеристики способов экстракции феруловой кислоты из свекловичного жома

Метод экстракции	Количество ФК по калибровочному графику, мкг/мл	Содержание ФК в сухом жоме, %
Мацерация	599,84	0,19
Ультразвуковая баня	44,72	0,01
Водяная баня	603,65	0,19
Микроволновая энергия мощностью 100 Вт	668,66	0,21
Микроволновая энергия мощностью 300 Вт	59,73	0,02

Как видно из таблицы, экстракция при воздействии микроволновой энергии мощностью 100 Вт позволяет получать экстракт с наибольшим

содержанием в нем феруловой кислоты в пересчете на сухой жом. Наименьшее содержание феруловой кислоты достигалось при использовании ультразвуковой бани и микроволновой энергии мощностью 300 Вт, что, возможно, связано с ее разрушением под действием этих условий. Остальные способы выделения дают возможность также получать экстракт с тем же содержанием, что и при экстракции этилацетатом.

Заключение. Таким образом, было выявлено, что экстракция феруловой кислоты из свекловичного жома 50%-ным водным этанолом при использовании микроволновой энергии мощностью 100 Вт наиболее эффективна и дает

возможность получать экстракт с содержанием феруловой кислоты 0,21 мас. % в пересчете на сухой жом.

Способы экстракции мацерацией и на водяной бане дают также удовлетворительные результаты, сопоставимые с результатами экстракции этилацетатом, и могут быть использованы при разработке технологии выделения феруловой кислоты из свекловичного жома. Водно-этанольные экстракты будут иметь меньшую себестоимость и будут хорошо растворимы в пропиленгликоле и бутиленгликоле, которые широко используют в косметической промышленности в качестве растворителей.

Литература

1. Ngo L. T., Okogun J. I., Folk W. R. 21st Century Natural Product Research and Drug Development and Traditional Medicines // *Nat. Prod. Rep.* 2013. Vol. 30, no. 4. P. 584–592.
2. Srinivasan M., Adluri R. Sudheer, Menon V. Ferulic acid: therapeutic potential through its antioxidant property // *The Journal of Clinic Biochemistry Nutrition.* 2007. Vol. 40. P. 92–100.
3. Сравнительный анализ жидкостной и сверхкритической флюидной экстракции феруловой кислоты из свекловичного жома / Н. В. Брушко [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология.* 2018. № 1. С. 31–34.
4. Думитраш П. Г., Болога М. К., Шемякова Т. Д. Ультразвуковая экстракция биологически активных соединений из семян томатов // *Электронная обработка материалов.* 2016. № 52. С. 47–52.
5. Ширшова Т. И. Экстракция как метод выделения биологически активных соединений: краткий обзор // *Вестник Института биологии Коми НЦ УрО РАН.* 2002. № 57. С. 41–42.
6. Comparison of microwave-assisted extraction and Soxhlet extraction for phenols in soil samples using experimental designs / A. Egizabal [et al.] // *Analyst.* 1998. Vol. 123, no. 8. P. 1679–1684.
7. Zang W., Xu S. Microwave-assisted extraction of secoisolariciresinol diglucoside from flaxseed hull // *J. Sci. Food Agric.* 2007. Vol. 87, no. 8. P. 1455–1462.
8. Effect of microwave-assisted extraction on the phenolic compounds and antioxidant capacity of blackthorn flowers / V. Lovrić [et al.] // *Food Technol. Biotechnol.* 2017. Vol. 55, no. 2. P. 243–250.

References

1. Ngo L. T., Okogun J. I., Folk W. R. 21st Century Natural Product Research and Drug Development and Traditional Medicines. *Nat. Prod. Rep.*, 2013, vol. 30, no. 4, pp. 584–592.
2. Srinivasan M., Adluri R. Sudheer, Menon V. Ferulic acid: therapeutic potential through its antioxidant property. *The Journal of Clinic Biochemistry Nutrition*, 2007, vol. 40, pp. 92–100.
3. Brushko N. V., Los' V. A., Kutuzov M. N., Stasevich O. V. The comparative analysis of liquid and supercritical fluid extraction of ferulic acid from sugar beet pulp. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemical engineering, biotechnologies, geoecology, 2018, no. 1, pp. 31–34 (In Russian).
4. Dumitrash P. G., Bologa M. K., Shemyakova T. D. Ultrasound extraction of biological active compounds from tomato seeds. *Elektronnaya obrabotka materialov* [Electronic treatment of materials], 2016, no. 52, pp. 47–52 (In Russian).
5. Shirshova T. I. Extraction as a method of isolation of biological active compounds: short review. *Vestnik Instituta biologii Komi NTs UrO RAN* [Bulletin of Institute of biology Komi SC UrD RAS], 2002, no. 57, pp. 41–42 (In Russian).
6. Egizabal A., Zuloaga O., Etxebarria N., Fernández L. A., Madariaga J. M. Comparison of microwave-assisted extraction and Soxhlet extraction for phenols in soil samples using experimental designs. *Analyst*, 1998, vol. 123, no. 8, pp. 1679–1684.
7. Zang W., Xu S. Microwave-assisted extraction of secoisolariciresinol diglucoside from flaxseed hull. *J. Sci. Food Agric.* 2007, vol. 87, no. 8, pp. 1455–1462.

8. Lovrić V., Putnik P., Kovačević D. B., Jukić M., Dragović-Uzelac V. Effect of microwave-assisted extraction on the phenolic compounds and antioxidant capacity of blackthorn flowers. *Food Technol. Biotechnol.* 2017, vol. 55, no. 2, pp. 243–250.

Информация об авторах

Лось Вадим Анатольевич – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: los.vadim2018@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

Los' Vadim Anatol'yevich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: los.vadim2018@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 12.11.2018

УДК 677.494

Д. В. Прищепенко, Н. Р. Прокопчук

Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ НАНОВОЛОКОННЫХ ПОКРЫТИЙ
НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФИЛЬТРОВ ИЗ ХИТОЗАНА,
ПОЛИАМИДА-6 И ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

В данной работе изучали изделия, получаемые методом электроформования. В качестве полимерной основы использовали хитозан, полиамид-6 и полиакрилонитрил. Отличительной особенностью нановолокон является высокоразвитая поверхность, пористость, что обуславливает их высокую эффективность при использовании в процессах фильтрации. Нановолокна получали по технологии NanoSpider® на установке NS LAB 500 S (ELMARCO, Чехия). Исследовали зависимость эффективности фильтрации нановолоконных покрытий из хитозана, полиамида-6 и полиакрилонитрила от среднего диаметра волокон, поверхностной плотности покрытия для частиц размером до 400 нм, эффективность фильтрации частиц в интервале 300–1000 нм для образцов со средним диаметром 250 нм и поверхностной плотностью 0,5 г/м².

Ключевые слова: электроформование, хитозан, полиакрилонитрил, полиамид-6, фильтры, нановолокно.

D. V. Prishchepenko, N. R. Prokopchuk

Belarusian State Technological University

**INFLUENCE OF PROPERTIES OF NANO-FIBER COATINGS
ON THE EFFECTIVENESS OF FILTERS FROM CHITOSAN,
POLYAMIDE-6 AND POLYACRYLONITRILE**

In this paper we consider the products obtained by the method of electroforming. Chitosan, polyamide-6 and polyacrylonitrile were used as the polymer base. A distinctive feature of nanofibers is a highly developed surface, porosity, which leads to their high efficiency when used in filtration processes. Nanofibers were obtained using the NanoSpider® technology on an NS LAB 500 S installation (ELMARCO, Czech Republic). The dependence of filtration efficiency of nanofibrous coatings from chitosan, polyamide-6 and polyacrylonitrile on the average fiber diameter, surface coating density for particles up to 400 nm in size, the filtration efficiency of particles in the interval 300–1000 nm for samples with an average diameter of 250 nm and surface density of 0.5 g/m².

Key words: electrospinning, chitosan, polyacrylonitrile, polyamide-6, filters, nanofibers.

Введение. Уникальные фильтрующие свойства нетканых материалов, полученных методом электроформования (ЭФ), – решающий фактор, который обеспечивает высокую конкурентную способность среди других волокнистых материалов в сферах защиты окружающей среды, современной техники и медицины [1].

Для изделий, полученных методом ЭФ, фильтрация газов была и остается до настоящего момента главной сферой применения, в которой она по праву занимает ведущие позиции при решении целого ряда практических задач, где требуется высокая эффективность улавливания малых примесей. К таким задачам относятся защита производственного персонала и окружающей среды от радиоактивных, токсичных и бактериальных аэрозолей, а также обеспечение чистоты и стерильности технологических газовых сред и атмосферы рабочих зон в производствах особо чистых веществ, лекарств, продуктов питания, биопрепаратов, материалов и изделий электронной и аэрокосмической тех-

ники. Потребность в высокой чистоте газовых сред и атмосферы специализированных помещений испытывает и современная медицина [2].

С конца XX в. интерес исследователей по всему миру к процессу получения функциональных материалов методом электроформования волокна постоянно возрастает. Разработкой теоретических основ метода ЭФ, формовочных растворов, а также аппаратных реализаций метода занимаются ведущие научно-исследовательские группы в США, Южной Корее, Израиле, Китае, Чехии, Швейцарии, Польше. Функционируют промышленные установки для производства нетканых материалов методом электроформования волокна из растворов, которые выпускают компании Donaldson (США), Finetex Technology (Южная Корея), NanoFiber Group (Турция), Elmarko (Чехия); ОАО «ЭХМЗ» (Россия), ОАО «Заря» (Россия) [3].

Суть метода ЭФ состоит в подаче электрического напряжения от единиц до ста киловольт (в большинстве случаев – 10–60 кВ) 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 [4].

Несмотря на сложность понимания и исследования физических процессов 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.

Электроформование – современный высокопроизводительный метод получения нановолокон из растворов полимеров. В качестве полимерной основы для формуемых растворов использовались хитозан, полиамид-6 и полиакрилонитрил, растворы которых обладают свойствами, необходимыми для получения из них нановолокон методом электроформования.

Основная часть. Цель данной работы – определение влияния плотности и среднего диаметра нановолоконных покрытий из полиамида-6, полиакрилонитрила и хитозана на их фильтрующую способность. Растворителями для приготовления формовочного раствора служили: для полиамида-6 – смесь муравьиной и уксусной кислот в соотношении 3 : 1, для хитозана – 70%-ная уксусная кислота, для полиакрилонитрила – ДМФА. Концентрация полимеров в формовочных растворах, мас. %: для полиамида-6 – 10,0, для хитозана – 10,0, для полиакрилонитрила – 7,5. Нановолокна получали на установке NS LAB 500 S фирмы ELMARCO (Чехия).

Параметры электроформования варьировались для получения нановолоконного покрытия с заданными параметрами в следующих пределах: напряжение – 60–80 кВ, межэлектродное расстояние – 100–200 нм, скорость вращения волокнообразующего электрода – 4–16 об/мин.

Полученный материал исследовали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-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. Эффективность фильтрации оценивали при помощи счетчика аэрозольных частиц ПК.ГТА-0,3-0,002В. Частицы для исследования генерировались из диэтилгексилсебацата посредством сопла Ласкина. Погрешность измерений составляла ±20%.

На рис. 1 представлена зависимость эффективности фильтрации от поверхностной плотности нановолоконного покрытия.

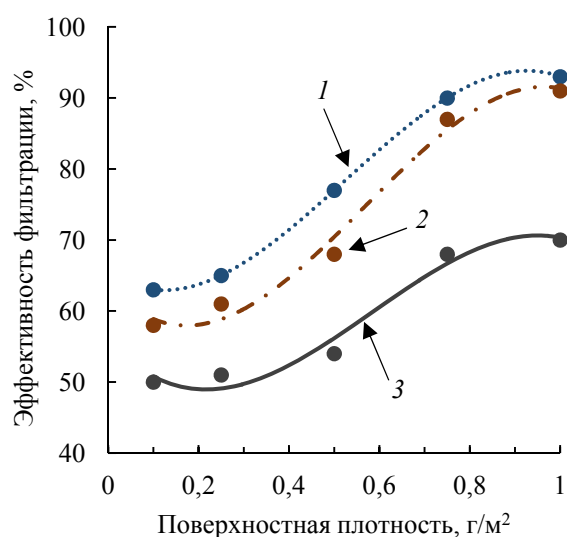


Рис. 1. Зависимость эффективности фильтрации от поверхностной плотности нановолоконного покрытия:

1 – хитозан; 2 – полиамид-6; 3 – полиакрилонитрил

Показано, что эффективность фильтрации увеличивается с повышением плотности нановолоконных покрытий. Эффективность фильтрации для нановолоконного покрытия с плотностью 0,1 г/м² составляет: для хитозана – 63%, для полиамида-6 – 58%, а для полиакрилонитрила – 50%. При поверхностной плотности нановолоконного покрытия 0,25 г/м² эффективность фильтрации частиц возрастает до 65 и 61% для хитозана и полиамида соответственно, а для полиакрилонитрила составляет всего 51%. Дальнейшее повышение плотности до 0,5 г/м² приводит к увеличению эффективности фильтрации до 77% для хитозана и 68% для полиамида-6, для полиакрилонитрила – 54%. При плотности нановолоконного покрытия 0,75 г/м² эффективность фильтрации составила 90 и 87% для хитозана и полиамида-6 соответственно, для полиакрилонитрила – 68%. Наибольшая

эффективность фильтрации наблюдается для образцов при плотности 1 г/м^2 : для хитозана – 93%, для полиамида-6 – 91% и для полиакрилонитрила – 70%. Однако увеличение эффективности фильтрации в диапазоне $0,75\text{--}1,00 \text{ г/м}^2$ является незначительным: для хитозана – 3%, для полиамида-6 – 4% и для полиакрилонитрила – 2%.

На рис. 2 представлена зависимость эффективности фильтрации от среднего диаметра нановолоконного покрытия. Наибольшую эффективность фильтрации показали самые тонкие волокна с толщиной 150 нм : 93 и 86% для хитозана и полиамида-6 соответственно, 75% для полиакрилонитрила.

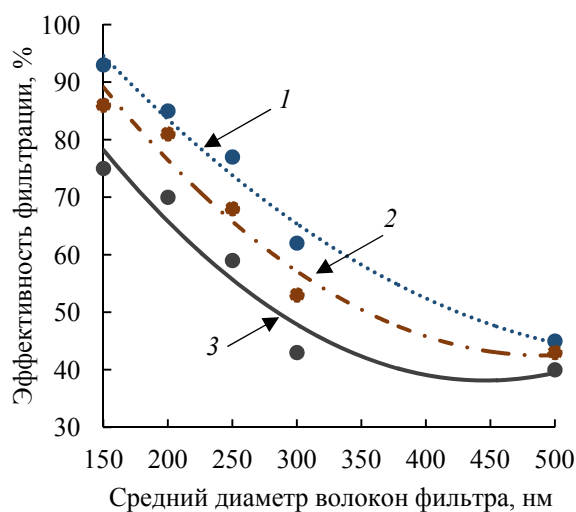


Рис. 2. Зависимость эффективности фильтрации от среднего диаметра нановолоконного покрытия: 1 – хитозан; 2 – полиамид-6; 3 – полиакрилонитрил

Увеличение среднего диаметра волокна до 200 нм приводит к уменьшению эффективности фильтрации частиц размером от 400 нм : до 85 и 81% для хитозана и полиамида-6 соответственно, до 70% для полиакрилонитрила. Дальнейшее увеличение среднего диаметра до 250 нм вызывает примерно одинаковое снижение эффективности фильтрации: 77% для хитозана и полиамида-6, 59% для полиакрилонитрила. Увеличение среднего диаметра до 300 нм приводит к снижению эффективности примерно на 15%: для фильтров из хитозана – до 62%, для полиамида-6 – до 53%, для полиакрилонитрила – до 43%. При среднем диаметре волокна 500 нм фильтры показывают минимальную эффективность относительно частиц размером до 400 нм : для хитозана – 45%, для полиамида-6 – 43%, для полиакрилонитрила – 40%.

Для изучения эффективности фильтрации частиц в зависимости от их размеров были использованы образцы со следующими параметрами: поверхностная плотность – $0,5 \text{ г/м}^2$, средний диаметр – 250 нм .

На рис. 3 представлена зависимость эффективности фильтрации от среднего диаметра фильтруемых частиц для образцов с поверхностной плотностью $0,5 \text{ г/м}^2$ и средним диаметром 250 нм .

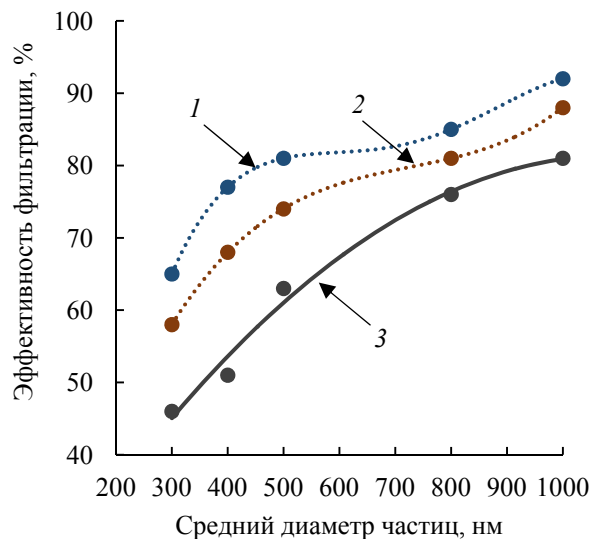


Рис. 3. Зависимость эффективности фильтрации от среднего диаметра фильтруемых частиц для образцов с поверхностной плотностью $0,5 \text{ г/м}^2$ и средним диаметром 250 нм : 1 – хитозан; 2 – полиамид-6; 3 – полиакрилонитрил

Минимальная эффективность фильтрации наблюдается в отношении частиц с минимальным размером 300 нм , который детектор счетчика частиц обнаруживает: 65 и 58% для хитозана и полиамида-6 соответственно, 46% для полиакрилонитрила. С ростом размера частиц до 1000 нм происходит увеличение эффективности фильтрации: до 92% для хитозана, до 88% для полиамида-6, до 81% для полиакрилонитрила.

Заключение. Результаты полученных исследований показывают, что фильтры с наименьшим средним диаметром волокна и наибольшей плотностью имеют наибольшую эффективность фильтрации. Однако целесообразно использовать их только для тонкой очистки, так как они будут быстро забиты частицами больших размеров. Увеличение среднего диаметра волокон до 500 нм приводит к значительному снижению эффективности фильтрации частиц размером до 400 нм : 45 и 43% для хитозана и полиамида-6 соответственно, 40% для полиакрилонитрила. Уменьшение плотности до $0,1 \text{ г/м}^2$ вызывает снижение эффективности фильтрации до 63% для хитозана, до 58% для полиамида-6, до 50% для полиакрилонитрила. В этом случае целесообразно уменьшить средний диаметр и плотность нановолокна для получения наиболее эффективного фильтра.

Литература

1. Филатов Ю. Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). М.: Нефть и Газ, 1997. 297 с.
2. Матвеев А. Т., Афанасов И. М. Получение нановолокон методом электроформования. М.: Химия, 2010. 83 с.
3. Ramakrishna S., Fujihara K., Zuwei M. An introduction to Electrospinning and nanofibers. Singapor: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005. 382 p.
4. Шутов А. А. Формирование и зарядка струй, капель и пленок слабопроводящих жидкостей в электрическом поле: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 02.00.04. М., 2008. 46 с.

References

1. Filatov Yu. N. *Elektroformovaniye voloknistykh materialov (EFV-protsess)* [Electrospinning of fibrous materials]. Moscow, Neft' i Gaz Publ., 1997. 297 p.
2. Matveev A. T., Afanasov I. M. *Polucheniye nanovolokon metodom elektroformovaniya* [Preparation of nanofibers by electrospinning]. Moscow, Khimiya Publ., 2010. 83 p.
3. Ramakrishna S., Fujihara K., Zuwei M. An introduction to Electrospinning and nanofibers. Singapor, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005. 382 p.
4. Shutov A. A. *Formirovaniye i zaryadka struy, kapel' i plenok slaboprovodyashchikh zhidkostey v elektricheskoy pole. Avtoref. dis. dokt. fiz.-mat. nauk* [The formation of jets and charging, drops and low conductive films in electric field fluids. Abstract of thesis doct. of phis. and math. sci.]. Moscow, 2008. 46 p.

Информация об авторах

Прищепенко Дмитрий Викторович – ассистент кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: bdv91@list.ru

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

Information about the authors

Prishchepenko Dmitriy Viktorovich – assistant lecturer, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bdv91@list.ru

Prokopchuk Nikolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

Поступила 19.11.2018

УДК 621.793:620.197

В. Г. Матыс, Н. П. Иванова, В. А. Ашуйко, Л. Н. Новикова
Белорусский государственный технологический университет

**ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ,
ПОЛУЧЕННЫХ НА ЦИНКЕ В МОЛИБДАТНО-ФОСФАТНОМ
И МОЛИБДАТНО-ВАНАДАТНОМ РАСТВОРАХ**

Цель работы – разработка не содержащего хром раствора для пассивации гальванических цинковых покрытий. Пассивация гальванических цинковых покрытий проводилась из растворов 0,1 М Na_2MoO_4 + 0,15 М Na_3PO_4 (NH_4VO_3). Влияние времени пассивации и ультразвуковой обработки в процессе пассивации на защитные свойства получаемых конверсионных покрытий на гальваническом цинке исследовано методом капли и электрохимическим методом поляризационных кривых в 3%-ном растворе NaCl . Проведена статистическая обработка результатов исследования защитных свойств покрытий и определены допустимые уровни значимости для эффектов исследованных факторов. Замена фосфата на ванадат в растворе пассивации приводит к снижению блокирующих свойств получаемых конверсионных покрытий, согласно методу капли, ориентировочно в 10 раз, при этом плотности тока коррозии возрастают примерно в 2 раза. В фосфатсодержащем растворе увеличение времени пассивации с 1 до 3 мин повышает блокирующие свойства покрытий приблизительно в 3 раза и снижает токи коррозии примерно в 2 раза. В ванадатсодержащем растворе увеличение времени пассивации незначительно снижает защитные свойства покрытий, повышая токи коррозии. Ультразвуковая обработка в процессе пассивации в среднем улучшает защитные свойства покрытий, однако эффект статистически незначим, допустимый уровень значимости – более 30%.

Ключевые слова: цинк, молибдат, ванадат, пассивация, конверсионное покрытие.

V. G. Matys, N. P. Ivanova, V. A. Ashuyko, L. N. Novikova
Belarusian State Technological University

**PROTECTION PROPERTIES OF CONVERSION COATINGS PREPARED
ON ZINC IN THE MOLYBDATE-PHOSPHATE
AND MOLYBDATE-VANADATE SOLUTIONS**

The purpose of the work is development of the chromium free solution for passivation of galvanized steels. The base solution for passivation is 0.1 M Na_2MoO_4 + 0.15 M Na_3PO_4 (NH_4VO_3). Influence of treatment time, replacement of phosphate onto metavanadate in the base solution and ultrasound treatment during passivation on the protective properties of the conversion coatings on the galvanized steel were studied by means of drop method and electrochemical polarization method in the 3% NaCl . Statistical treatment of results of studying protective properties of coverings was carried out. Confidence levels for effects of investigated factors were defined. Replacement of the phosphate onto metavanadate reduces blocking properties of conversion coatings approximately 10 times according to drop method apparently corrosion current densities are increased for about 2 times. In the phosphate containing solution rising of passivation time from 1 to 3 min increases blocking properties of coverings up to 3 times and decreases corrosion current densities approximately 2 times. In the vanadate containing solution rising of the passivation time decreases protective properties of coverings by increasing corrosion current densities. Ultrasound treatment during passivation in average increases protective properties of coatings, but the effect is statistically insignificant, confidence level is more than 30%.

Key words: zinc, molybdate, vanadate, passivation, conversion coating.

Введение. Гальванические цинковые покрытия широко используются для защиты углеродистой и низколегированной стали от коррозии. Коррозионная стойкость самих покрытий определяет длительность защиты покрываемых изделий от коррозионного разрушения. Для повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий их подвергают пассивации, которая является необходимой финишной операцией в технологии гальванического цинкования. В результате ее на поверхности цинка

формируются конверсионные покрытия, представляющие собой тонкие оксидно-солевые пленки, значительно повышающие коррозионную стойкость цинковых покрытий и придающие им декоративный вид. Традиционно для пассивации используют растворы на основе соединений шестивалентного хрома, которые позволяют получать коррозионностойкие хроматные конверсионные покрытия (ХКП).

Высокая коррозионная стойкость ХКП определяется его высокими блокирующими и ин-

гибирующими свойствами [1–3]. Эти покрытия содержат в своем составе соединения Cr (III), в основном оксид Cr_2O_3 , который, обладая низкой растворимостью в водной среде в широком диапазоне pH, определяет высокие блокирующие свойства покрытия. Наличие в ХКП соединений Cr (VI) – хроматов – обуславливает высокие ингибирующие свойства покрытия. Хромат-ионы во влажной среде способны мигрировать вдоль поверхности и восстанавливаться на активных катодных участках, формируя нерастворимые соединения Cr (III) и, таким образом, обеспечивая известное свойство «самозалечивания» ХКП. Соединения Cr (VI) в ХКП не образуют отдельных фаз и присутствуют в адсорбированном состоянии. Кроме того, в состав ХКП входит значительное количество воды, что обеспечивает подвижность хромат-ионов. После термообработки ХКП теряют защитные свойства вследствие потери воды. Согласно [3], в состав ХКП входит 25–30% соединений Cr (III), 15–20% воды, 7–12% соединений Cr (VI). Содержание цинка в ХКП – всего лишь 2,5–3,0%. Толщина желтых ХКП, как правило, варьирует от 0,1 до 0,6 мкм. Состав и защитные свойства ХКП сильно зависят от качества поверхности цинка и от условий осаждения покрытия: состава раствора, pH, времени и температуры осаждения.

Однако соединения шестивалентного хрома экологически чрезвычайно опасны, и в развитых странах введен запрет на содержание хроматов в продукции автомобилестроения и электроники, в связи с чем актуальными являются задачи поиска соединений, альтернативных хроматам, и разработки на их основе растворов бесхромовой пассивации цинковых покрытий. К настоящему времени для пассивации используют растворы на основе трехвалентного хрома. Однако при некоторых условиях возможно окисление трехвалентного хрома в шестивалентный, поэтому желательно иметь растворы, не содержащие вообще соединений хрома.

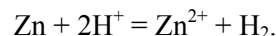
Альтернативой хроматам могут служить оксоанионы переходных металлов, в частности молибдаты. Молибден является ближайшим аналогом хрому в периодической системе элементов, поэтому не случайно в качестве альтернативы хроматам для пассивации гальванического цинка стали рассматривать молибдаты. Интенсивные исследования молибдатов в качестве основных компонентов растворов для пассивации гальванических цинковых покрытий проводились начиная с 80-х гг. прошлого века [4–18]. Однако молибдатные конверсионные покрытия (МКП) проявляли более слабые защитные свойства по сравнению с ХКП. Недостаточная коррозионная стойкость МКП по сравнению

с ХКП связана как с низкими блокирующими свойствами компонентов МКП, так и с более низкими ингибирующими свойствами молибдат-ионов вследствие более слабых окислительных свойств в сравнении с хромат-ионами [1].

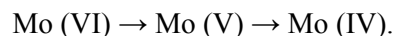
Состав МКП зависит от условий формирования, состояния поверхности цинка и имеет аморфную структуру так же, как и состав ХКП. Но в отличие от хрома, химия молибдена значительно более богатая и сложная. Молибден образует разнообразные полиоксосоединения как в растворе, так и в твердой фазе [19]. Исследования состава МКП методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показали наличие в покрытии молибдена в степенях окисления +6 [9, 17, 18, 20–23], +5 [7, 18, 21, 22], +4 [9, 17, 20, 21, 23] и даже +2 [18, 22].

В растворе Mo (VI) существует в виде различных ионов в зависимости от pH среды и от общего содержания молибдат-ионов в растворе. С уменьшением pH и с увеличением общей концентрации молибдена в растворе происходит постепенный переход от мономолибдата MoO_4^{2-} к полимолибдатам. В литературе нет однозначного мнения по преобладающим формам молибдат-ионов в растворе. Так, согласно атласу электрохимических равновесий Пурбе [24, 25], преобладающими формами в слабкокислой среде ($4,5 < \text{pH} < 6$) являются тримолибдат-ионы $\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4-}$, а в кислой среде ($1,5 < \text{pH} < 4,5$) – гексамолибдат-ионы $\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{6-}$. Согласно справочнику Гмелина [26], наиболее надежно установлено существование как в твердой фазе, так и в растворе при общем содержании молибдена 0,1 М в слабкокислой среде гептамолибдат-ионов $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, а в кислой среде большого полианиона $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}^{8-}$.

Механизм образования МКП в кислой среде напоминает таковой для ХКП. Конверсионное покрытие образуется в результате параллельного протекания двух основных реакций. Первая реакция представляет собой растворение цинка под действием ионов водорода с образованием молекулярного водорода:

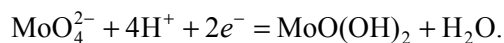


Вторая основная реакция представляет собой восстановление на катодных участках соединений Mo (VI) и образование соединений в более низких степенях окисления молибдена. Продукты восстановления Mo (VI) иногда не записывают, а процесс восстановления представляют схемой [17, 21]:

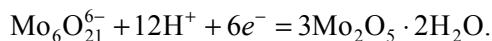


Чаще всего предполагается, что восстановление идет до Mo (IV) и основным продуктом восстановления является гидратированный

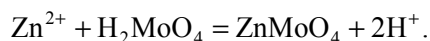
оксид MoO_2 [13, 17, 23], который также можно представить в форме $\text{MoO}(\text{OH})_2$ [20]:



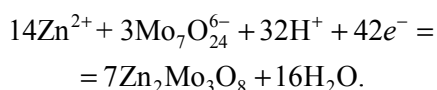
При восстановлении до Mo (V) в кислой среде предполагают образование гидратированного оксида молибдена (V) [25]:



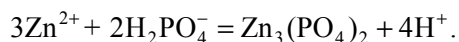
Также предполагается образование молибдата цинка в составе МКП [23, 27]:



Изучение ближнего окружения атомов Mo в образцах черных МКП с использованием уникального метода анализа тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей [28] показало, что в покрытии присутствуют Mo (IV) в виде смешанного оксида цинка-молибдена состава $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ и Mo (VI) в виде гептамолибдат-ионов $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Содержание Mo (VI) в МКП составляет от 30 до 40% по отношению к общему содержанию Mo . Механизм образования МКП представляется следующим образом: растворение Zn под действием ионов H^+ с образованием ионов Zn^{2+} и H_2 ; восстановление ионов Mo (VI) до соединений Mo (IV) на катодных участках поверхности; осаждение гидратированного смешанного оксида Zn-Mo (IV) вследствие локального подщелачивания среды у поверхности из-за выделения водорода с одновременным захватыванием в осадок гептамолибдат-ионов из раствора. Данный механизм выражают следующей реакцией:



Для повышения блокирующих свойств МКП необходимо, чтобы в его состав входили как можно менее растворимые соединения. Так, формирование МКП в присутствии фосфат-ионов приводит к образованию в покрытии нерастворимого фосфата цинка [17, 22, 27, 29, 30]:



Техническим результатом исследований по получению молибдат-фосфатных конверсионных покрытий на цинке явилась разработка в начале 90-х гг. технологий пассивации гальванических цинковых покрытий Molyphos 66 и Molyphos 33 [6, 16, 18], отличающихся относительно высоким содержанием в растворе Mo / P 0,66 и 0,33 соответственно. Различные коррозионные тесты покрытий показали, что в циклических тестах, когда покрытие периодически высыхает, в том числе в натуральных климатических испытаниях, коррозионная стойкость покрытий

Molyphos сравнима с желтыми ХКП. Однако в непрерывных тестах, когда покрытие находится под непрерывным воздействием влажной коррозионной среды, в том числе в испытаниях в камере соляного тумана (ASTM B117), покрытия Molyphos показали очень скромные результаты. В частности, время выдержки в камере соляного тумана (ASTM B117) составляет около 24 ч. Последний тест является стандартом де-факто для характеристики коррозионной стойкости финишных гальванических покрытий цинка и его сплавов в машиностроительной отрасли, и требования к коррозионной стойкости продукции определяются по результатам данного теста. В большинстве случаев время выдержки в камере соляного тумана должно быть около 100 ч и более. Видимо, по этой причине технологии Molyphos в настоящее время отсутствуют на рынке.

Тем не менее исследования молибдат-фосфатных конверсионных покрытий на цинке продолжаются [20–23, 25, 27–39]. Так, в патенте [39] утверждается, что использование добавок фторида церия либо амино- или гидроксокарбоновых кислот в стандартном растворе Molyphos 66 приводит к получению покрытий, выдерживающих более 300 ч в камере соляного тумана. Также значительное повышение коррозионной стойкости покрытий достигается при добавлении в молибдатный раствор пассивации соединений кремния либо в форме силикатов [33, 36], либо в форме алкоксисилана [33].

Ванадаты известны своим ингибирующим действием на коррозию сталей и широко изучались в качестве пассиваторов для алюминия и его сплавов [40–50].

Ванадатные конверсионные покрытия на цинке исследовались как альтернатива хроматным покрытиям для гальванически оцинкованной стали [51–56]. Авторами патента [51] предложен сложный многокомпонентный раствор бесхромовой пассивации оцинкованной стали, содержащий в качестве ингибитора коррозии метаванадат аммония. В состав этого раствора должны входить также следующие компоненты: соединение, полученное конденсацией тетраалкоксисилана со сложным силаном, содержащим глицидную группу в присутствии хелатирующего агента (уксусная, муравьиная или фосфористая кислота); двойной карбонат циркония и нитрат. Осаждение покрытия производится при $\text{pH} = 8–10$.

Механизм ингибирующего действия ванадатов на коррозию цинка еще недостаточно выяснен. В работе [52] отмечается, что ванадаты замедляют как катодную реакцию восстановления кислорода, так и анодную реакцию растворения Zn в 0,1 М NaCl . При длительной выдержке

Zn в растворе NaCl в присутствии NaVO₃ на поверхности возможно образование адсорбированных поливанадатов, а при недлительной выдержке, вероятно, происходит стабилизация пассивационных пленок состава Zn₅(CO₃)₂(OH)₆, формируемых на поверхности Zn в водном растворе NaCl. Исследования ВКП на поверхности Zn методом РФЭС указывают на содержание в их составе оксидов V₂O₅, VO₂ или их гидратов V₂O₅ · nH₂O и VO(OH)₂ [53, 56].

Целью работы было изучение зависимости защитных свойства конверсионных покрытий от замещения фосфат-ионов на ванадат-ионы в растворе пассивации Molyphos 66, а также от времени пассивации и наличия ультразвуковой обработки.

Основная часть. В качестве объектов исследования использовалась углеродистая сталь марки 08 кп. Образцы стали представляли собой приблизительно квадратные пластинки размером 2×2 см и толщиной 0,8 мм. Поверхность образцов перед осаждением цинковых покрытий зачищалась последовательно мелкозернистой наждачной бумагой P240, P600 и P1500. Затем образцы обезжиривались в ацетоне и промывались дистиллированной водой. Непосредственно перед цинкованием проводилась активация поверхности стали погружением на 0,5–1,0 мин в раствор H₂SO₄ (90 г/л).

Гальванические цинковые покрытия толщиной 9 мкм были получены из слабокислого (pH = 5,2–5,9) электролита цинкования состава: ZnCl₂ – 110 г/дм³; KCl – 10 г/дм³; H₃BO₃ – 30 г/дм³; АС-66А – 35 мл/дм³; АС-66В – 0,8 мл/дм³. Осаждение цинка проводилось при катодной плотности тока 2 А/дм².

После цинкования выполнялось осветление полученного цинкового покрытия погружением образцов в раствор HNO₃ (25 г/л) на 10–20 с. Сразу же после осветления проводилась пассивация цинкового покрытия в исследуемых растворах пассивации. После каждой операции (активации, цинкования, осветления, пассивации) образцы промывались ~1 мин в проточной водопроводной воде и затем ополаскивались в дистиллированной воде в течение ~15–20 с.

Получение конверсионного покрытия проводилось при комнатной температуре погружением образцов в раствор пассивации. Время выдержки составляло 1 и 3 мин. Использовались молибдат-фосфатный раствор пассивации состава 0,1 М Na₂MoO₄ + 0,15 М Na₃PO₄ (Мо-Р) и молибдат-ванадатный раствор аналогичного состава 0,1 М Na₂MoO₄ + 0,15 М NH₄VO₃ (Мо-В). Кислотность растворов доводилась до pH = 3 с помощью концентрированного раствора H₂SO₄. Для изучения влияния сонохимической обработки (ультразвука) в процессе получения по-

крытий на их защитные свойства осаждение конверсионных покрытий производилось в ультразвуковой ванне УЗВ-3/100-ТН (Россия) объемом 2,8 л, работающей при частоте пьезоэлектрических преобразователей 22 кГц с номинальной мощностью генератора 100 Вт. Для приготовления всех растворов использовались реактивы марки «х.ч.» или «ч.д.а.».

Таким образом, при получении конверсионных покрытий варьировались три фактора: состав раствора, время пассивации и ультразвуковая обработка в процессе пассивации. Каждый из факторов изменялся на двух уровнях. Состав раствора – Мо-Р и Мо-В. Время пассивации – 1 и 3 мин. Ультразвуковая обработка – без ультразвука и с ультразвуком. Весь эксперимент в соответствии с теорией планирования эксперимента [57] представлял собой полный факторный эксперимент 2³. Матрица планирования эксперимента в кодированных значениях факторов представлена в табл. 1. Фактор x_t – время пассивации: нижний уровень фактора (–1) соответствует 1 мин, верхний уровень (+1) – 3 мин. Фактор x_{US} представляет собой ультразвуковую обработку: нижний уровень фактора – без ультразвуковой обработки, верхний – с ультразвуковой обработкой. Последний фактор x_{РV} характеризует состав раствора: нижний уровень фактора соответствует раствору Мо-Р, верхний – раствору Мо-В. Статистические оценки влияния рассматриваемых факторов на параметры защитной способности покрытий проводились по двум параллельным опытам.

Таблица 1

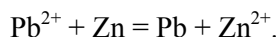
Матрица планирования эксперимента

Номер опыта	Факторы		
	x _t	x _{US}	x _{РV}
1	–1	–1	–1
2	+1	–1	–1
3	–1	+1	–1
4	+1	+1	–1
5	–1	–1	+1
6	+1	–1	+1
7	–1	+1	+1
8	+1	+1	+1

Коррозионная устойчивость полученных покрытий на гальванически оцинкованной стали исследовалась методом капли и электрохимическим методом поляризационных кривых. Исследование коррозионной устойчивости проводилось не ранее чем через сутки после получения покрытия.

Испытания защитных свойств методом капли осуществлялись с применением раствора уксуснокислого свинца с концентрацией 50 г/дм³

(ГОСТ 9.302–88). Капля раствора помещалась на поверхность образца и отмечалось время появления сплошного темного пятна в результате диффузии ионов свинца через конверсионное покрытие к поверхности цинка и протекания реакции контактного выделения свинца:



Время появления сплошного темного пятна характеризует, таким образом, пористость или барьерные свойства покрытия. Чем больше это время, тем меньше пористость и выше барьерные свойства полученного покрытия. Для каждого образца проводилось по пять параллельных определений.

Электрохимическим методом поляризационных кривых определялись потенциалы и токи коррозии образцов в растворе 3%-ного (мас.) NaCl. Поляризационные кривые были получены в трехэлектродной ячейке. Вспомогательный электрод – платина, электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод (нхсэ). Перед снятием поляризационных кривых образец выдерживался в растворе ~5 мин до установления постоянного значения потенциала. Затем проводилась поляризация образца от стационарного потенциала в катодную область со скоростью 1 мВ/с до потенциала –1,3 В (хсэ). Далее направление развертки изменялось и электрод поляризовался в анодную область до достижения анодной плотности тока ~0,1 мА/см², после чего направление развертки потенциала снова изменялось. Таким образом, регистрировалось два цикла поляризационных кривых в диапазоне потенциалов приблизительно от –1,3 до –0,9 В (хсэ). Поляризационные кривые были получены с использованием потенциостата IPC-PRO M, подключенного к персональному компьютеру с программным обеспечением IPC2000.

Метод капли. Замена фосфата на ванадат в растворе пассивации приводит к катастрофическому снижению барьерных свойств покрытий, согласно методу капли. Так, среднее время появления сплошного черного пятна (τ) для покрытий, полученных в растворе Мо-V, оказалось более чем в 10 раз меньше, чем для покрытий, полученных из раствора Мо-P (рис. 1). Видимо, образующиеся при пассивации соединения ванадия в покрытии не обеспечивают получения такой же сплошной нерастворимой пленки как фосфаты.

Как видно из рис. 1, ультразвуковая обработка в фосфатсодержащем растворе увеличивает защитные свойства покрытий, а в ванадатсодержащем растворе – в среднем уменьшает. Однако в обоих растворах эффект ультразвуковой обработки лежит в пределах погрешности

опыта. Увеличение времени пассивации улучшает защитные свойства покрытий в обоих растворах, но в растворе Мо-P этот эффект выражен сильнее, чем в растворе Мо-V. Увеличение времени пассивации с 1 до 3 мин в растворе Мо-P увеличивает τ в среднем в 3 раза.

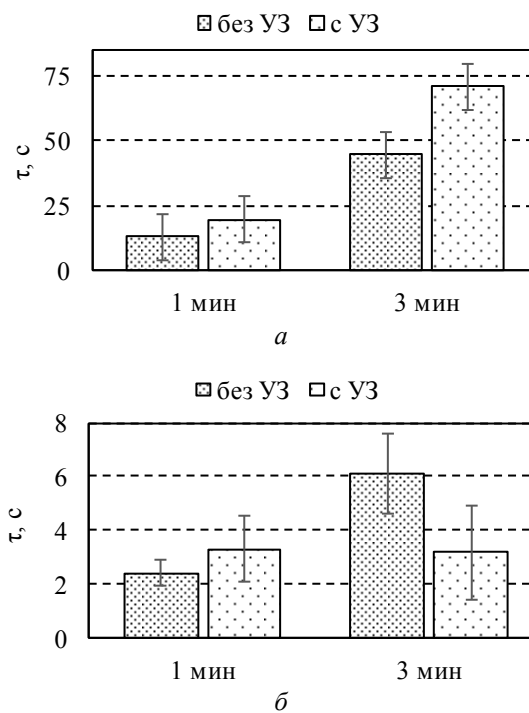


Рис. 1. Время появления сплошного черного пятна для покрытий, полученных в молибдат-фосфатных (а) и молибдат-ванадатных (б) растворах

Для оценки усредненных эффектов времени пассивации и ультразвуковой обработки на τ было проведено построение линейной регрессионной модели. Модели строились отдельно для каждого раствора пассивации, поскольку значения τ для разных растворов отличаются примерно на порядок.

Линейное уравнение регрессии в кодированных значениях факторов для покрытий, полученных из раствора Мо-P, характеризует зависимость параметра τ от времени пассивации и ультразвуковой обработки и имеет вид

$$\tau = 36,9 + 20,6x_t + 8,2x_{УЗ}. \quad (1)$$

По коэффициентам уравнения можно оценить усредненный эффект факторов на параметр защитной способности покрытия. Так, увеличение времени пассивации с 1 до 3 мин увеличивает время τ в среднем на 20,6 с, а ультразвуковая обработка только на 8,2 с. Для оценки значимости эффектов факторов были рассчитаны допустимые уровни значимости (α), учитывающие усредненную дисперсию определения параметра защитной способности. Допустимый

уровень значимости можно представить как вероятность того, что эффект фактора равен нулю или что фактор не влияет на параметр защитной способности. Обычно допустимый уровень значимости для фактора должен быть 0,1 или ниже, чтобы считать эффект фактора значимым. Статистический анализ (табл. 2) показывает, что время пассивации оказывает значимый эффект на защитную способность покрытий, полученных в растворе Мо-Р, тогда как значимость эффекта ультразвуковой обработки низкая.

Таблица 2

**Эффекты факторов
и допустимые уровни значимости (α)
для параметра τ в разных растворах**

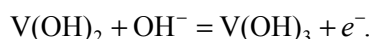
Факторы	Эффект фактора		α	
	Мо-Р	Мо-V	Мо-Р	Мо-V
x_t	20,6	0,9	0,03	0,66
x_{US}	8,2	-0,5	0,39	0,81

Для раствора Мо-V линейное уравнение регрессии, аналогичное (1), имеет вид

$$\tau = 3,8 + 0,9x_t - 0,5x_{US}. \quad (2)$$

Из уравнения следует, что покрытия, полученные в растворе Мо-V, имеют значительно меньшее среднее время τ , чем покрытия, полученные в растворе Мо-Р (1). Влияние времени пассивации и ультразвуковой обработки на параметр защитной способности покрытий, полученных в растворе Мо-V, статистически незначимо (табл. 2).

Электрохимический метод. Поляризационные кривые в 3%-ном NaCl для покрытий, полученных в разных растворах, представлены на рис. 2. Поляризационные кривые для покрытий, полученных в молибдат-ванадатном растворе, отличаются значительно большими токами, которые обусловлены протеканием редокс-процессов с участием соединений, входящих в конверсионное покрытие. Так, максимум тока на анодной ветви кривой в диапазоне потенциалов от -1,2 до -1,15 В может быть связан с окислением V (II) до V (III) [58]:



$V(OH)_2$ в покрытии может образоваться в результате восстановления соединений ванадия после катодной поляризации до -1,3 В.

Можно отметить на катодных ветвях кривых (рис. 2) нечетко выраженный максимум тока при потенциалах около -1,25 В, который можно приписать реакции восстановления оксида цинка [59] на окисленной поверхности цинка после анодной поляризации:

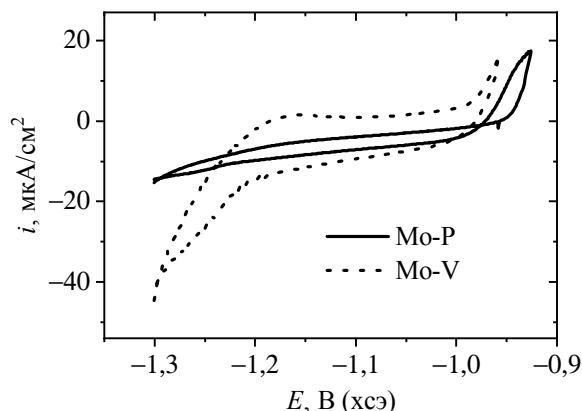
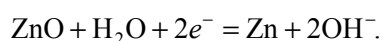


Рис. 2. Поляризационные кривые в 3%-ном NaCl для покрытий, полученных в разных растворах при времени пассивации 3 мин; 1 мВ/с

На рис. 3 представлены диаграммы плотностей токов коррозии, рассчитанные как точки пересечения экстраполированных тафелевских катодных и анодных участков поляризационных кривых для покрытий, полученных из растворов Мо-Р (рис. 3, а) и Мо-V (рис. 3, б). Видно, что покрытия, полученные в растворе Мо-Р, имеют в среднем более низкие значения плотностей токов коррозии по сравнению с покрытиями, полученными в растворе Мо-V. С увеличением времени обработки и при использовании ультразвука плотности токов коррозии для покрытий, полученных в растворе Мо-Р, закономерно уменьшаются. Время пассивации оказывает более значительное влияние: увеличение времени пассивации с 1 до 3 мин снижает токи коррозии примерно в 2 раза (рис. 3, а).

Покрытия, полученные в растворе Мо-V, с увеличением времени пассивации показывают более высокие значения плотностей токов коррозии, что позволяет говорить не об ингибирующем действии ванадатов на скорость коррозии цинка, а об их каталитическом действии. Впрочем, значимость эффектов времени пассивации и ультразвуковой обработки на величину плотности тока коррозии покрытий, полученных в растворе Мо-V, невелика (табл. 3).

Линейное уравнение регрессии, характеризующее зависимость логарифма плотности тока коррозии от времени пассивации и ультразвуковой обработки в кодированных значениях факторов, для покрытий, полученных в растворе Мо-Р, имеет вид

$$\lg i_{\text{кор}} = -5,62 - 0,17x_t - 0,07x_{US}. \quad (3)$$

Аналогичное уравнение для раствора Мо-V имеет вид

$$\lg i_{\text{кор}} = -5,36 + 0,06x_t - 0,05x_{US}. \quad (4)$$

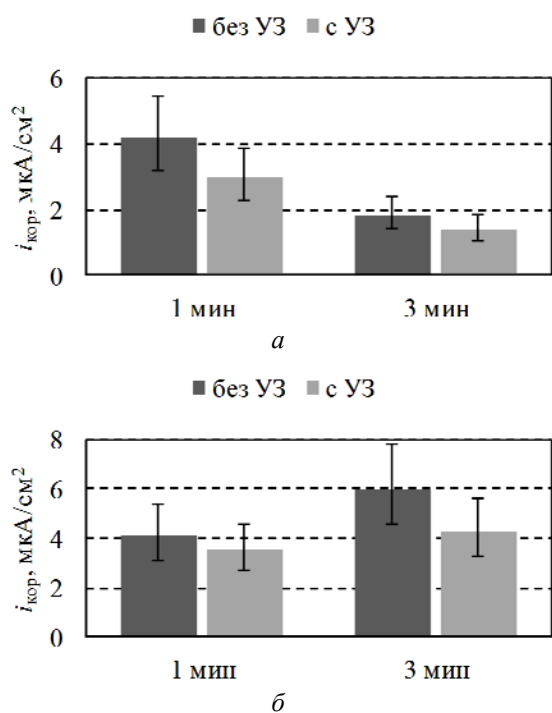


Рис. 3. Плотности токов коррозии в 3%-ном NaCl для покрытий, полученных в растворах Mo-P (а) и Mo-V (б) при разных условиях

В табл. 3 представлены рассчитанные значения эффектов времени пассивации и ультразвуковой обработки на величину плотностей токов коррозии покрытий и допустимые уровни значимости для этих эффектов. Значимое влияние на плотность тока коррозии оказывает только время пассивации и только для покрытий, получаемых в растворе Mo-P: увеличение времени пассивации уменьшает плотность тока коррозии и, соответственно, повышает защитные свойства покрытия. Эти результаты нахо-

дятся в согласии с результатами, полученными методом капли (табл. 2).

Таблица 3

Эффекты факторов и допустимые уровни значимости (α) для плотности тока коррозии покрытий, полученных в разных растворах

Факторы	Эффект фактора		α	
	Mo-P	Mo-V	Mo-P	Mo-V
x_t	-0,17	+0,06	0,03	0,34
x_{US}	-0,07	-0,05	0,32	0,42

Закключение. Результаты исследования защитных свойств конверсионных покрытий, полученных в молибдатных растворах пассивации двумя независимыми методами, показали:

1) замена фосфата на ванадат в стандартном в растворе Molyphos 66 [16, 18] приводит к значительному снижению защитных свойств получаемых конверсионных покрытий: блокирующие свойства снижаются примерно в 10 раз, а токи коррозии увеличиваются в 2 раза;

2) статистически значимое влияние на защитные свойства покрытий оказывает время пассивации в молибдат-фосфатном растворе: время t , характеризующее блокирующие свойства покрытий, увеличивается приблизительно в 3 раза при увеличении времени пассивации от 1 до 3 мин, а плотности тока коррозии, характеризующие общую скорость коррозии, уменьшаются примерно в 2 раза;

3) эффект ультразвуковой обработки в процессе получения конверсионных покрытий оказывает в среднем положительное влияние на защитные свойства получаемых конверсионных покрытий, однако статистическая значимость этого эффекта невелика, уровень значимости не превышает 30%.

Литература

1. Self-repairing oxides to protect zinc: Review, discussion and prospects / S. Thomas [et al.] // Corrosion Science. 2013. Vol. 69. P. 11–22.
2. Chromate conversion coatings formation on zinc studied by electrochemical and electrohydrodynamical impedances / A. A. O. Magalhaes [et al.] // Journal of the Electrochemical Society. 2003. Vol. 150, no. 1. P. B16–B25.
3. Zhang X. G. Corrosion and Electrochemistry of Zinc. New York: Springer Science+Business Media, 1996. 474 p.
4. Bijimi D., Gabe D. R. Passivation Studies using Group VIA Anions III Anodic treatment of zinc // British Corrosion Journal. 1983. Vol. 18, no. 3. P. 138–141.
5. Wilcox G. D., Gabe D. R. Passivation Studies using Group VIA Anions: IV Cathodic redox reactions and film formation // British Corrosion Journal. 1984. Vol. 19, no. 4. P. 196–200.
6. Method for post-treatment of an article with a metallic surface as well as a treatment solution to be used in the method: pat. 5607521 USA / G. Bech-Nielsen, P. T. Tang; applicant Institutttet for Produktudvikling IPU. No. 244137; publish 04.03.1997. URL: <https://patents.google.com/patent/US5607521/en> (date of access: 15.12.2018).
7. Jahan F., Smith B. E. Characterization of molybdenum black coatings on zinc substrates // Journal of Materials Science. 1997. Vol. 32, no. 14. P. 3869–3874.

8. Almeida E., Fedrizzi L., Diamantino T. C. Oxidising alternative species to chromium VI in zinc-galvanised steel surface treatment. Part 2. An electrochemical study // *Surface and Coatings Technology*. 1998. Vol. 105. P. 97–101.
9. Oxidising alternative species to chromium VI in zinc galvanised steel surface treatment. Part 1. A morphological and chemical study / E. Almeida [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. 1998. Vol. 106, no. 1. P. 8–17.
10. Treacy G. M., Wilcox G. D., Richardson M. O. W. Behaviour of molybdate-passivated zinc coated steel exposed to corrosive chloride environments // *Journal of Applied Electrochemistry*. 1999. Vol. 29, no. 5. P. 647–654.
11. Vukasovich M. S., Farr J. P. G. Molybdate in corrosion inhibition: a review // *Polyhedron*. 1986. Vol. 5, no. 1. P. 551–559.
12. Wilcox G. D., Gabe D. R. Chemical molybdate conversion treatments for zinc // *Metal Finish*. 1988. Vol. 86, no. 9. P. 71–74.
13. Wilcox G. D., Gabe D. R., Warwick M. E. The development of passivation coatings by cathodic reduction in sodium molybdate solutions // *Corrosion Science*. 1988. Vol. 28, no. 6. P. 577–587.
14. Gabe D. R., Gould S. E. Black molybdate conversion coatings // *Surface and Coatings Technology*. 1988. Vol. 35, no. 1–2. P. 79–91.
15. Kurosawa K., Fukushima T. Effects of pH of an $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ type aqueous solution on the formation of chemical conversion coatings on steels // *Corrosion Science*. 1989. Vol. 29, no. 9. P. 1103–1114.
16. A method for post-treatment of an article with a metallic surface as well as a treatment solution to be used in the method: pat. WO1993010278A1 WIPO / G. Bech-Nielsen, P. T. Tang; applicant Instituttet for Produktudvikling IPU. No. PCT/DK92/00328; publish 27.05.1993. URL: <https://patents.google.com/patent/WO1993010278A1/en> (date of access: 15.12.2018).
17. Keping H., Jingli F. Colour Conversion Coatings on Zinc // *Transactions of the IMF*. 1996. Vol. 74, no. 1. P. 36–38.
18. Tang P. T., Bech-Nielsen G., Moller P. Molybdate based passivation of zinc // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1997. Vol. 75, no. 4. P. 144–148.
19. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена. М.: Ин-т геохимии и анал. химии, 1962. 305 с.
20. Growth and corrosion behavior of molybdate passivation film on hot dip galvanized steel / J. Lu [et al.] // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2003. Vol. 13, no. 1. P. 145–148.
21. MoO_4^{2-} as a soluble inhibitor for Zn in neutral and alkaline solutions / V. Shkirskiy [et al.] // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 99, no. 3. P. 31–41.
22. Fachikov L., Ivanova D. Surface treatment of zinc coatings by molybdate solutions // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258, no. 24. P. 10160–10167.
23. Synthesis and evaluation of corrosion resistance of molybdate-based conversion coatings on electroplated zinc / D. Liu [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 205, no. 7. P. 2328–2334.
24. Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. National Association of Corrosion Engineers, 1974. 644 p.
25. The molybdate-zinc conversion process / C. G. da Silva [et al.] // *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51, no. 1. P. 151–158.
26. Tytko K.-H. Oxomolybdenum Species in Solutions // *Mo Molybdenum: Molybdenum Oxide Hydrates. Oxomolybdenum Species in Aqueous Solutions*. Berlin; Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1986. P. 40–358.
27. Rout T. K., Bandyopadhyay N. Effect of molybdate coating for white rusting resistance on galvanized steel // *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2007. Vol. 54, no. 1. P. 16–20.
28. An EXAFS investigation of molybdate-based conversion coatings / J. A. Wharton [et al.] // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2003. Vol. 33, no. 7. P. 553–561.
29. Magalhaes A. A. O., Margarit I. C. P., Mattos O. R. Molybdate conversion coatings on zinc surfaces // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004. Vol. 572, no. 2. P. 433–440.
30. Lin B.-L., Lu J.-T., Kong G. Effect of molybdate post-sealing on the corrosion resistance of zinc phosphate coatings on hot-dip galvanized steel // *Corrosion Science*. 2008. Vol. 50, no. 4. P. 962–967.
31. Konno H., Narumi K., Habazaki H. Molybdate/Al (III) composite films on steel and zinc-plated steel by chemical conversion // *Corrosion Science*. 2002. Vol. 44, no. 8. P. 1889–1900.
32. SVET investigation into use of simple molybdate passivation treatments on electrodeposited zinc coatings / O. D. Lewis [et al.] // *Transactions of the IMF*. 2006. Vol. 84, no. 4. P. 188–195.

33. Song Y. K., Mansfeld F. Development of a Molybdate – Phosphate – Silane – Silicate (MPSS) coating process for electrogalvanized steel // *Corrosion Science*. 2006. Vol. 48. P. 154–164.
34. Singh D. D. N., Ghosh R. Molybdenum-phosphorus compounds based passivator to control corrosion of hot dip galvanized coated rebars exposed in simulated concrete pore solution // *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 202, no. 19. P. 4687–4701.
35. Walker D. E., Wilcox G. D. Molybdate based conversion coatings for zinc and zinc alloy surfaces: a review // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 2008. Vol. 86, no. 5. P. 251–259.
36. Hamlaoui Y., Tifouti L., Pedraza F. Corrosion behaviour of molybdate-phosphate-silicate coatings on galvanized steel // *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51, no. 10. P. 2455–2462.
37. Conversion coatings for zinc electrodeposits from modified molybdate solutions / O. D. Lewis [et al.] // *Transactions of the IMF*. 2010. Vol. 88, no. 2. P. 107–116.
38. A comparative study of corrosion inhibitors on hot-dip galvanized steel / I. A. Kartsonakis [et al.] // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 112. P. 289–307.
39. Molybdenum phosphate based corrosion resistant conversion coatings: pat. 6162508 USA / W. P. Trumble, P. T. Lawless; applicant Nortel Networks Ltd. No. 09/184054; publish 19.12.2000. URL: <https://patents.google.com/patent/US6162508?q=patent:6162508> (date of access: 15.12.2018).
40. Iannuzzi M., Frankel G. S. Mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates // *Corrosion Science*. 2007. Vol. 49, no. 5. P. 2371–2391.
41. Hurley B. L., Qiu S., Buchheit R. G. Raman Spectroscopy Characterization of Aqueous Vanadate Species Interaction with Aluminum Alloy 2024-T3 Surfaces // *Journal of the Electrochemical Society*. 2011. Vol. 158, no. 5. P. C125–C131.
42. Guan H., Buchheit R. G. Corrosion protection of aluminum alloy 2024-T3 by vanadate conversion coatings // *Corrosion*. 2004. Vol. 60, no. 3. P. 284–296.
43. Iannuzzi M., Young T., Frankel G. S. Aluminum Alloy Corrosion Inhibition by Vanadates // *Journal of the Electrochemical Society*. 2006. Vol. 153, no. 12. P. B533–B541.
44. Li J., Hurley B., Buchheit R. Inhibition Performance Study of Vanadate on AA2024-T3 at High Temperature by SEM, FIB, Raman and XPS // *Journal of the Electrochemical Society*. 2015. Vol. 162, no. 6. P. C219–C227.
45. Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy 2024-T3 by Aqueous Vanadium Species / K. D. Ralston [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. 2008. Vol. 155, no. 7. P. C350–C359.
46. Real-Time Monitoring of Aluminum Crevice Corrosion and Its Inhibition by Vanadates with Multiple Beam Interferometry in a Surface Forces Apparatus / B. R. Shrestha [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. 2015. Vol. 162, no. 7. P. C327–C332.
47. Wang P., Dong X., Schaefer D. W. Structure and water-barrier properties of vanadate-based corrosion inhibitor films // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, no. 3. P. 943–949.
48. Hamdy A. S., Doench I., Möhwald H. Vanadia-based coatings of self-repairing functionality for advanced magnesium Elektron ZE41 Mg-Zn-rare earth alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2012. Vol. 206, no. 17. P. 3686–3692.
49. Iannuzzi M., Kovac J., Frankel G. S. A study of the mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates using the split cell technique // *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 52, no. 12. P. 4032–4042.
50. Ralston K. D., Young T. L., Buchheit R. G. Electrochemical Evaluation of Constituent Intermetallics in Aluminum Alloy 2024-T3 Exposed to Aqueous Vanadate Inhibitors // *Journal of the Electrochemical Society*. 2009. Vol. 156, no. 4. P. C135–C146.
51. Surface-treatment solution for zinc or zinc alloy coated steel sheet and method for manufacturing zinc or zinc alloy coated steel sheet: pat. 9187829B2 USA / R. Kaneko, T. Matsuda, A. Matsuzaki, Y. Oshima; applicant JFE Steel Corporation (JP). No. 14/344140; publish 17.11.2015. URL: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO2&Sect2=HITOFF&p=1&u=%2Fmetahtml%2FPTO%2Fsearch-bool.html&r=1&f=G&l=50&col=AND&d=PTXT&s1=9187829&OS=9187829&RS=9187829> (date of access: 15.12.2018).
52. Hurley B. L., Ralston K. D., Buchheit R. G. Corrosion Inhibition of Zinc by Aqueous Vanadate Species // *Journal of the Electrochemical Society*. 2014. Vol. 161, no. 10. P. 471–475.
53. Zou Z., Li N., Li D. Corrosion protection properties of vanadium films formed on zinc surfaces // *Rare Metals*. 2011. Vol. 30, no. 2. P. 146–149.
54. Protective Action of Vanadate at Defected Areas of Organic Coatings on Zinc / A. Nazarov [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. 2005. Vol. 152, no. 7. P. B220.
55. Akulich N. E., Zharskii I. M., Ivanova N. P. A study of conversion coatings on vanadium/galvanic zinc // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017. Vol. 53, no. 3. P. 503–510.

56. A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates / Z. Zou [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509, no. 2. P. 503–507.

57. Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1976. 279 с.

58. The redox behavior of vanadium in alkaline solutions by cyclic voltammetry method / B. Liu [et al.] // *Electrochimica Acta*. 2012. Vol. 76. P. 262–269.

59. Flitt H. J., Schweinsberg D. P. Synthesis, matching and deconstruction of polarization curves for the active corrosion of zinc in aerated near-neutral NaCl solutions // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, no. 6. P. 1905–1914.

References

1. Thomas S., Birbilis N., Venkatraman M. S., Cole I. S. Self-repairing oxides to protect zinc: Review, discussion and prospects. *Corrosion Science*, 2013, vol. 69, pp. 11–22.

2. Magalhaes A. A. O., Tribollet B., Mattos O. R., Margarit I. C. P., Barcia O. E. Chromate conversion coatings formation on zinc studied by electrochemical and electrohydrodynamical impedances. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, vol. 150, no. 1, pp. B16–B25.

3. Zhang X. G. *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. New York, Springer Science+Business Media, 1996. 474 p.

4. Bijimi D., Gabe D. R. Passivation Studies using Group VIA Anions III Anodic treatment of zinc. *British Corrosion Journal*, 1983, vol. 18, no. 3, pp. 138–141.

5. Wilcox G. D., Gabe D. R. Passivation Studies using Group VIA Anions: IV Cathodic redox reactions and film formation. *British Corrosion Journal*, 1984, vol. 19, no. 4, pp. 196–200.

6. Bech-Nielsen G., Tang P. T. Method for post-treatment of an article with a metallic surface as well as a treatment solution to be used in the method. Patent USA, no. 5607521, 1997.

7. Jahan F., Smith B. E. Characterization of molybdenum black coatings on zinc substrates. *Journal of Materials Science*, 1997, vol. 32, no. 14, pp. 3869–3874.

8. Almeida E., Fedrizzi L., Diamantino T. C. Oxidising alternative species to chromium VI in zinc-galvanized steel surface treatment. Part 2. An electrochemical study. *Surface and Coatings Technology*, 1998, vol. 105, pp. 97–101.

9. Almeida E., Diamantino T. C., Figueiredo M. O., Carlos S. Oxidising alternative species to chromium VI in zinc galvanized steel surface treatment. Part 1. A morphological and chemical study. *Surface and Coatings Technology*, 1998, vol. 106, no. 1, pp. 8–17.

10. Treacy G. M., Wilcox G. D., Richardson M. O. W. Behaviour of molybdate-passivated zinc coated steel exposed to corrosive chloride environments. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999, vol. 29, no. 5, pp. 647–654.

11. Vukasovich M. S., Farr J. P. G. Molybdate in corrosion inhibition: a review. *Polyhedron*, 1986, vol. 5, no. 1, pp. 551–559.

12. Wilcox G. D., Gabe D. R. Chemical molybdate conversion treatments for zinc. *Metal Finishing*, 1988, vol. 86, no. 9, pp. 71–74.

13. Wilcox G. D., Gabe D. R., Warwick M. E. The development of passivation coatings by cathodic reduction in sodium molybdate solutions. *Corrosion Science*, 1988, vol. 28, no. 6, pp. 577–587.

14. Gabe D. R., Gould S. E. Black molybdate conversion coatings. *Surface and Coatings Technology*, 1988, vol. 35, no. 1–2, pp. 79–91.

15. Kurosawa K., Fukushima T. Effects of pH of an Na₂MoO₄-H₃PO₄ type aqueous solution on the formation of chemical conversion coatings on steels. *Corrosion Science*, 1989, vol. 29, no. 9, pp. 1103–1114.

16. Bech-Nielsen G., Tang P. T. A method for post-treatment of an article with a metallic surface as well as a treatment solution to be used in the method. Patent WIPO, no. WO1993010278A1, 1993.

17. Keping H., Jingli F. Colour Conversion Coatings on Zinc. *Transactions of the IMF*, 1996, vol. 74, no. 1, pp. 36–38.

18. Tang P. T., Bech-Nielsen G., Moller P. Molybdate based passivation of zinc. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1997, vol. 75, no. 4, pp. 144–148.

19. Busev A. I. *Analiticheskaya khimiya molibdena* [Analytical Chemistry of Molybdenum]. Moscow, Institut geokhimii i analiticheskoy khimii Publ., 1962. 305 p.

20. Lu J., Kong C., Chen J., Xu Q., Sui R. Growth and corrosion behavior of molybdate passivation film on hot dip galvanized steel. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2003, vol. 13, no. 1, pp. 145–148.

21. Shkirskiy V., Keil P., Hintze-Bruening H., Leroux F., Stimpfling T., Dragoie D., Ogle K., Volovitch P. MoO_4^{2-} as a soluble inhibitor for Zn in neutral and alkaline solutions. *Corrosion Science*, 2015, vol. 99, no. 3, pp. 31–41.
22. Fachikov L., Ivanova D. Surface treatment of zinc coatings by molybdate solutions. *Applied Surface Science*, 2012, vol. 258, no. 24, pp. 10160–10167.
23. Liu D., Yang Z., Wang Z., Zhang C. Synthesis and evaluation of corrosion resistance of molybdate-based conversion coatings on electroplated zinc. *Surface and Coatings Technology*, 2010, vol. 205, no. 7, pp. 2328–2334.
24. Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. National Association of Corrosion Engineers, 1974. 644 p.
25. da Silva C. G., Margarit-Mattos I. C. P., Mattos O. R., Perrot H., Tribollet B., Vivier V. The molybdate-zinc conversion process. *Corrosion Science*, 2009, vol. 51, no. 1, pp. 151–158.
26. Tytko K.-H. Oxomolybdenum Species in Solutions. *Mo Molybdenum Oxide Hydrates. Oxomolybdenum Species in Aqueous Solutions*. Berlin; Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 1986, pp. 40–358.
27. Rout T. K., Bandyopadhyay N. Effect of molybdate coating for white rusting resistance on galvanized steel. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2007, vol. 54, no. 1, pp. 16–20.
28. Wharton J. A., Ross D. H., Treacy G. M., Wilcox G. D., Baldwin K. R. An EXAFS investigation of molybdate-based conversion coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2003, vol. 33, no. 7, pp. 553–561.
29. Magalhaes A. A. O., Margarit I. C. P., Mattos O. R. Molybdate conversion coatings on zinc surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, vol. 572, no. 2, pp. 433–440.
30. Lin B.-L., Lu J.-T., Kong G. Effect of molybdate post-sealing on the corrosion resistance of zinc phosphate coatings on hot-dip galvanized steel. *Corrosion Science*, 2008, vol. 50, no. 4, pp. 962–967.
31. Konno H., Narumi K., Habazaki H. Molybdate/Al (III) composite films on steel and zinc-plated steel by chemical conversion. *Corrosion Science*, 2002, vol. 44, no. 8, pp. 1889–1900.
32. Lewis O. D., Greenfield D., Akid R., Dahm R. H., Wilcox G. D. SVET investigation into use of simple molybdate passivation treatments on electrodeposited zinc coatings. *Transactions of the IMF*, 2006, vol. 84, no. 4, pp. 188–195.
33. Song Y. K., Mansfeld F. Development of a Molybdate – Phosphate – Silane – Silicate (MPSS) coating process for electrogalvanized steel. *Corrosion Science*, 2006, vol. 48, pp. 154–164.
34. Singh D. D. N., Ghosh R. Molybdenum-phosphorus compounds based passivator to control corrosion of hot dip galvanized coated rebars exposed in simulated concrete pore solution. *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 202, no. 19, pp. 4687–4701.
35. Walker D. E., Wilcox G. D. Molybdate based conversion coatings for zinc and zinc alloy surfaces: a review. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2008, vol. 86, no. 5, pp. 251–259.
36. Hamlaoui Y., Tifouti L., Pedraza F. Corrosion behaviour of molybdate-phosphate-silicate coatings on galvanized steel. *Corrosion Science*, 2009, vol. 51, no. 10, pp. 2455–2462.
37. Lewis O. D., Greenfield D., Akid R., Dahm R. H., Wilcox G. D. Conversion coatings for zinc electrodeposits from modified molybdate solutions. *Transactions of the IMF*, 2010, vol. 88, no. 2, pp. 107–116.
38. Kartsonakis I. A., Stanciu S. G., Matei A. A., Hristu R., Karantonis A., Charitidis C. A. A comparative study of corrosion inhibitors on hot-dip galvanized steel. *Corrosion Science*, 2016, vol. 112, pp. 289–307.
39. Trumble W. P., Lawless P. T. Molybdenum phosphate based corrosion resistant conversion coatings. Patent USA, no. 6162508, 2000.
40. Iannuzzi M., Frankel G. S. Mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates. *Corrosion Science*, 2007, vol. 49, no. 5, pp. 2371–2391.
41. Hurley B. L., Qiu S., Buchheit R. G. Raman Spectroscopy Characterization of Aqueous Vanadate Species Interaction with Aluminum Alloy 2024-T3 Surfaces. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, vol. 158, no. 5, pp. C125–C131.
42. Guan H., Buchheit R. G. Corrosion protection of aluminum alloy 2024-T3 by vanadate conversion coatings. *Corrosion*, 2004, vol. 60, no. 3, pp. 284–296.
43. Iannuzzi M., Young T., Frankel G. S. Aluminum Alloy Corrosion Inhibition by Vanadates. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, vol. 153, no. 12, pp. B533–B541.
44. Li J., Hurley B., Buchheit R. Inhibition Performance Study of Vanadate on AA2024-T3 at High Temperature by SEM, FIB, Raman and XPS. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, vol. 162, no. 6, pp. C219–C227.

45. Ralston K. D., Chrisanti S., Young T. L., Buchheit R. G. Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy 2024-T3 by Aqueous Vanadium Species. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, vol. 155, no. 7, pp. C350–C359.

46. Shrestha B. R., Hu Q., Baimpos T., Kristiansen K., Israelachvili J. N., Valtiner M. Real-Time Monitoring of Aluminum Crevice Corrosion and Its Inhibition by Vanadates with Multiple Beam Interferometry in a Surface Forces Apparatus. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, vol. 162, no. 7, pp. C327–C332.

47. Wang P., Dong X., Schaefer D. W. Structure and water-barrier properties of vanadate-based corrosion inhibitor films. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, no. 3, pp. 943–949.

48. Hamdy A. S., Doench I., Möhwald H. Vanadia-based coatings of self-repairing functionality for advanced magnesium Elektron ZE41 Mg-Zn-rare earth alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2012, vol. 206, no. 17, pp. 3686–3692.

49. Iannuzzi M., Kovac J., Frankel G. S. A study of the mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates using the split cell technique. *Electrochimica Acta*, 2007, vol. 52, no. 12, pp. 4032–4042.

50. Ralston K. D., Young T. L., Buchheit R. G. Electrochemical Evaluation of Constituent Intermetallics in Aluminum Alloy 2024-T3 Exposed to Aqueous Vanadate Inhibitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, vol. 156, no. 4, pp. C135–C146.

51. Kaneko R., Matsuda T., Matsuzaki A., Oshima Y. Surface-treatment solution for zinc or zinc alloy coated steel sheet and method for manufacturing zinc or zinc alloy coated steel sheet. Patent USA, no. 9187829B2, 2015.

52. Hurley B. L., Ralston K. D., Buchheit R. G. Corrosion Inhibition of Zinc by Aqueous Vanadate Species. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, vol. 161, no. 10, pp. 471–475.

53. Zou Z., Li N., Li D. Corrosion protection properties of vanadium films formed on zinc surfaces. *Rare Metals*, 2011, vol. 30, no. 2, pp. 146–149.

54. Nazarov A., Thierry D., Prosek T., Le Bozec N. Protective Action of Vanadate at Defected Areas of Organic Coatings on Zinc. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, vol. 152, no. 7, p. B220.

55. Akulich N. E., Zharskii I. M., Ivanova N. P. A study of conversion coatings on vanadium/galvanic zinc. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2017, vol. 53, no. 3, p. 503–510.

56. Zou Z., Li N., Li D., Liu H., Mu S. A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, no. 2, pp. 503–507.

57. Adler Yu. P., Markova E. V., Granovskiy Yu. V. *Planirovaniye eksperimenta pri poiske optimal'nykh usloviy* [Planning the Experiment Under the Search of Optimal Conditions]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 279 p.

58. Liu B., Zheng S., Wang S., Zhang Y., Ortega A., Kim N. S., Han K., Du H. The redox behavior of vanadium in alkaline solutions by cyclic voltammetry method. *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 76, pp. 262–269.

59. Flitt H. J., Schweinsberg D. P. Synthesis, matching and deconstruction of polarization curves for the active corrosion of zinc in aerated near-neutral NaCl solutions. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, no. 6, pp. 1905–1914.

Информация об авторах

Матыс Владимир Генрихович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vmatys@belstu.by

Иванова Наталья Петровна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: IvanovaNatalia@belstu.by

Ашуйко Валерий Аркадьевич – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ashuiiko@belstu.by

Новикова Лариса Николаевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский

государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: novikova@belstu.by

Information about the authors

Matys Vladimir Genrikhovich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Industry and Materials of Electronic Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vmatys@belstu.by

Ivanova Natal'ya Petrovna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Industry and Materials of Electronic Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: IvanovaNatalia@belstu.by

Ashuyko Valeriy Arkad'yevich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Industry and Materials of Electronic Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ashuiko@belstu.by

Novikova Larisa Nikolaevna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Industry and Materials of Electronic Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: novikova@belstu.by

Поступила 19.11.2018

УДК 631.35:636.085.51

А. В. Логвинова¹, В. С. Болтовский²¹ООО «Фермент»²Белорусский государственный технологический университет**КОНСЕРВИРОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ КОРМОВ (ОБЗОР)**

Обеспечение сбалансированным по основным питательным веществам кормом и эффективное рациональное использование растительного корма считается актуальной задачей кормопроизводства. Главным способом консервирования зеленой массы является заготовка сена, сенажа и силоса. Одним из перспективных методов считается силосование, при котором важное значение имеет применение химических и биологических консервантов (сочетание бактериальных заквасок и ферментных препаратов). Последние позволяют избирательно воздействовать на антипитательные компоненты растительного сырья, расщепляя трудногидролизуемые полисахариды до свободных сахаров, и смещать биохимические процессы в сторону молочнокислого брожения благодаря ускоренному росту молочнокислых бактерий (продуцентов молочной кислоты), которые эффективно препятствуют развитию эпифитной микрофлоры и улучшают вкусовые характеристики корма. Способность ферментов селективно воздействовать на отдельные виды трудноусвояемых полисахаридов, частично гидролизуя целлюлозу и гемицеллюлозы до декстринов и моносахаров, очень важна при консервировании трудносилосующихся и несилосующихся культур для повышения содержания доступных сахаров и ферментационных кислот, снижающих рН силосуемой массы. Это позволяет повысить степень конверсии корма, а в сочетании с улучшенными органолептическими характеристиками способствует увеличению продуктивности крупного рогатого скота, что актуально как для мясного, так и для молочного направления.

Ключевые слова: растительное сырье, консервирование, силосование, солома, бактериальная закваска, ферментный препарат, растительный корм, кормопроизводство.

A. V. Logvinova¹, V. S. Boltovskiy²¹OJSK "Ferment"²Belarusian State Technological University**CANNING OF VEGETABLE FEED (OVERVIEW)**

Ensuring balanced in essential nutrients and effective rational use of vegetable feed is an important task of feed production. The main methods of preserving green mass are harvesting hay, haylage and silage. One of the promising methods is silage, in which the use of chemical and biological preservatives is important. The latter, a combination of bacterial starters and enzyme preparations, allows to selectively affect the anti-nutritional components of plant raw materials, splitting hard-to-hydrolyzed polysaccharides into free sugars, and shift biochemical processes towards lactic acid fermentation, due to accelerated growth of lactic acid bacteria (producers of lactic acid), which effectively prevent the development of epiphytic microflora and improve the taste characteristics of the feed. The ability of enzymes to selectively affect certain types of difficult-to-digest polysaccharides, partially hydrolyzing cellulose and hemicellulose to dextrans and monosaccharides, is very important in preserving hard-to-slugging and non-splicing cultures to increase the content of available sugars and fermentation acids, which lower the pH of the dryer mass. This allows you to increase the degree of feed conversion, and in combination with improved organoleptic characteristics helps to increase the productivity of cattle, which is important for both meat and dairy.

Key words: vegetable raw materials, canning, ensiling, wolver, bacterial starter, enzyme preparation, vegetable food, feed production.

Введение. В настоящее время одной из важных задач в животноводстве является сохранение питательных веществ и получение высококачественных растительных кормов в рационе крупного рогатого скота.

В Республике Беларусь в соответствии с концепцией развития агропромышленного комплекса сформулирована стратегия на 2015–2020 гг. в соответствии с государственными программами «Стратегия развития кормопроизводства в 2013–2020 годах» и «Комплекс мер

по реализации стратегии развития кормопроизводства до 2020 года» по наращиванию производства продукции сельского хозяйства и сохранению уровня продовольственной безопасности, предусматривающими значительное улучшение качества кормовой базы и увеличение объемов заготовки силоса из многолетних и однолетних трав до 17 тыс. т [1].

Актуальной задачей кормопроизводства является обеспечение сбалансированным по основным питательным веществам растительным

кормом и его эффективное рациональное использование. Это требует разработки принципиально новых способов консервирования и технологий заготовки кормов из трав с добавлением соломы сельскохозяйственных культур для создания полноценного рациона животных.

Основная часть. В настоящее время особое внимание уделяется разработке способов повышения сохранности кормов. Основатель Всероссийского научно-исследовательского института кормов В. Р. Вильямс придавал огромное значение созданию кормовой базы на основе заготовки многолетних трав. Его школой была разработана методология анализа трансформации произведенного корма в животноводческую продукцию с целью создания ресурсо- и энергосберегающей технологии, обеспечивающей оздоровление и поддержание сбалансированного биоценоза почв [2]. Многолетние травы служат основным источником растительного белка и обменной энергии при заготовке кормов для жвачных животных. Их доля в структуре полевых кормовых культур занимает свыше 60%.

Согласно рекомендациям по заготовке кормов из трав и силосных культур, корма подразделяют на основные (сено, сенаж, силос, зеленая масса, корнеплоды и др.) и концентрированные [1].

Сено заготавливается из трав высушиванием, при котором протекают сложные физиологические и биохимические процессы. Во время автолиза и голодного обмена происходит деструкция сахаров, сухого вещества, протеина. Величина потерь питательных веществ может достигать 50% и прекращается при снижении влажности до 17% [1].

Качество сена зависит от климатических условий произрастания и уборки, типа кормовых угодий (луга, пастбища), ботанического состава и фазы развития травостоя. Наиболее полноценным является сено из смеси бобовых и злаковых трав.

Преимуществом данного вида корма является высокое содержание питательных веществ. Однако компоненты сена характеризуются низким уровнем усваиваемости.

В отличие от сена *сенаж* влажностью 50–55% и силос из провяленных трав влажностью 60–65% составляют до 30% кормов для сельскохозяйственных животных. Уже при влажности растительной массы, равной 50–55%, водоудерживающая сила клеток растений превышает силу микроорганизмов, что препятствует размножению большинства видов, за исключением плесневых грибов и дрожжей. Однако при отсутствии кислорода, что достигается уплотнением массы и ее герметизацией, прекращает-

ся жизнедеятельность плесневых грибов. С целью предотвращения развития дрожжей сенажируются несилосующиеся и трудносилосующиеся многолетние бобовые травы, характеризующиеся низким содержанием сахаров и питательностью 0,8–0,9 кормовых единиц в 1 кг сухой массы [1].

Одним из широко применяемых в практике кормопроизводства методов консервирования растительного сырья является *силосование*, при котором протекают биохимические и микробиологические процессы, связанные с жизнедеятельностью микроорганизмов, синтезирующих органические кислоты из сахаров.

Основной задачей силосования является консервирование зеленой массы с целью замедления негативных и ускорения полезных процессов. В Республике Беларусь основными силосными культурами считаются кукуруза и провяленные злаковые травы.

В зависимости от ботанического состава растений полученный корм подразделяется на кукурузный силос либо из однолетних и многолетних свежескошенных или провяленных трав. Различают четыре класса силоса: высший, первый, второй и третий [3].

Основным критерием при классификации трав служит содержание доступных сахаров, пригодных для преобразования достаточного количества молочной кислоты в процессе жизнедеятельности эпифитной микрофлоры. Растения по силосуемости подразделяются на три основные группы: легкосилосуемые, трудносилосуемые и несилосуемые.

С целью обеспечения сельскохозяйственных животных полноценным сбалансированным рационом необходимо учитывать оптимальные сроки уборки, так как питательная ценность силосных культур не только значительно отличается в разные фазы вегетации, но и зависит от времени суток. Существенным недостатком сырья растительного происхождения является непостоянный химический состав. Оптимальными сроками начала уборки злаковых трав считаются конец трубкования, для бобовых – фаза бутонизации.

Своевременная уборка зеленой массы длительностью, не превышающей 10–12 дней первого укоса, не только обеспечивает хозяйства кормом высокого качества, но и гарантирует получение полноценных последующих укосов. Строгое соблюдение технологического режима заготовки и хранения корма обеспечивает получение сбалансированного корма с высоким содержанием перевариваемого протеина и повышение валового выхода на 25–30%. Своевременная организация заготовки растительных кормов путем гибкого маневрирования между

сроками созревания травостоя и погодными условиями в сочетании со строгим соблюдением технологических режимов при уборке культур в оптимальные фазы развития с целью минимизации потерь питательности позволяет получить 0,86–1,00 кормовых единиц на 1 кг сухого вещества кормовой культуры [1].

Технологические приемы закладки и хранения силоса направлены на преимущественное развитие молочнокислых бактерий, синтезирующих из водорастворимых сахаров молочную и частично уксусную кислоты, которые снижают величину рН до 4,2–4,3, способствующую стабилизации качественных характеристик силоса.

Современные технологии силосования многолетних трав не обеспечивают получение высококачественного растительного корма, равноценного исходному сырью по кормовой ценности и усвояемости энергии животными. При выборе консервантов оценивается не только стоимость обработки 1 т силосуемого растительного сырья, но и сохранность питательных веществ корма.

Известно, что *химическое консервирование* многолетних трав позволяет получить корм высокого качества и сократить потери питательных веществ до 5,8% [4]. Широкое распространение в качестве химических консервантов получили такие органические кислоты и их соли, как муравьиная, пропионовая и бензойная (АИВ 2000 ПЛЮС). Однако они токсичны, требуют применения дорогого оборудования и специально оборудованных мест хранения, а также средств индивидуальной защиты. Такие консерванты отличаются дороговизной, поэтому ежегодно снижаются объемы их продаж. Они постепенно вытесняются биологическими консервантами, которые отличаются низкой себестоимостью и простотой применения.

Основным показателем эффективности *заквасок* является титр бактерий, который должен быть не ниже 100 000 КОЕ/г. Жидкие закваски обладают невысоким титром, ограниченным сроком годности (отечественные до 3 мес.) и требуют строгого соблюдения условий хранения. Применение сухих препаратов позволяет достигнуть более высокого титра при консервировании, увеличить срок годности до года, не требует «мягких» условий хранения и позволяет снизить площади складских помещений.

В качестве биологических консервантов используются бактериальные культуры, которые способны синтезировать молочную и пропионовую кислоты. Они эффективно конкурируют с эпифитной микрофлорой зеленой массы, трансформируя питательные вещества в молочную кислоту, что приводит к подкислению

корма и, как следствие, подавляет рост плесневых грибов и дрожжей.

Молочнокислые бактерии являются самыми мощными продуцентами молочной кислоты, обеспечивающей консервацию силосуемой массы до рН = 4,0–4,3. Они обладают выраженной фунгицидной активностью, подавляя рост и развитие микроскопических грибов – продуцентов микотоксинов, образующихся при хранении силоса.

Установлено [5–7] количественное соотношение следующих представителей эпифитной микрофлоры от общего числа микроорганизмов: род *Pseudomonas* – от 30 до 60%; род *Escherichia* – 2%; спорообразующие – 2%; остальные, в том числе молочнокислые, – 10%. Дрожжи и дрожжеподобные грибы занимают значительное место в эпифитной микрофлоре растений в отличие от молочнокислых бактерий [6, 8–11].

Исследование бобовых культур (козлятника восточного, клевера лугового, люцерны изменчивой) в фазе бутонизации показало незначительное содержание молочнокислых бактерий (0,3–1,7% от общего числа микроорганизмов ($9,0–15,0 \cdot 10^4$ КОЕ/г), аммонифицирующих ($1,3–3,0 \cdot 10^5$ КОЕ/г) бактерий, чуть больше аэробных дрожжей ($3,5–4,5 \cdot 10^5$ КОЕ/г) в отличие от абсолютного доминирования аэробных гетеротрофов ($14,8–47,5 \cdot 10^6$ КОЕ/г) [12].

Показано [6, 8, 13], что содержание молочнокислых бактерий в эпифитной микрофлоре незначительно и составляет 0,3–10,0% от общей массы микроорганизмов, что не позволяет направить брожение по гомоферментативному пути с образованием достаточного количества молочной кислоты. Поэтому минимальная дозировка вносимой бактериальной закваски должна быть не менее $1 \cdot 10^9$ КОЕ/г зеленой массы, в которой молочнокислые бактерии характеризуются быстротой роста и синтеза органических кислот, преимущественно молочной; высокой скоростью ацидогенеза и устойчивостью к воздействию фага, предпочтительно фунгицидной активностью. Важными параметрами, обеспечивающими гомоферментативность процесса, являются влажность, температурный режим, наличие доступных сахаров, рН среды, аэрация и окружающая микробиота [14, 15].

При консервации важно направить биохимические превращения таким образом, чтобы получить доброкачественный корм с повышенной доступностью питательных веществ и обогащенный незаменимыми аминокислотами и витаминами за счет микробного синтеза [16–20].

Учеными ФГБНУ «Татарского научно-исследовательского института сельского хозяйства» разработана универсальная силосная закваска

на основе осмоотолерантных молочнокислых бактерий *Lactobacillus plantarum* RS3 (RS4) и *Lactobacillus plantarum* B 376B, которая предназначена для силосования как злаковых (включая кукурузу), так и бобовых культур, а также их смесей. В 1 мл препарата содержится не менее 10^7 – 10^8 КОЕ, гомоферментативно сбраживающих простые углеводы в молочную кислоту на 85–88%. Таким образом, обеспечивается быстрое подкисление растительной массы до pH = 4,1–4,5, провяленной до влажности 55–65% [12].

Силос из люцерны, обработанный универсальной силосной закваской, содержащей максимальное количество молочной и минимальное уксусной кислот в соотношении 72,1% : 27,9% соответственно (по сравнению с контролем) и имеющей оптимальный уровень pH = 4,3, при отсутствии масляной кислоты обладал приятным силосным ароматом в отличие от контрольного образца, содержащего масляную кислоту, которая является показателем низкого качества заготовленного корма.

Стоимость химических консервантов (AIV 2000 ПЛЮС, Pro Мур_{tm} NT 610) в 31,2–55,9 раз выше биологических (Биотроф № 1 и 2, универсальная силосная закваска, БакСиЗ) [12].

Микотоксины, поступившие с кормами в организм сельскохозяйственных животных и птиц, вызывают ухудшение продуктивности и общего состояния здоровья – микотоксикозы [21, 22]. Известно, что некоторые штаммы молочнокислых бактерий обладают способностью не только подавлять метаболизм микроскопических грибов, но и разрушать токсичные продукты их метаболизма [23]. Установлено, что обработка ежи сборной первого укоса в фазе выхода в трубку при влажности 65% заквасками на основе молочнокислых бактерий (Биотроф) и бацилл (Биотроф-111) способствовала снижению численности как «полевых» грибов, поражающих ежу во время вегетации, так и «амбарных», вырабатывающих микотоксины во время хранения. Отмечено снижение содержания афлатоксинов (Биотроф на 12,9–23,6% и Биотроф-111 на 7,0–43,6%), охратоксина и зеараленона [24]. Результатом резкого изменения влажности, температуры и воздействия химических веществ является ускорение синтеза микотоксинов микроскопическими грибами [25]. Таким образом, применение бактериальных заквасок из молочнокислых бактерий при силосовании ежи сборной влажностью 65% способствует угнетению развития плесневых грибов и биодеструкции продуктов их метаболизма (афлатоксинов, ДОН, Т-2 токсина, охратоксина, зеараленона) [24].

В Республике Беларусь зарегистрировано 18 (из них четыре отечественных) бактериаль-

ных препаратов [1], что свидетельствует об отсутствии должного внимания к данной проблематике в отличие от Российской Федерации, где разработано свыше 50 препаратов для силосования. Анализ эффективности применения заквасок показал отсутствие гарантии получения корма высокого качества [26–29].

Основными параметрами поиска оптимальных штаммов молочнокислых бактерий для ферментации сельскохозяйственных кормовых культур являются адаптивность к условиям окружающей среды и устойчивость к воздействию грибов, что возможно при высокой скорости роста и образования молочной кислоты, ацидо- и осмоотолерантности [30, 31].

Бактериальные препараты состоят из монокультур, преимущественно молочнокислых, либо двух, трех штаммов и их смесей с пропионовокислыми. Монокультуры используются в таких биопрепаратах, как Биотроф и Биотроф-111, Битасил, Биосил, Биосил НН. Биоллакт превосходит по эффективности Биотал, Биосиб и Биотроф за счет высокой концентрации лактобактерий, быстро сбраживающих сахара в молочную кислоту.

Применение смеси кокковых и палочковидных культур молочнокислых бактерий дает наилучший эффект по сравнению с использованием по отдельности. Кокковые бактерии (*Enterococcus faecium*, *Pediococcus pentosaceus*, *Pediococcus acidilactici*, *Streptococcus lactis* и т. д.) быстро включаются в работу и снижают pH с 6,8 до 5,5–5,0, чем создают благоприятные условия для развития палочковидных бактерий (*Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus casei*), которые являются самыми мощными продуцентами молочной кислоты. Кроме того, кокковая составляющая препарата снижает отрицательное действие вторичной ферментации. Таким образом, слаженная работа комплексного состава кокковых и палочковидных молочнокислых бактерий обеспечивает стабильность корма, подкисляя силосуемое сырье до оптимальной величины pH в несколько раз быстрее по сравнению с препаратами, основанными только на бактериях рода *Lactobacillus plantarum*. Примером может служить закваска универсальная, которая представляет собой биомассу лактобактерий родов *Lactobacillus* и *Streptococcus*. Консорциум молочнокислых и пропионовокислых бактерий содержится в заквасках Сеносил и БАК-4.

Сравнительный анализ химического консерванта (AIV 2000 ПЛЮС) и биоконсервантов (Биотроф, БакСиЗ, универсальная силосная закваска) показал наибольшую эффективность последних благодаря более высокой энергетической ценности силоса и низкой стоимости

биопрепаратов (в 22–55 раз ниже). Значительная разница в цене объясняется дозировкой препаратов: химический – 3–5 л/т, биоконсервант – 1 л/15–100 т силоса [32].

С учетом структурных и биохимических особенностей полисахаридного состава растительного сырья закваска должна обеспечивать разрушение не только целлюлозы и гемицеллюлоз, в том числе ксилана, арабана и их производных, но и межклеточных структур, «цементирующих» растительную ткань.

Перспективным и надежным способом является консервация растительного корма с использованием *ферментных препаратов*. Они представляют собой высокоактивные, селективные биокатализаторы белкового происхождения, которые не образуют токсичных соединений при инактивации. Ферменты позволяют целенаправленно воздействовать на углеводную часть кормов путем перевода трудногидролизуемых полисахаридов в усвояемое животными состояние. При этом обеспечивается высокий консервирующий и ресурсосберегающий эффект растительного корма.

Промышленный синтез ферментов осуществляется с использованием грибов (*Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma* и др.) и бактерий (*Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* и др.), полученных традиционным способом (селекцией) либо генно-инженерным методом. Наиболее перспективным является последний способ, так как позволяет синтезировать ферменты с заданными характеристиками (термостабильность, высокая активность в агрессивных средах). В процессе культивирования могут быть получены как отдельные ферменты, так и их группы. Некоторые из них обладают эффектом синергизма. Например, присутствие целлюлазы и ксиланазы значительно повышает активность пектиназы. Это важное свойство ферментов учитывается при создании мультиэнзимных препаратов. Это актуально для трудноусвояемого и несилосуемого растительного корма, который характеризуется низким содержанием свободных сахаров или их отсутствием.

Ферментные препараты создают благоприятные условия для жизнедеятельности молочнокислых бактерий и выступают в роли биокатализаторов, которые расщепляют трудногидролизуемые высокомолекулярные соединения до простых сахаров, способствуя более полному сбраживанию в молочную кислоту. К таким препаратам относятся Феркон, Клэмзайм, Целловиридин, Мацеробациллин и др. [33].

Феркон, содержащий пектинлазу, целлюлазу и ксиланазу с рекомендуемой дозировкой 300 г/т, по сравнению с химическим консервантом АIV на основе муравьиной кислоты обеспе-

чивает более высокую перевариваемость корма и снижает стоимость обработки в 4 раза [34].

Таким образом, не только повышается энергетическая ценность кормов, но и снимаются негативные сдерживающие кормовые факторы в области рациона сельскохозяйственных животных.

По своему консервирующему действию наиболее эффективно сочетание бактериальных культур и ферментов (Битал, Фермасил).

Совместное применение мультиэнзимного препарата Феркон с бактериальным препаратом Биосил позволяет снизить концентрацию первого в 3 раза. Таким образом, создается эффективная комбинация, сочетающая действие ферментного препарата, разрушающего трудногидролизуемые полисахариды, и бактериальной закваски, синтезирующей молочную кислоту.

Качественные растительные корма являются основой рациона крупного рогатого скота и обеспечивают нормальную работу желудочно-кишечного тракта, выступая в качестве источника структурированной клетчатки.

В нашей стране ежегодно после сбора и переработки урожая зерновых культур (озимых и яровых) образуется значительное количество соломы, часть которой используется на подстилку и корм для животных, на утепление ферм и укрытие буртов, на производство удобрений и топлива. Однако значительная часть возобновляемой биомассы остается невостребованной из-за несовершенства традиционных технологий утилизации. Таким образом, создается сырьевая база в объемах, достаточных для развития технологии переработки биополимеров растительной биомассы, в том числе кормопроизводства, для получения высококачественного корма.

В зимний период солома может применяться в качестве корма. Однако сочетание высокого содержания целлюлозы (35–40%) с дефицитом протеина (4–7%) определяет ее низкую перевариваемость, так как прочный лигноцеллюлозный комплекс соломы и высокое содержание лигнина (13,9–14,8%) препятствуют разложению на питательные вещества и расщепляемости белка в желудочно-кишечном тракте животных. Поэтому клетчатка соломы переваривается менее чем на 50%, протеин – на 15–25% [11]. Наиболее ценной для кормления животных является солома яровых культур по сравнению с озимой. Благодаря высокому содержанию сырого протеина и жира отходы яровых культур могут служить полноценной заменой селу низкого качества.

В кормовом отношении лучшей является солома бобовых вследствие высокого содержания протеина и минеральных веществ, а среди

злаковых культур – овсяная и ячменная. Причем ячменная солома по питательности превосходит ржаную и пшеничную, но скармливать ее лучше после тепловой обработки, так как велик риск заражения плесневым грибом.

Скармливание соломы в неподготовленном виде малоэффективно, поэтому для повышения поедаемости и питательности используют различные методы предварительной подготовки. Условно можно выделить несколько способов предварительной подготовки соломы к скармливанию: физические, химические, биологические и комбинированные.

Наиболее эффективными являются биологические способы обработки соломы, способствующие улучшению вкусовых качеств соломы и обогащению полноценным белком и витаминами. К ним относятся силосование (смешивание измельченной соломы с зеленой массой) и ферментация (обработка такими ферментными препаратами, как Целловиридин и Пектофозитин).

Заключение. Применение бактериальных заквасок и ферментных препаратов при консервировании зеленой массы обеспечивает полу-

чение высокопитательного корма благодаря целенаправленному воздействию высокоактивных биокатализаторов, гидролизующих целлюлозу и гемицеллюлозы до легкоусвояемых углеводов, которые создают благоприятные условия для роста и развития молочнокислых бактерий, синтезирующих молочную кислоту и препятствующих развитию эпифитной микрофлоры.

Благодаря комплексному подходу повышается силосуемость и степень конверсии растительного корма, что позволяет полноценно обеспечить физиологические потребности высокопродуктивных сельскохозяйственных животных и тем самым исключить необходимость дополнительного введения дорогих энергетических, белковых и минеральных добавок (премиксов, шротов, комбикормов). Таким образом, высокое качество силоса способствует повышению экономической эффективности и созданию прочной кормовой базы для получения высокого уровня будущей молочной продуктивности и репродуктивности крупного рогатого скота и, как следствие, повышения рентабельности производства в целом.

Литература

1. Гракун В. В., Заневский А. К., Попков Н. А. Техническое обеспечение технологий заготовки высококачественных кормов: рекомендации. Минск: Изд-во РУП «НПЦ НАН Беларуси по животноводству», 2017. 77 с.
2. Косолапов В. М., Трофимов И. А. Российские научные школы кормопроизводства // Успехи современного естествознания. 2013. № 11. С. 129–132.
3. Силос из кормовых растений. Общие технические условия: СТБ 1223-2000. Введ. 01.08.2000. Минск: Госстандарт Респ. Беларусь, 2000. 10 с.
4. Горохова В. А., Гринберг В. И., Лиходеевская О. А. Методы заготовки кормов // Молодежь и наука. 2016. № 12. С. 9–12.
5. Квасников Е. И. Биология молочнокислых бактерий. Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1960. 351 с.
6. Квасников Е. И. Молочнокислые бактерии и пути их использования. М.: Наука, 1975. 384 с.
7. Квасников Е. И. Место и значение молочнокислых бактерий в биосфере // Микробиологический журнал. 1992. № 5. С. 3–10.
8. Мак-Дональд П. Биохимия силоса. М.: Агропромиздат, 1985. 272 с.
9. Epiphytic lactic acid bacteria succession during the pre-ensiling and ensiling periods of alfalfa and maize / C. Lin [et al.] // Journal of Applied Bacteriology. 1992. No. 75. P. 375–386.
10. Pang H., Zhang M., Qin G. Identification of lactic acid bacteria isolated from corn stovers // Journal of Animal Science. 2011. Vol. 82, no. 5. P. 642–653.
11. Pang H., Tan Z., Qin G. Phenotypic and phylogenetic analysis of lactic acid bacteria isolated from forage crops and grasses in the Tibetan Plateau // Journal of Microbiology. 2012. Vol. 50, no. 1. P. 63–71.
12. Шурхно Р. А. Свойства штаммов молочнокислых бактерий, используемых для ферментации высокобелковой растительной массы (обзор) // Вестник технологического университета. 2015. № 10. С. 227–232.
13. Production of phenyllactic acid by lactic acid bacteria: an approach to the selection of strains contributing to food quality and preservation / F. Valerio [et al.] // FEMS Microbiology Letters. 2004. Vol. 233, no. 2. P. 289–295.
14. Tanaka O., Ohmomo S. Lactic acid productivity of the selected strains of the genus *Lactobacillus* in laboratory-scale silages // Grassland Science. 1998. No. 43. P. 374–379.
15. Screening of fermentative bacteria for their ability to bind and biotransform deoxynivalenol, zearalenone and fumonisins in an in vitro simulated corn silage model / V. Niderkorn [et al.] // Food additives and contaminants. 2007. Vol. 24, no. 4. P. 406–415.

16. Schmidt R. J., Hu W., Mills J. A. The development of lactic acid bacteria, *Lactobacillus buchneri*, and their effects on the fermentation of alfalfa silage // *Journal of Dairy Science*. 2009. Vol. 92, no. 10. P. 5005–5010.
17. Теоретические предпосылки и эффективность использования препарата молочнокислых бактерий силзак при силосовании провяленных трав / Ю. А. Победнов [и др.] // *Кормопроизводство*. 2006. № 6. С. 22–27.
18. Приготовление силоса и сенажа с применением биологических препаратов Биосиб и Феркон / В. М. Косолапов [и др.]. М.: ФГУ РЦСК, 2009. 166 с.
19. Yang J., Cao Y., Cai Y. Natural populations of lactic acid bacteria isolated from vegetable residues and silage fermentation // *Journal of Dairy Science*. 2010. Vol. 93, no. 7. P. 3136–3145.
20. McGarvey J. A., Franco R. B., Palumbo J. D. Bacterial population dynamics during the ensiling of *Medicago sativa* (alfalfa) and subsequent exposure to air // *Journal of Microbiology*. 2013. Vol. 114, no. 6. P. 1661–1670.
21. Bennet J. W., Klich M. Mycotoxins // *Clinical Microbiology Reviews*. 2003. Vol. 16, no. 3. P. 497–516.
22. Streir E., Schatzmayr G., Tassis P. Current Situation of Mycotoxin Contamination and Co-occurrence in Animal Feed-Focus on Europe // *Toxins*. 2012. Vol. 4, no. 10. P. 788–809.
23. Uptake of aflatoxin B1 and T-2 toxin by two mycotoxin bioassay microorganisms: *Kluyveromyces marxianus* and *Bacillus megaterium* / E. Engler [et al.] // *Archives of Microbiolog*. 2000. No. 174. P. 381.
24. Лаптев Г. Ю., Новикова Л. А., Ильина Л. А. Влияние биологических и химических консервантов на накопление плесневых грибов и микотоксинов в силосе // *Молодежь и наука*. 2016. № 12. С. 10–13.
25. Wilson D. M., Abramson D. Mycotoxins // *Storage of Cereal Grains and their Products* / D. B. Sauer (ed.). St. Paul: American Association of Cereal Chemists, 1992. P. 341–391.
26. Бондарев В. А. Приемы повышения качества кормов // *Кормопроизводство*. 1996. № 1. С. 33–37.
27. Бондарев В. А. Запасаем корма по новым технологиям // *Животноводство*. 2003. № 1. С. 36–37.
28. Победнов Ю. А., Вайсбах Ф., Палов Г. Эффективность препаратов молочнокислых бактерий // *Аграрная наука*. 1997. № 4. С. 35–38.
29. Победнов Ю. А. Влияние содержания сухого вещества, сахара и эпифитных молочнокислых бактерий на эффективность консервирования трав новыми бактериальными препаратами // *Кормопроизводство*. 2005. № 3. С. 24–27.
30. Relationship between fermentation quality of silage and presence of phages for silage-making lactobacilli / O. Tanaka [et al.] // *National Grassland Research Institute*. 1995. No. 51. P. 31–39.
31. Doi K. A., Zhang Y., Nishizaki Y. Comparative study and phage typing of silage-making *Lactobacillus* bacteriophages // *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2003. No. 5. P. 518–525.
32. Шурхно Р. А., Гибадуллина Ф. С., Тагиров М. Ш. Влияние различных консервантов на качество корма при ферментации бобово-злаковой травосмеси // *Вестник технологического университета*. 2015. № 10. С. 227–232.
33. Удалова Э. В. Полиферментная композиция для консервирования многолетних высокобелковых трав [Электронный ресурс] // Банк патентов: [сайт]. [2017]. URL: <http://bankpatentov.ru/node/446510> (дата обращения: 14.01.2017).
34. Косолапов В. М., Бондарев В. А., Клименко В. П. Эффективность новых технологий приговления кормов из трав // *Достижения науки и техники АПК*. 2009. № 7. С. 39–42.

References

1. Grakun V. V., Zanevskiy A. K., Popkov N. A. *Tekhnicheskoye obespecheniye tekhnologiy zagotovki vysokokachestvennykh kormov: rekomendatsii* [Technical support of high quality fodder production technologies: recommendations]. Minsk, RUP "NPTs NAN Belarusi po zhivotnovodstvu" Publ., 2017. 77 p.
2. Kosolapov V. M., Trofimov I. A. Russian scientific schools of feed production. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya* [Successes of modern science], 2013, no. 11, pp. 129–132 (In Russian).
3. STB 1223-2000. Silage from fodder plants. General technical conditions. Minsk, Gosstandart Respubliki Belarus' Publ., 2000. 10 p. (In Russian).
4. Gorokhova V. A., Grinberg V. I., Likhodeevskaya O. A. Feed preparation methods. *Molodezh i nauka* [Youth and science], 2016, no. 12, pp. 9–12 (In Russian).
5. Kvasnikov E. I. *Biologiya molochnokislykh bakteriy* [Biology of lactic acid bacteria]. Tashkent, AN UzSSR Publ., 1960. 351 p.
6. Kvasnikov E. I. *Molochnokislyye bakterii i puti ikh ispol'zovaniya* [Lactic acid bacteria and their use]. Moscow, Nauka Publ., 1975. 384 p.

7. Kvasnikov E. I. The place and importance of lactic acid bacteria in the biosphere. *Mikrobiologicheskii zhurnal* [Microbiological journal], 1992, no. 5, pp. 3–10 (In Russian).
8. Mak-Donal'd P. *Biokhimiya silosa* [Biochemistry silage]. Moscow, Agropromizdat Publ., 1985. 272 p.
9. Lin C., Bolsen K. K., Brent B. E., Fung D. Epiphytic lactic acid bacteria succession during the pre-ensiling and ensiling periods of alfalfa and maize. *Journal of Applied Bacteriology*, 1992, no. 75, pp. 375–386.
10. Pang H., Zhang M., Qin G. Identification of lactic acid bacteria isolated from corn stovers. *Journal of Animal Science*, 2011, vol. 82, no. 5, pp. 642–653.
11. Pang H., Tan Z., Qin G. Phenotypic and phylogenetic analysis of lactic acid bacteria isolated from forage crops and grasses in the Tibetan Plateau. *Journal of Microbiology*, 2012, vol. 50, no. 1, pp. 63–71.
12. Shurkhno R. A. Properties of lactic acid bacteria strains used for the fermentation of high-protein vegetable mass (review). *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the University of Technology], 2015, no. 10, pp. 227–232 (In Russian).
13. Valerio F., Lavermicocca P., Pascale M., Visconti A. Production of phenyllactic acid by lactic acid bacteria: an approach to the selection of strains contributing to food quality and preservation. *FEMS Microbiology Letters*, 2004, vol. 233, no. 2, pp. 289–295.
14. Tanaka O., Ohmomo S. Lactic acid productivity of the selected strains of the genus *Lactobacillus* in laboratory-scale silages. *Grassland Science*, 1998, no. 43, pp. 374–379.
15. Niderkorn V., Morgavi D. P., Pujos E., Tissandier A., Boudra H. Screening of fermentative bacteria for their ability to bind and biotransform deoxynivalenol, zearalenone and fumonisins in an in vitro simulated corn silage model. *Food additives and contaminants*, 2007, vol. 24, no. 4, pp. 406–415.
16. Schmidt R. J., Hu W., Mills J. A. The development of lactic acid bacteria, *Lactobacillus buchneri*, and their effects on the fermentation of alfalfa silage. *Journal of Dairy Science*, 2009, vol. 92, no. 10, pp. 5005–5010.
17. Pobednov Yu. A., Gaganov A. P., Pankratov V. V., Sokolov A. V., Troshkin A. N. Theoretical background and effectiveness of the use of the drug lactic acid bacteria Silazak during ensiling of dried herbs. *Kormoproizvodstvo* [Fodder production], 2006, no. 6, pp. 22–27 (In Russian).
18. Kosolapov V. M., Bondarev V. A., Klimenko V. P., Krichevskiy A. N. *Prigotovleniye silosa i senazha s primeneniem biologicheskikh preparatov Biosib i Ferkon* [Preparation of silage and haylage with the use of biological preparations Biosib and Ferkon]. Moscow, FGU PTsSK Publ., 2009. 166 p.
19. Yang J., Cao Y., Cai Y. Natural populations of lactic acid bacteria isolated from vegetable residues and silage fermentation. *Journal of Dairy Science*, 2010, vol. 93, no. 7, pp. 3136–3145.
20. McGarvey J. A., Franco R. B., Palumbo J. D. Bacterial population dynamics during the ensiling of *Medicago sativa* (alfalfa) and subsequent exposure to air. *Journal of Microbiology*, 2013, vol. 114, no. 6, pp. 1661–1670.
21. Bennet J. W., Klich M. Mycotoxins. *Clinical Microbiology Reviews*, 2003, vol. 16, no. 3, pp. 497–516.
22. Streir E., Schatzmayr G., Tassis P. Current Situation of Mycotoxin Contamination and Co-occurrence in Animal Feed-Focus on Europe. *Toxins*, 2012, vol. 4, no. 10, pp. 788–809.
23. Engler E., Kathryn H., Coker, Raymond D., Evans, Ivor H. Uptake of aflatoxin B1 and T-2 toxin by two mycotoxin bioassay microorganisms: *Kluyveromyces marxianus* and *Bacillus megaterium*. *Archives of Microbiolog*, 2000, no. 174, p. 381.
24. Laptev G. Yu., Novikova L. A., Il'ina L. A. Effect of biological and chemical preservatives on the accumulation of mold fungi and mycotoxins in silage. *Molodezh i nauka* [Youth and science], 2016, no. 12, pp. 10–13 (In Russian).
25. Wilson D. M., Abramson D. Mycotoxins. *Storage of Cereal Grains and their Products*. St. Paul, American Association of Cereal Chemists, 1992, pp. 341–391.
26. Bondarev V. A. Methods to improve the quality of feed. *Kormoproizvodstvo* [Fodder production], 1996, no. 1, pp. 33–37 (In Russian).
27. Bondarev V. A. Stocking feed on new technologies. *Zhivotnovodstvo* [Animal husbandry], 2003, no. 1, pp. 36–37 (In Russian).
28. Pobednov Yu. A., Vaysbakh F., Palov G. The effectiveness of drugs lactic acid bacteria. *Agrarnaya nauka* [Agrarian science], 1997, no. 4, pp. 35–38 (In Russian).
29. Pobednov Yu. A. The effect of the content of dry matter, sugar and epiphytic lactic acid bacteria on the effectiveness of preserving herbs with new bacterial preparations. *Kormoproizvodstvo* [Fodder production], 2005, no. 3, pp. 24–27 (In Russian).
30. Tanaka O., Ohmomo S., Zong Y., Nishiyama K., Doi K., Ogata S. Relationship between fermentation quality of silage and presence of phages for silage-making lactobacilli. *National Grassland Research Institute*, 1995, no. 51, pp. 31–39.

31. Doi K. A., Zhang Y., Nishizaki Y. Comparative study and phage typing of silage-making *Lactobacillus* bacteriophages. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2003, no. 5, pp. 518–525.

32. Shurkhno R. A., Gibadullina F. S., Tagirov M. Sh. The effect of various preservatives on the quality of food during the fermentation of legume-grass mixture. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the University of Technology], 2015, no. 10, pp. 227–232 (In Russian).

33. Udalova E. V. *Polifermentnaya kompozitsiya dlya konservirovaniya mnogoletnikh vysokobelkovykh trav* [Multienzyme composition for preserving perennial high-protein herbs]. Available at: <http://bankpatentov.ru/node/446510> (accessed 14.01.2017).

34. Kosolapov V. M., Bondarev V. A., Klimenko V. P. The effectiveness of new technologies for the preparation of herbal feeds. *Dostizheniya nauki i tekhniki APK* [Achievements of science and technology of agriculture], 2009, no. 7, pp. 39–42 (In Russian).

Информация об авторах

Логвинова Анна Викторовна – аспирант заочного обучения, инженер-технолог. ООО «Фермент» (220140, г. Минск, ул. Матусевича, 35, Республика Беларусь). E-mail: irulent@tut.by

Болтовский Валерий Станиславович – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v-boltovsky@rambler.ru

Information about the authors

Logvinova Anna Viktorovna – PhD student, engineer. OJSK “Ferment” (35, Matusevicha str., 220140, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irulent@tut.by

Boltovskiy Valeriy Stanislavovich – DSc (Engineering), Associate Professor, Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v-boltovsky@rambler.ru

Поступила 07.11.2018

УДК 549.5:54-165:536.21:536.413:537.31/.32

И. А. Великанова, А. А. Глинская, Г. П. Дудчик
Белорусский государственный технологический университет

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА BiFeO_3

Методом твердофазных реакций были впервые синтезированы твердые растворы мультиферроиков состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}; x = 0,05; 0,1$) с использованием прекурсоров – ферритов состава $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0,2; 0,4$) и оксида висмута Bi_2O_3 . Для синтеза мультиферроиков порошки прекурсоров и оксида висмута смешивались в стехиометрических соотношениях, согласно реакции $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_2\text{O}_3 = 4\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$, и отжигались при различных температурно-временных режимах. Анализ дифрактограмм полученных мультиферроиков подтвердил, что поликристаллические образцы $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ имели кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита. Установлены оптимальные температурные и временные режимы обжига, при которых синтезированные образцы были однофазными и не содержали примесных фаз – антиферромагнитной $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитной $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.

Проведены электронно-микроскопические исследования синтезированных мультиферроиков. Исследованы ИК-спектры поглощения в зависимости от температуры и продолжительности обжига образцов. Измерена их электропроводность при температурах от 470 до 1090 К, рассчитаны значения энергии активации электропроводности в интервале температур 360–520 К и 700–1000 К.

Ключевые слова: замещенные мультиферроики, ферриты, твердофазный метод, твердые растворы, прекурсоры, электропроводность.

I. A. Vialikanava, A. A. Glinskaya, G. P. Dudchik
Belarusian State Technological University

SYNTHESIS AND INVESTIGATIONS OF PROPERTIES OF NEW MULTIFERROICS ON THE BASE OF BITHMUS FERRITE BiFeO_3

Solid solutions of substituted multiferroics $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}; x = 0.05; 0.1$) were synthesized by means of the solid-state reactions method using $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0.2; 0.4$) as precursors and the oxide of Bi_2O_3 . For the synthesis of the multiferroics powders of $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ precursors and Bi_2O_3 oxide were mixed in a stoichiometric ratio according to the reaction $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_2\text{O}_3 = 4\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ and calcined at different time-temperature regimes. Analysis of the diffractions patterns of substituted multiferroics showed that the samples $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ and $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ had crystal structure of rhombohedrally distorted perovskite. The optimal temperature-time syntheses regimes led to the production of the single-phase samples of the solid solutions were selected. The samples did not indicated impurity phases such as $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ mullite phase and $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ sillenite phase.

The microstructure, IR-spectra depending on the firing temperature and firing time and the temperature dependences of electrical conductivity at 470–1090 K for the solid solutions were investigated. The activation energy of electrical conductivity of the obtained samples was measured at the temperature interval 360–520 K and 700–1000 K.

Key words: substituted multiferroics, ferrites, solid-phase method, solid solution, precursors, electrical conductivity.

Введение. В предыдущих работах [1–5] представлены результаты исследований условий синтеза твердых растворов сегнетомагнетиков (СМ) на основе феррита висмута BiFeO_3 , которые проведены на кафедре физической и коллоидной химии БГТУ (в настоящее время – кафедра физической, коллоидной и аналитической химии) в последние несколько лет. Как известно, феррит висмута способен откликаться на воздействие электрического поля, являясь сегнетоэлектриком, и одновременно про-

являет ферромагнитные свойства, намагничиваясь во внешнем магнитном поле в 10^{10} – 10^{11} раз сильнее диа- и парамагнетиков. Уникальность этого и подобного ему соединений заключается в том, что их намагниченность может вызываться электрическим полем, а электрическая поляризация возникает при приложении магнитного поля. Способность сочетать в себе в определенных условиях принципиально разные макросвойства – электрическую и магнитную упорядоченность – проявляется в

так называемом магнитоэлектрическом эффекте (МЭ-эффект). МЭ-эффект и соответствующие ему СМ, которые называются также мультиферроиками (МФ), интенсивно исследуются в различных научных лабораториях мира уже несколько десятков лет. Управляя магнитными свойствами МФ с помощью электрического поля (или наоборот, электрическими свойствами – магнитным полем), можно создавать устройства записи или считывания информации путем преобразования магнитного упорядочения или разупорядочения в МФ непосредственно в электрический сигнал. На этой основе возможно создавать материалы и устройства с уникальными функциональными характеристиками для ведения записи, передачи и хранения информации. Особого внимания заслуживает тот факт, что данный эффект способен возникать при воздействии на МФ стационарного электрического поля с постоянной напряженностью, что исключает тепловые (энергетические) потери, неизбежные при прохождении электрического тока через вещество.

Феррит висмута BiFeO_3 , принадлежащий к группе сложных оксидных однофазных систем со структурой типа перовскита, считается наиболее перспективным МФ, поскольку это одно из немногих соединений, в которых сочетание электрического и магнитного упорядочения наблюдается при рекордно высоких температурах. Для него температура Кюри (T_C) равна 1083 К, температура перехода из антиферромагнитного в парамагнитное состояние (T_N) составляет 643 К [6]. При комнатных температурах в тонких (толщиной от десятков до сотен нанометров) пленках феррита висмута зафиксированы значения МЭ-эффекта, которые на порядки превышают величины, измеренные при комнатных температурах в других МФ [7].

Однако исследование феррита висмута с целью установления оптимальных условий его синтеза и разработки на его основе материалов с требуемыми электромагнитными характеристиками оказалось связанным с целым рядом проблем, которые до настоящего времени не получили своего полного разрешения.

До сих пор не удалось наблюдать МЭ-эффект у объемных образцов феррита висмута по причинам, которые обусловлены пространственно-структурными особенностями кристаллической решетки антиферромагнетика BiFeO_3 и подробно обсуждены в работе [8].

Другая проблема связана с физико-химической природой феррита висмута. Это соединение термически нестабильно. Известно несколько диаграмм плавкости для системы ок-

сид висмута Bi_2O_3 – оксид железа Fe_2O_3 , но ни одна из них не является однозначной. По данным различных авторов, например [9, 10], BiFeO_3 плавится с разложением в интервале от 920 до 950°C. Таким образом, спекание исходных смесей оксидов при высоких температурах принципиально нельзя считать результативным способом получения феррита висмута BiFeO_3 . К тому же взаимодействие оксидов Bi_2O_3 и Fe_2O_3 [11, 12] сопровождается образованием двух сопутствующих фаз – антиферромагнитного муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитного силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Муллит по своему молярному составу содержит двукратный избыток железа по сравнению с висмутом, что можно выразить формулой $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, напротив, силленит содержит многократный (25 : 1) избыток висмута по сравнению с железом в соответствии с его брутто-формулой $25\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Так же, как и феррит висмута BiFeO_3 , муллит и силленит плавятся с разложением, но в отличие от самого феррита висмута с узким интервалом его существования концентрационные интервалы кристаллизации муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ весьма широки, что препятствует синтезу целевого продукта, свободного от примесей. Кроме того, оксид висмута Bi_2O_3 обладает достаточно высокой летучестью при температурах отжига, что приводит к нарушению стехиометрического соотношения реагентов при синтезе BiFeO_3 . Наблюдающееся при этом обеднение исходной смеси висмутом способствует появлению примеси муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ с повышенным содержанием железа по сравнению с его содержанием в BiFeO_3 .

Таким образом, синтез чистого феррита висмута твердофазным методом из стехиометрической смеси оксидов следует признать практически неосуществимой задачей из-за чрезвычайной сложности процессов, происходящих при непосредственном взаимодействии Bi_2O_3 и Fe_2O_3 при высоких температурах. Точный механизм этой твердофазной реакции до сих пор не выявлен. Поэтому вопрос о существовании и условиях образования в системе Bi_2O_3 – Fe_2O_3 феррита висмута BiFeO_3 , а также о возможных путях образования вторичных фаз $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ до настоящего времени обсуждается в литературе.

Следовательно, при разработке методик синтеза феррита BiFeO_3 , свободного от примесных фаз, и установлении возможных путей улучшения его магнитоэлектрических свойств (переход от тонких пленок к объемным образцам) необходимо решить две задачи. Первая задача – найти способ получения СМ взаимодействием реагентов, отличных от оксидов

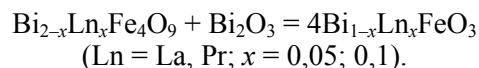
соответствующих металлов. Вторая задача – найти возможность такого воздействия на структурные и магнитные параметры кристаллической решетки феррита висмута, которые привели бы к появлению МЭ-эффекта в объемных образцах вещества. В обзоре [10] отмечается, что улучшение магнитоэлектрических характеристик BiFeO_3 происходит в результате приложения к объемным образцам очень сильных магнитных полей или очень больших механических напряжений. Однако эти воздействия на кристаллическую решетку BiFeO_3 нельзя признать технологичными. Поиск других способов воздействия на структуру феррита висмута показал, что частичное замещение ионов висмута и ионов железа ионами других металлов действует аналогично механическому давлению, т. е. определенным образом изменяет структуру решетки и позволяет получить величины МЭ-эффекта, на порядок превосходящие наблюдаемые ранее [9]. Для замещения ионов Bi^{3+} чаще всего используются ионы редкоземельных элементов, у которых ионные радиусы меньше ионного радиуса Bi^{3+} , что создает напряжения в кристаллической решетке, изменения в энергии кристаллического поля и $3d$ -электронной конфигурации Fe^{3+} и, как следствие, приводит к увеличению магнитного упорядочения [13]. Замещение ионов Fe^{3+} проводят ионами переходных $3d$ -металлов (Cr , Ni , Co).

Таким образом, разработка методов синтеза твердых растворов на основе феррита висмута в настоящее время считается перспективным путем улучшения его магнитоэлектрических свойств. На кафедре физической и коллоидной химии в течение ряда лет исследования возможности синтеза мультиферроиков на основе феррита висмута BiFeO_3 проводились именно в этом направлении – изучались условия получения твердых растворов состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$, где Ln – атом редкоземельного элемента, а также закономерности влияния изомольного замещения ионов висмута ионами редкоземельных элементов на кристаллическую структуру и свойства образующихся при этом твердых растворов.

Целью данной работы являлся синтез твердых растворов новых мультиферроиков на основе феррита висмута BiFeO_3 со структурой перовскита и исследование ряда их физико-химических свойств: электропроводности, энергии активации электропроводности, ИК-спектров, микроструктуры. Твердые растворы получались путем эквимольного замещения части ионов Bi^{3+} в BiFeO_3 ионами La^{3+} и Pr^{3+} при взаимодействии оксида висмута Bi_2O_3 с предварительно синтезированными лантан-

и празеодимзамещенными твердыми растворами на основе антиферромагнитного муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Основная часть. В последних опубликованных по данному направлению работах [4, 5] представлены результаты разработанного нами метода синтеза замещенного феррита висмута путем твердофазного взаимодействия твердых растворов на основе муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ состава $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$; $x = 0,2; 0,4$) и оксида висмута Bi_2O_3 по реакции



Соответствующие прекурсоры на основе муллита синтезировались предварительно из оксидов висмута Bi_2O_3 , лантана La_2O_3 , празеодима Pr_6O_{11} и железа Fe_2O_3 высокой степени чистоты (квалификация «х.ч.»). Реактивный оксид лантана предварительно отжигался при температуре 1000°C в течение 2 ч. Порошки исходных оксидов, взятые в соответствующих молярных соотношениях, смешивали с добавлением этанола и мололи в планетарной мельнице Pulverizette 6.0 на протяжении 30 мин. Полученную шихту с внесенным этанолом прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм, которые затем высушивали на воздухе для удаления спирта в течение 1–2 ч при температуре 100°C .

Синтез прекурсоров осуществлялся в две стадии. Вначале высушенные таблетки отжигали на воздухе на подложках из оксида алюминия при температуре 800°C на протяжении 4 ч, затем их дробили, перемалывали до достаточной высокой степени дисперсности, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением $5 \times 5 \text{ мм}^2$ и повторно обжигали на воздухе при температуре 800°C в течение 4 ч. Данная методика синтеза прекурсоров обеспечивала более полное взаимодействие реагентов и позволила получить практически однофазные образцы твердых растворов составов $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$, свободные от примесных фаз [4, 5].

Подготовка реакционных смесей прекурсоров и оксида висмута к процессу обжига с целью получения твердых растворов ферритов выполнялась аналогичным образом, оптимальные температурно-временные режимы обжига выбирались в каждом конкретном случае по результатам анализа получаемых результатов.

Идентификация предварительно синтезированных образцов прекурсоров и твердых растворов на основе феррита висмута BiFeO_3 проводилась путем рентгенофазового анализа. Дифрактограммы получали на рентгеновском ди-

фрактометре D8 Advance фирмы Bruker в диапазоне углов 2θ 20–80 град с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения пошаговым методом съемки. При этом использовались данные картотеки международного центра дифракционных данных (International Centre for Diffraction Data Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ICDDJCPDS).

Определение параметров кристаллической решетки проводилось при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP и данных картотеки международного центра дифракционных данных (ICDDJCPDS).

Инфракрасные спектры синтезированных соединений в интервале волновых чисел 350–900 см^{-1} записывали в таблетированных с KBr («х.ч.») смесях на ИК-Фурье спектрометре NEXUS фирмы THERMO NICOLET. Масса навески исследуемых веществ составляла около 0,1% от массы таблетки (≈ 1 мг). Погрешность определения частот колебаний не превышала ± 2 см^{-1} .

Исследование однородности полученных образцов и поэлементного распределения отдельных компонентов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610LV (Япония) с использованием системы электронного зондового энергодисперсного рентгенофлуоресцентного анализатора марки JED 22-01.

Электропроводность исследуемых образцов ферритов измеряли на постоянном токе на воздухе в интервале температур 470–1090 К четырехзондовым методом с помощью вольтметров В7-53 и В7-58. Температуру контролировали откалиброванной хромель-алюмелевой термопарой с помощью вольтметра В7-58/1. Нагрев осуществляли в печи сопротивления, измерения проводили в динамическом режиме со средней скоростью нагрева и охлаждения 3–5 К/мин. При максимальной температуре опыта образцы выдерживали 10–15 мин, а затем охлаждали. Перед проведением исследований на поверхности образцов формировали серебряные электроды вжиганием серебряной пасты (суспензия мелкодисперсного серебра в изоацетате) в течение 5 мин при температуре 1070 К. Энергия активации (E_A) электрической проводимости σ рассчитывалась на основании экспериментальной зависимости $\lg \sigma = f(1/T)$ в интервале температур 360–520 К и 700–1000 К.

Анализ дифрактограмм полученных мультиферроиков показал, что поликристаллические образцы замещенных ферритов висмута $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ имели кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита, являлись одно-

фазными и свободными от присутствия примесных фаз – антиферромагнитного муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитного силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.

Для полученных образцов твердых растворов были рассчитаны параметры элементарных ячеек, которые оказались близки по величине к параметрам элементарной ячейки базового феррита висмута BiFeO_3 [5].

На рис. 1–5 представлены результаты электронно-микроскопического исследования твердых растворов на основе феррита висмута, синтезированных при различных температурно-временных режимах. Электронные микрофотографии даны для двух степеней увеличения – 500 и 1000.

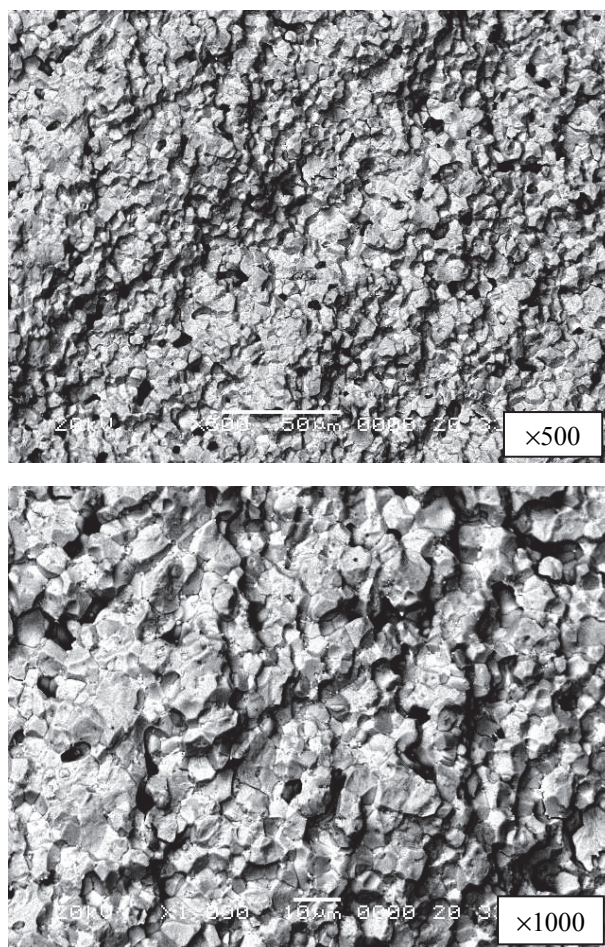


Рис. 1. Электронные микрофотографии сколов керамики состава $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч)

Рис. 1–5 подтверждают однофазность полученных образцов ферритов. Кроме того, рис. 3–5 свидетельствуют о том, что увеличение температуры и времени обжига реакционной смеси прекурсора и оксида висмута приводит к уменьшению пористости синтезированного продукта $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ и к росту размеров зерен твердого раствора.

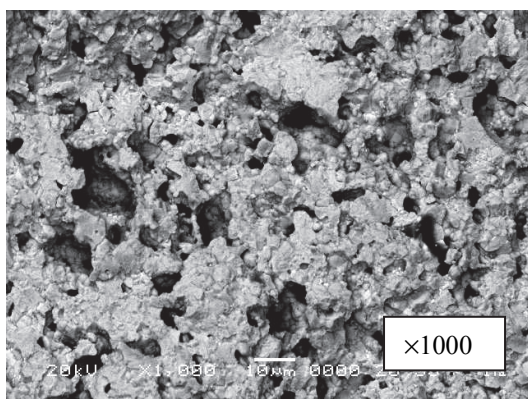
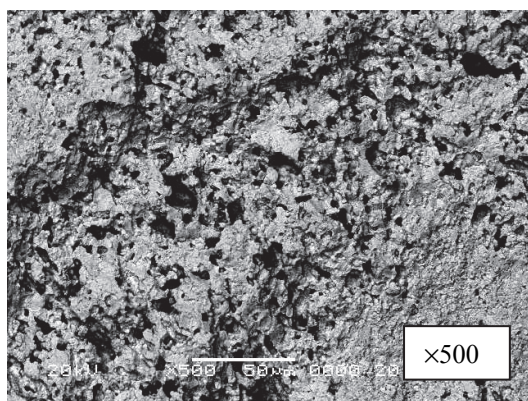


Рис. 2. Электронные микрофотографии сколов керамики состава $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч)

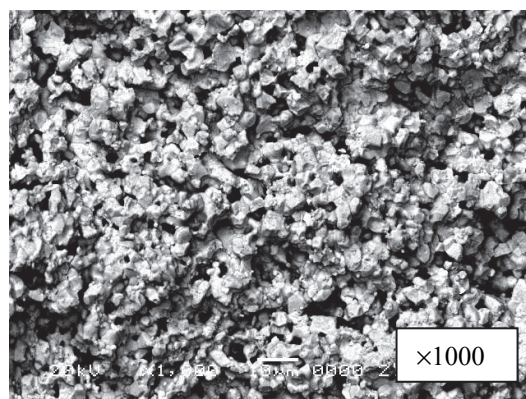
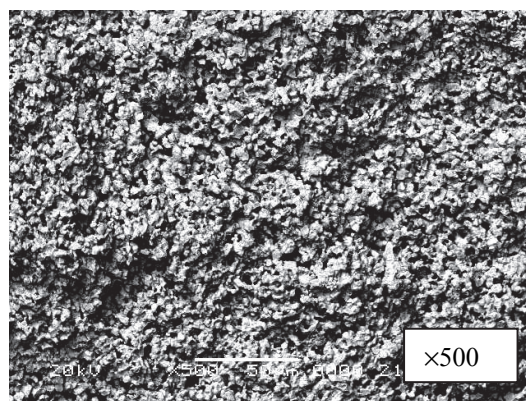


Рис. 4. Электронные микрофотографии сколов керамики состава $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч)

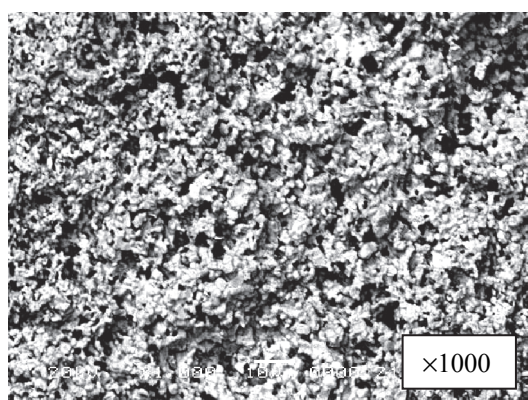
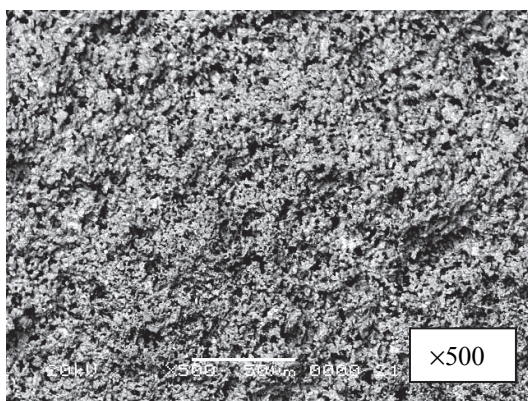


Рис. 3. Электронные микрофотографии сколов керамики состава $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч)

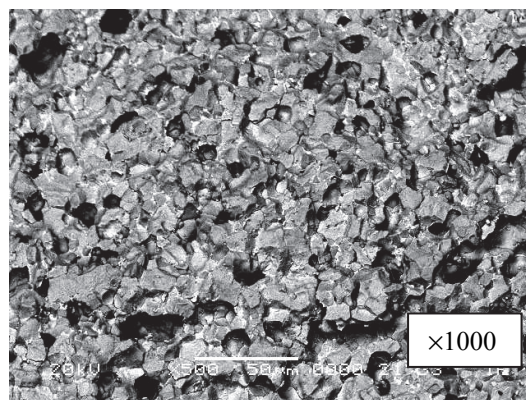
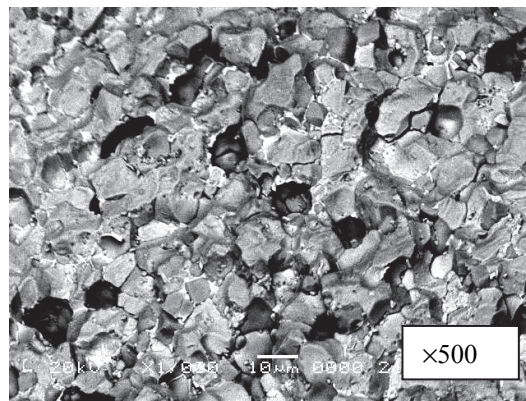


Рис. 5. Электронные микрофотографии сколов керамики состава $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч)

На ИК-спектрах поглощения твердых растворов $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ (рис. 6) наблюдаются три линии поглощения с максимумами при $433\text{--}435\text{ см}^{-1}$, $543\text{--}547\text{ см}^{-1}$, $808\text{--}811\text{ см}^{-1}$. Проявляющиеся в спектрах полосы поглощения в области волновых чисел $808\text{--}811\text{ см}^{-1}$ характеризуют валентные колебания связей $\text{Fe}(2)\text{--O}$ в тетраэдрах $\text{Fe}(2)\text{O}_4$. Линии поглощения с максимумами при $433\text{--}435\text{ см}^{-1}$, $543\text{--}547\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям связей Fe--O , что свидетельствует о том, что в данных образцах также преобладает ромбоэдрически искаженная фаза перовскита.

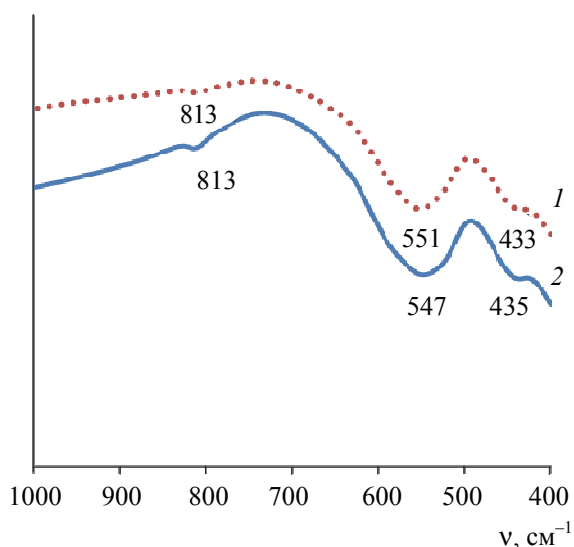


Рис. 6. ИК-спектры поглощения образцов ферритов:
1 – $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч);
2 – $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч)

При замещении части ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} происходит смещение полос поглощения в более высокочастотную область, что является следствием уменьшения длин связей Fe--O , особенно в октаэдрах FeO_6 , и уменьшения углов O--Fe--O . При этом характер изменения частот поглощения, обусловленных валентными и деформационными колебаниями, подтверждает образование твердых растворов на основе BiFeO_3 . Таким образом, данные ИК-спектроскопии согласуются с результатами рентгенофазового анализа [4, 5].

На ИК-спектрах поглощения твердых растворов $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$, полученных при различных температурно-временных режимах обжига, наблюдаются три линии поглощения с максимумами при $431\text{--}439\text{ см}^{-1}$, $540\text{--}547\text{ см}^{-1}$, $808\text{--}811\text{ см}^{-1}$ (рис. 7). Проявляющиеся в спектрах полосы поглощения в области волновых чисел $818\text{--}811\text{ см}^{-1}$ характеризуют валентные колебания связей $\text{Fe}(2)\text{--O}$ в тетраэдрах $\text{Fe}(2)\text{O}_4$. Ли-

нии поглощения с максимумами при $431\text{--}439\text{ см}^{-1}$, $540\text{--}547\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям связей Fe--O , что свидетельствует о том, что в данных образцах преобладает ромбоэдрически искаженная фаза перовскита и так же, как для лантанзамещенных твердых растворов, подтверждает данные рентгенофазового анализа для $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$.

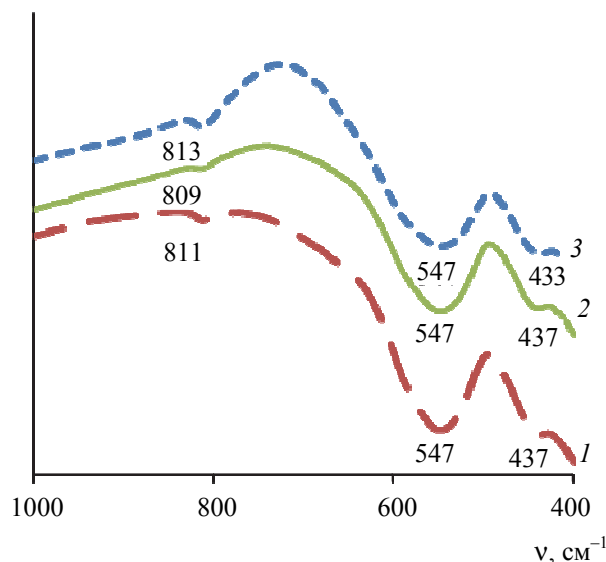


Рис. 7. ИК-спектры поглощения образцов ферритов:
1 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч);
2 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч);
3 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч)

Результаты измерения электропроводности синтезированных твердых растворов СМ на основе феррита висмута представлены на рис. 8 и 9.

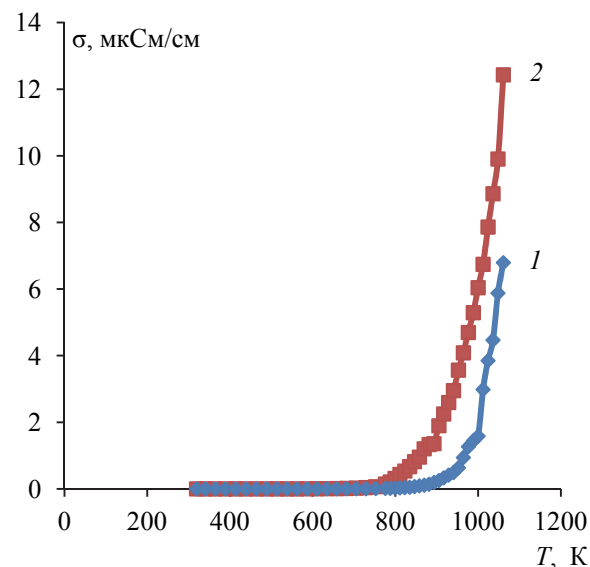


Рис. 8. Температурная зависимость удельной электропроводности твердых растворов:
1 – $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч);
2 – $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч)

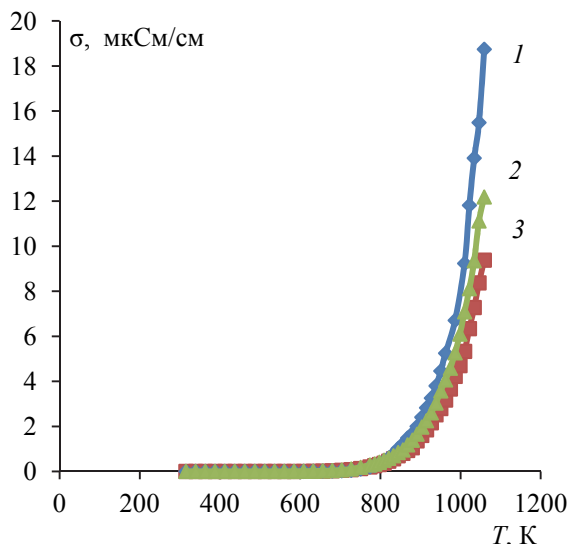


Рис. 9. Температурная зависимость удельной электропроводности твердых растворов:
 1 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч);
 2 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч);
 3 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч)

Удельная электропроводность σ образцов твердых растворов составов $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ при увеличении температуры от 300 до 1100 К возрастает примерно на три порядка. Увеличение электропроводности с ростом температуры свидетельствует о том, что исследуемые твердые растворы являются полупроводниками p -типа.

На зависимостях $\ln\sigma$ от $1/T$, представленных на рис. 10 и 11, наблюдаются изломы в области температур 540–556 К.

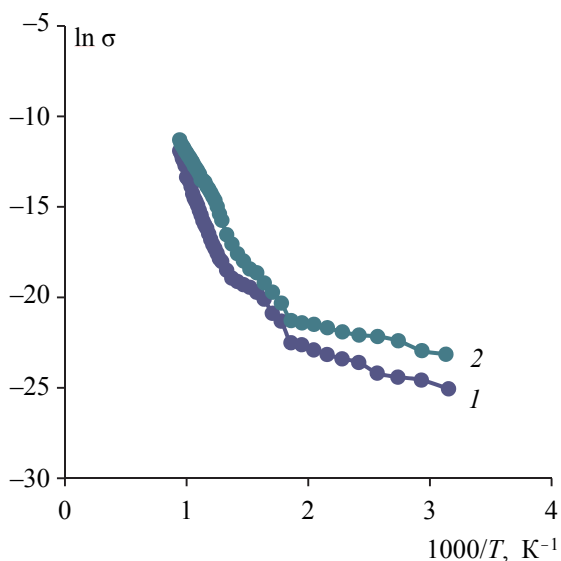


Рис. 10. Зависимость $\ln\sigma$ от $1/T$ для твердых растворов:
 1 – $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч);
 2 – $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч)

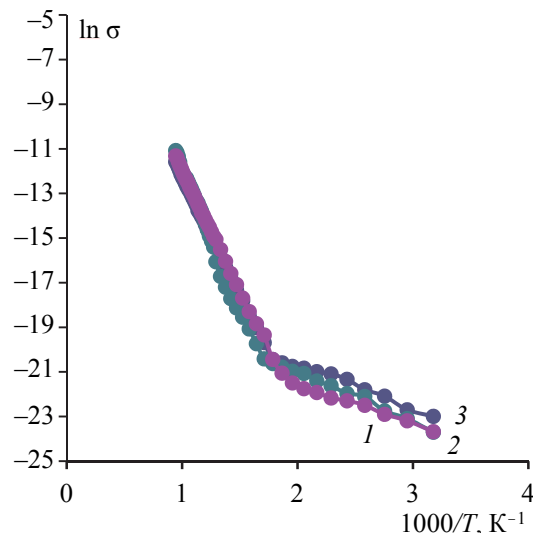


Рис. 11. Зависимость $\ln\sigma$ от $1/T$ для твердых растворов:
 1 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч);
 2 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч);
 3 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч)

Для интервалов температур, в которых наблюдается линейная зависимость $\ln\sigma$ от $1/T$, были определены значения энергии активации электропроводности E_A . В интервале температур 700–1000 К величина E_A составила 10,6–12,7 эВ для твердых растворов $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ и 11,5–17,1 эВ для твердых растворов $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$. В интервале температур 360–520 К величина E_A составила 1,7–2,2 эВ для твердых растворов $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ и 1,5–2,0 эВ для твердых растворов $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$.

Заключение. Впервые синтезированы свободные от нежелательных примесных фаз твердые растворы на основе феррита висмута $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$, в которых проведено частичное изовалентное замещение ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} и Pr^{3+} . Синтез выполнен путем взаимодействия соответствующих замещенных прекурсоров состава $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$; $x = 0,2; 0,4$) и оксида висмута Bi_2O_3 .

Исследованы ИК-спектры и электропроводности синтезированных сегнетомагнетиков, рассчитана энергия активации электропроводности в интервалах температур 360–520 К и 700–1000 К.

Дальнейшее развитие разрабатываемого направления планируется проводить, исследуя условия синтеза и свойства замещенного феррита висмута $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$, который так же, как и его аналоги по группе редкоземельных элементов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$, может оказаться перспективным для практического применения сегнетомагнетиком на основе феррита висмута.

Литература

1. Синтез твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ методом твердофазных реакций с использованием прекурсоров BiFeO_3 и PrCoO_3 / Л. А. Башкиров [и др.] // Труды БГТУ. 2013. № 3: Химия и технология неорганич. в-в. С. 16–20.
2. Затыпо А. А. Физико-химические свойства твердых растворов на основе феррита висмута и кобальтитов, галлатов лантана, самария со структурой перовскита: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21, 02.00.04. Минск, 2013. 190 л.
3. Синтез сегнетомагнетика BiFeO_3 из прекурсора $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и оксида железа Fe_2O_3 / А. А. Затыпо [и др.] // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорганич. в-в. С. 44–46.
4. Синтез и структура твердых растворов $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, полученных из прекурсоров $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и оксида Bi_2O_3 / Л. А. Башкиров [и др.] // Труды БГТУ. 2016. № 3: Химия и технология неорганич. в-в. С. 93–99.
5. Синтез новых мультиферроиков на основе феррита висмута BiFeO_3 со структурой перовскита с использованием в качестве прекурсоров ферритов висмута других структур / Л. А. Башкиров [и др.] // Труды БГТУ. 2017. Сер. 2, Химические технологии, биотехнология, геоэкология. № 2. С. 42–48.
6. Макоед И. И. Получение и физические свойства мультиферроиков. Брест: БрГУ, 2009. 181 с.
7. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures / J. Wang [et al.] // Science. 2003. Vol. 299. P. 1719–1722.
8. Звездин А. К., Пятаков А. П. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // Успехи физических наук. 2004. Т. 174, № 4. С. 465–470.
9. Пятаков А. П., Звездин А. К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // Успехи физических наук. 2012. Т. 182, № 6. С. 593–620.
10. Вербенко И. А., Резниченко Л. А. Инновации в области функционального материаловедения // Инноватика и экспертиза. 2014. Вып. 1 (12). С. 40–54.
11. Фазовая диаграмма системы окись висмута – окись железа / Е. И. Сперанская [и др.] // Известия Академии наук СССР. Сер. хим. 1965. Т. 5. С. 905–906.
12. Особенности образования BiFeO_3 в смеси оксидов висмута и железа (III) / М. И. Морозов [и др.] // Журнал общей химии. 2003. Т. 73, вып. 11. С. 1772–1776.
13. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. 1976. Vol. A32. P. 751–767.

References

1. Bashkirov L. A., Bolvako A. K., Dudchik G. P., Krisko L. Y. Synthesis of $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ solid solutions by solid-state reactions method using BiFeO_3 and PrCoO_3 precursors. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2013, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 16–20 (In Russian).
2. Zatyupo A. A. *Fiziko-khimicheskiye svoystva tverdykh rastvorov na osnove ferrita vismuta i kobal'titov, gallatov lantana, samariya so strukturoy perovskita. Dis. kand. khim. nauk* [Physicochemical properties of solid solutions based on bismuth ferrite and cobaltites, gallates lanthanum, samarium with perovskite structure. Kand. Dis.]. Minsk, 2013. 190 p.
3. Zatyupo A. A., Bashkirov L. A., Shichkova T. A., Emello G. G. Synthesis of BiFeO_3 multiferroic from $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ precursor and Fe_2O_3 oxid. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 44–46 (In Russian).
4. Bashkirov L. A., Dudchik G. P., Glinskaya A. A., Velikanova I. A. Synthesis and structure of solid solutions $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ and $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ using as precursors $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ and the oxide of Bi_2O_3 . *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 93–99 (In Russian).
5. Bashkirov L. A., Glinskaya A. A., Velikanova I. A., Dudchik G. P. Synthesis of multiferroics on the base of bithmus ferrite BiFeO_3 with the structure of perovskite using ferrites of other crystal structures as precursors and the oxide of Bi_2O_3 . *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2017, no. 2: Chemical Technologies, Biotechnology and Geoecology, pp. 42–48 (In Russian).
6. Makoyed I. I. *Polucheniye i fizicheskkiye svoystva mul'tiferroikov* [Production and physical properties of multiferroics]. Brest, BrGU Publ., 2009. 181 p.
7. Wang J., Neaton J. B., Zheng H., Nagarajan V., Ogale S. B., Liu B., Viehland D. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 2003, vol. 299, pp. 1719–1722.
8. Zvezdin A. K., Pyatakov A. P. Phase transitions and the giant magnetoelectric effect in multiferroics. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Successes of physical sciences], 2004, vol. 174, no. 4, pp. 465–470 (In Russian).

9. Pyatakov A. P., Zvezdin A. K. Magnetoelectric materials and multiferroics. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Successes of physical sciences], 2012, vol. 182, no. 6: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 593–620 (In Russian).

10. Verbenko I. A., Reznichenko L. A. Major trends to optimize the properties of multiferroics. *Innovatika i ekspertiza* [Innovation and expertise], 2014, issue 1 (12), pp. 40–54 (In Russian).

11. Speranskaya E. I., Skorikov V. M., Rode E. Ya., Terekhova V. A. Phase diagram of bismuth oxide – iron oxide system. *Izvestiya Akademii nauk SSSR, ser. khim.* [News of the Academy of Sciences of the USSR], 1965, vol. 5, pp. 905–906 (In Russian).

12. Morozov M. I., Lomanova N. A., Gusarov V. V. Features of the formation of BiFeO_3 in a mixture of bismuth and iron (III) oxides. *Zhurnal obshchey khimii* [Russ. J. Gen. Chem.], 2003, vol. 73, issue 11, pp. 1772–1776 (In Russian).

13. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, 1976, vol. A32, pp. 751–767.

Информация об авторах

Великанова Ирина Алексеевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vialikanava@belstu.by

Глинская Анна Анатольевна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры физической, коллоидной и аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: glinskaya@belstu.by

Дудчик Галина Павловна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dudchik@belstu.by

Information about the authors

Vialikanava Iryna Alyakseevna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physical, Colloid and Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vialikanava@belstu.by

Glinskaya Anna Anatol'yevna – PhD (Chemistry), Senior Lecturer, the Department of Physical, Colloid and Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: glinskaya@belstu.by

Dudchik Galina Pavlovna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physical, Colloid and Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dudchik@belstu.by

Поступила 08.11.2018

УДК 330:658.51

Н. П. Кохно, М. В. Самойлов

Белорусский государственный экономический университет

**ВАРИАНТЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПРОДУКЦИИ
(РЕКОМЕНДАЦИИ ИЗОБРЕТАТЕЛЮ)**

Предложен сущностный взгляд на технологию производства, абстрагированный от отличительных свойств сырья и продукции. Сформулированы законы эволюционного и революционного развития технологии производства продукции. Рассмотрены направления и примеры реализации закономерностей развития технологии в химической промышленности. Обсуждено поле поиска принципиально новых технологических решений.

Показана экономическая эффективность развития технологии и то, что закономерности развития являются теоретической основой управления, поскольку формулируют конкретные указания о возможных вариантах видоизменения технологических действий. Обозначена проблема динамической оценки качества технологии с помощью количественного показателя уровня технологии.

Ключевые слова: производство, технология, развитие, производительность труда, динамическая оценка.

N. P. Kokhno, M. V. Samoilov

Belarusian State Economic University

**DEVELOPMENT VARIANTS OF THE PRODUCTION TECHNOLOGY
(RECOMMENDATIONS TO THE INVENTOR)**

The intrinsic view of the production technology abstracted from distinctive properties of raw materials and production is offered. Laws of evolutionary and revolutionary development of the production technology of production are formulated. The directions and examples of realization of regularities of development of technology in chemical industry are reviewed. The field of search of essentially new technology solutions is discussed.

Economic efficiency of development of technology and the fact that regularities of development are a theoretical basis of management as formulate concrete instructions on possible options of modification of technological actions is shown. The problem of dynamic assessment of quality of technology by means of a quantitative index of technological level is designated.

Key words: production, technology, development, labor productivity, dynamic assessment.

Введение. Проблема развития химического комплекса нашей страны в современных условиях хозяйствования требует поиска новых подходов к определению факторов и условий такого развития, прежде всего, с точки зрения совершенствования используемых технологий. Основной целью технологического развития является повышение производительности труда, при этом труд затрачивается на выполнение технологических действий. В свою очередь, любой технологический процесс, в том числе химико-технологический, состоит из функциональных и вспомогательных действий [1, 2]. Вид технологических действий предопределен видом исходного сырья, физико-химическими особенностями используемых процессов и, как следствие, количеством затраченного труда. Таким образом, самым очевидным способом влияния на снижение трудозатрат будет целесообразное изменение технологических действий. Кроме того, возможное поле названных изменений в начале поиска не следует сужать

отбором именно снижающих трудозатраты вариантов, поскольку изначально нужен охват всех возможных вариантов.

Основная часть. Эволюционное развитие технологических процессов предполагает сокращение затрат труда на осуществление технологического процесса за счет изменения вспомогательных действий, которые представляют собой пространственные перемещения (совмещения) инструмента и сырья с целью последующего воздействия инструмента на сырье. Поскольку оба вида труда (живой и прошлый труд) в общем случае расходуются на выполнение вспомогательных действий, эволюционное развитие позволяет снижать совокупные издержки труда.

Сформулируем закон эволюционного развития.

Целесообразные изменения в области вспомогательных технологических действий приводят к снижению совокупных затрат труда или повышению производительности совокупного труда.

Рассмотрим варианты возможных, а затем и экономически целесообразных изменений в процессах пространственных перемещений.

Известны две базовые характеристики движения (пространственного перемещения) – скорость и траектория.

Наблюдения показывают, что объекты перемещаются в воздушной среде с некоторой определенной средней скоростью. Законы гидродинамики предопределяют эту оптимальную скорость. Значит, выбор экономически наилучшей скорости обуславливается свойствами самого движущегося объекта и свойствами окружающей среды. Используя выше предложенные доводы, следует решать задачу определения и последующей реализации малозатратной скорости перемещения.

Касательно экономической выгодной траектории и соответствующей длины перемещения приведем доводы в защиту выбора также некоторого срединного состояния. Здравый смысл указывает на то, что оптимальная по затратности траектория движения в доминирующей степени зависит от требований необходимой пространственной ориентации сырья относительно окружающих воздействий.

Разработать удачную траекторию вспомогательных действий, сущность которых в основном сводится к пространственному перемещению предмета труда и (или) инструмента, в простейшем случае можно путем рационального размещения технологического оборудования. Например, использовать роторные технологии (движение порции сырья по окружности при выполнении на каждой позиции требуемой технологической операции). Они позволяют по сравнению с традиционными организационными схемами непрерывных технологических процессов значительно повысить пространственную компактность и за счет этого снизить издержки на выполнение вспомогательных действий.

Возможны решения эволюционного развития технологии за счет повышения технологических возможностей инструмента, которые уменьшают длину его перемещения и соответствующие издержки труда. При этом, естественно, требуются некоторые дополнительные затраты на получение более технологичного инструмента, которые в будущем окупятся снижением доли вспомогательных действий. Для реализации намеченных изменений нужен инструмент, который имеет «повышенную готовность к обработке» предмета труда.

Кроме вышеперечисленных направлений эволюционного развития, можно предложить следующие решения.

Повышение мощности машин, используемых в технологических процессах, как правило,

приводит к увеличению объема выпускаемой продукции. Если затраты на сырье и рабочие действия в таком случае увеличиваются прямо пропорционально объему выпуска, то затраты на вспомогательные действия, как правило, не растут по линейной зависимости.

В настоящее время транспортирование сырья к цехам осуществляется с помощью машин. Крупнотоннажные машины характеризуются меньшей затратностью на единицу массы перевозимого груза по сравнению с малотоннажными. Часто подъемно-транспортное оборудование не работает в номинальном по мощности режиме, поэтому его догрузка не влечет увеличения затрат на транспортирование. Именно по указанной причине крупные производства обеспечивают снижение себестоимости продукции по сравнению с малыми. Этим объясняется экономическая выгода от индустриализации, которая наблюдалась еще во времена СССР. По этой же причине цена оптовой продукции меньше в сравнении с розничной продукцией (выигрыш по цене достигается за счет уменьшения издержек, в том числе и на транспортирование).

Для непрерывных технологических процессов, наиболее используемых в химической промышленности и характеризующихся одновременным выполнением рабочих и вспомогательных действий, снизить затраты на вспомогательные действия можно путем согласованного увеличения их длительности до длительности рабочих действий. Хотя при этом выполняемые технологические действия остаются по сути прежними, выигрыш в таком случае обеспечивается за счет меньшей стоимости менее мощных транспортирующих средств.

Выходя за пределы эволюционного совершенствования технологического процесса и переходя к идеальным технологиям, можно предложить следующее.

Возможен вариант практически полного исключения затрат труда на выполнение вспомогательных действий. Для этого надо найти «бесплатные» транспортные средства. Ими являются природные эффекты и явления. Так, при перемещении груза сверху вниз мы используем силу тяжести и не задумываемся, что это самый экономически выгодный способ осуществления вспомогательных действий. Для этой цели также можно использовать, например, течение воды, таяние льда, образование льда, ветер, дождь, морские приливы и т. д.

Имеются еще более удивительные случаи, когда инструмент и предмет труда находятся в постоянном контакте и не требуется совмещать их в пространстве (например, если в качестве инструмента выступает окружающая среда

(воздух)). Воздух является инструментом для всех химических процессов окисления. Также известно, что, например, качество глины улучшается под влиянием окружающей среды (под воздействием циклов замерзания и оттаивания). Здесь приведены примеры идеальных решений.

Порой идеализация технологии объективно невозможна, но к этому необходимо стремиться, так как она является предельно лучшим по затратности состоянием технологии.

Для более существенного снижения трудозатрат следует обратиться к революционному развитию технологических процессов, которое предусматривает снижение совокупных издержек (затрат) труда путем целесообразных изменений имеющихся рабочих действий (это действия инструмента на сырье) и полной их замены (это принципиально новые технологии).

Рабочие действия составляют основную часть всех технологических действий, поэтому именно с ними связана доминирующая доля совокупных трудозатрат на выпуск продукции. Причем с учетом того, что в настоящее время технологические процессы осуществляются с помощью машин и аппаратов, на выполнение рабочих действий затрачивается главным образом прошлый труд. Поэтому существенно снизить затраты прошлого труда в технологическом процессе можно именно путем революционных преобразований.

Перемещение инструмента в «теле» материала (сырья) также характеризуется скоростью и траекторией. По такой же упрощенной схеме можно рассматривать протекание химико-технологических процессов. Поэтому изложенные выше первые соображения по эволюционному развитию применимы также и к революционному развитию.

Что касается других направлений возможно видоизменения рабочих действий, то подход к ним существенно отличается от подхода к вспомогательным действиям. Уменьшить количество рабочих действий (сократить их долю) нельзя, так как в этом случае предмет труда не претерпит необходимых изменений для своего преобразования в продукт. Следовательно, в пределах нужна кардинальная перестройка рабочих действий с целью сокращения трудозатрат на их выполнение. При этом, что очевидно, произойдет изменение вида воздействия на предмет труда. Новый тип воздействия, как правило, повлечет изменение инструмента, а это, в свою очередь, приведет к формированию принципиально новых по виду вспомогательных действий. Действительно, осуществится коренная перестройка технологического процесса. Такие процедуры перестройки в любых по происхождению объектах называют *революционными*.

Сформулируем закон революционного развития технологических процессов.

Целесообразные изменения в области рабочих ходов обеспечивают снижение совокупных затрат труда, главным образом за счет сокращения затрат прошлого труда. Причем только революционное развитие позволяет скачкообразно снизить трудозатраты в технологическом процессе.

Следует отметить, что в производственной практике часто прибегают к мерам по повышению результативности имеющихся рабочих воздействий на сырье без изменения сущности этих воздействий (сущность технологии не меняется, характер воздействия инструмента на сырье остается прежним).

Рассмотрим направления революционного преобразования технологических процессов, которые повышают результативность существующих рабочих действий и таким путем позволяют снижать трудозатраты.

К их числу относится повышение технологичности (обрабатываемости) предмета труда, т. е. склонности к обработке, способом, предусмотренным имеющимся видом рабочего хода. Например, нагрев металла перед термической обработкой позволяет повысить результативность этого процесса. Появляется новая операция нагрева, затраты на которую окупятся за счет более легкой, а значит, менее затратной, последующей обработки.

Известны [1] методы повышения технологических возможностей инструмента. Скорости и режимы, при которых инструмент воздействует на предмет труда, могут быть повышены, если преодолеть препятствующие этому причины. Например, скорость обработки резанием ограничивается тем, что рабочая кромка резца испытывает самые высокие тепловые нагрузки, под действием которых она теряет нужные механические свойства. Для устранения этого недостатка целесообразно увеличить красностойкость резца, что позволит повысить скорости обработки и, соответственно, снизить трудозатраты на единицу продукции.

Стимулирующую роль по отношению к рабочим действиям химико-технологического процесса выполняют различные способы внешнего воздействия. К их числу следует отнести: изменение температуры, давления, использование традиционных и биологических катализаторов, окислителей, электронно-ионных воздействий, радиационного облучения и т. д.

Все перечисленные приемы и методы не ведут к существенному снижению трудозатрат на выполнение технологического процесса. Здесь просматривается явная аналогия предложенных методов с эволюционным развитием техноло-

гического процесса. Повышение результативности рабочего хода не меняет его сущности. Эффект достигается в рамках известных рабочих воздействий на предмет труда [2].

Обобщая пути эволюционного и революционного развития технологических процессов, следует отметить, что сокращение трудозатрат обеспечивается здесь совместно за счет организационных и технических решений. Техника как элемент производственной системы и субъект производственного процесса обладает относительной самостоятельностью по отношению к технологии.

Развитие техники в соответствии с ее закономерностями, что очевидно, также способствует сокращению трудозатрат на выпуск продукции. Машина или аппарат нового поколения, выполняющие известные функции старой технологии, позволяя понизить трудоемкость производства продукции.

Обсудим пути революционного развития, с помощью которых можно принципиально изменить вид рабочего хода.

Технологические процессы начинают формироваться исходя из того, какой продукт необходимо получить. Каждый продукт обладает строго очерченным кругом свойств (физических, химических, механических, геометрических и т. д.). В соответствии с ними подбирается вид сырья. Чем больше свойств исходного сырья подходит для будущего продукта, тем лучше. Здесь надо учитывать также трудоемкость получения того или иного свойства. Например, как правило, геометрические свойства (размеры и конфигурация) изменять легче (менее затратно), чем химические и физические свойства сырья.

Технология имеет целью придать сырью ряд недостающих свойств будущего продукта. При этом для переработки сырья в требуемом направлении технология может исходить только из свойств этого сырья. Например, высушить можно только влажный твердый материал, разрезать – только твердый.

Таким образом, совокупность рабочих действий технологического процесса функционально зависит от свойств предмета труда. Причем каждый вид рабочего хода базируется на некотором одном или нескольких свойствах обрабатываемого материала. Ряд других свойств сырья остается неиспользованным. И этот набор неиспользованных свойств для любого материала очень широк. Именно неиспользованные ранее свойства предмета труда могут стать

основой новых видов рабочего хода, новых технологий.

Поэтому новые технологии, как правило, используют новые свойства предмета труда или известные, но в новом сочетании [1, 2].

Предложенную последовательность связей можно развернуть в следующую замкнутую логическую цепь: *продукт – свойства продукта – свойства сырья – сырье*, в обратном направлении: *сырье – свойства сырья – технология – продукт*.

Примером революционных преобразований технологического процесса, меняющих вид рабочих действий, является порошковая металлургия. Она пришла на смену традиционной обработке деталей резанием. Порошковая технология предусматривает получение металлических порошков с последующим спеканием их в детали под высоким давлением и температурой. Эта технология основана на использовании следующих физических и механических свойств металлов: способности плавиться при нагревании, теплопроводности, пластичности, адгезионных свойств.

Поскольку технологический процесс является развивающимся объектом, необходима его динамическая оценка. Основным показателем технологического процесса – параметр производительности труда не может быть использован для этой оценки, так как по своей сущности он является статичным. То или иное значение производительности труда ничего не говорит о перспективах его повышения в будущем. Ясно лишь, что производительность труда необходимо повышать, и чем выше значение производительности, тем лучше. Для динамической оценки необходимо использовать показатель качества производства – уровень технологии [1–3].

Заключение. Технологическое развитие является одним из самых результативных способов повышения эффективности химической промышленности и национальной экономики в целом, поскольку позволяет увеличить разницу между производственными издержками и результатом производственной деятельности и, как следствие, повысить доход предприятия, химической отрасли, государства.

С учетом того, что мы живем в век четвертой промышленной революции и бурных изменений в технологии производства, все чаще будет возникать потребность в технологическом развитии химического производства.

Литература

1. Дворцин М. Д., Юсим В. Н. Технодинамика: Основы теории формирования и развития технологических систем. М.: Междунар. фонд истории наук «Дикси», 1993. 320 с.
2. Кохно Н. П. Общая экономическая теория технологического развития производства: монография. Минск: БГЭУ, 2003. 248 с.

3. Судиловская Л. М., Кохно Н. П. Динамическая оценка технологии производства // Менеджмент и маркетинг: опыт и проблемы: сб. науч. тр. / под общ. ред. И. Л. Акулича. Минск: А. Н. Ваксин, 2018. С. 164–166.

References

1. Dvortsin M. D., Yusim V. N. *Tekhnodinamika: Osnovy teorii formirovaniya i razvitiya tekhnologicheskikh sistem* [Technodynamics: Fundamentals of the theory of the formation and development of technological systems]. Moscow, Mezhdunarodnyy fond istorii nauk „Diksi“ Publ., 1993. 320 p.
2. Kokhno N. P. *Obshchaya ekonomicheskaya teoriya tekhnologicheskogo razvitiya proizvodstva* [General economic theory of technological development of production]. Minsk, BGEU Publ., 2003. 248 p.
3. Sudilovskaya L. M., Kokhno N. P. Dynamic assessment of production technology. *Menedzhment i marketing: opyt i problemy: sbornik nauchnykh trudov* [Management and marketing: experience and problems: a collection of scientific works]. Minsk, 2018, pp. 164–166 (In Russian).

Информация об авторах

Кохно Николай Прокофьевич – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры физико-химии материалов и производственных технологий. Белорусский государственный экономический университет (220070, г. Минск, пр-т Партизанский, 26, Республика Беларусь). E-mail: kohno_@tut.by

Самойлов Михаил Владимирович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры промышленного маркетинга и коммуникаций. Белорусский государственный экономический университет (220070, г. Минск, пр-т Партизанский, 26, Республика Беларусь). E-mail: samoilov_M@bseu.by

Information about the authors

Kokhno Nikolay Prokof'yevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physical Chemistry of Materials and Production Technologies. Belarusian State Economic University (26, Partizanskiy Ave., 220070, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kohno_@tut.by

Samoilov Mikhail Vladimirovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Industrial Marketing and Communications. Belarusian State Economic University (26, Partizanskiy Ave., 220070, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: samoilov_m@bseu.by

Поступила 22.12.2018

УДК 628.3

И. В. Войтов¹, С. В. Сушко²

¹Белорусский государственный технологический университет

²РУП «Центральный научно-исследовательский институт комплексного использования водных ресурсов»

ПРОГРАММЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МАЛЫХ РЕК – ПЕРСПЕКТИВА ИХ «ВТОРОЙ ЖИЗНИ»

Восстановление малых водотоков требует, прежде всего, оценки и анализа комплекса факторов, оказывающих воздействие на водоток в пределах его водосборного бассейна и определяющих изменение качественных и количественных характеристик водной экосистемы.

Методология восстановления (сохранения) малых водотоков основывается на определении наиболее значимых видов и уровня антропогенного воздействия на водоток и его водосбор с постепенным (плановым) снижением этого воздействия.

Любой проект по восстановлению водотока включает широкий комплекс различных мероприятий: инженерных, санитарно-гигиенических, ландшафтных, биотехнологических и др., направленных на оптимизацию гидрологического режима, улучшение гидрохимических и гидробиологических характеристик водотока как единой водной экосистемы.

Оценка экологического состояния малых водотоков Республики Беларусь в пределах крупных населенных пунктов может проводиться на основе Унифицированной программы восстановления малых водотоков в черте крупных населенных пунктов, разработанной РУП «ЦНИИКИВР».

В Программах восстановления устанавливаются основные прогнозные показатели по улучшению качества малых водотоков, намечается комплекс мероприятий организационного, технического, экономического и правового характера для их достижения.

Ключевые слова: антропогенная нагрузка, водоток малый, восстановление водотока, программа восстановления.

I. V. Voitau¹, S. V. Sushko²

¹Belarusian State Technological University

²RUE “Central Research Institute for Complex Use of Water Resources”

THE PROGRAMS OF THE RESTORATION OF SMALL RIVERS – THE PERSPECTIVE OF THEIR “SECOND LIFE”

The restoration of small watercourses requires, first of all, the assessment and analysis of a complex of factors that affect the watercourse within its catchment area, and determine the change in the qualitative and quantitative characteristics of the aquatic ecosystem.

The methodology for restoring (preserving) small watercourses is based on the determination of the most significant species and the level of anthropogenic impact on the watercourse and its catchment with a gradual (planned) decrease in this impact.

Any project to restore the watercourse includes a wide range of various activities: engineering, sanitary and hygienic, landscape and biotechnological, etc., aimed at optimizing the hydrological regime, improving the hydrochemical and hydrobiological characteristics of the watercourse as a single aquatic ecosystem.

The assessment of the ecological status of small watercourses of the Republic of Belarus within the boundaries of large settlements can be carried out on the basis of the Unified program for the rehabilitation of small watercourses within the boundaries of large settlements, developed by RUE “TsNIIKIVR”.

The restoration programs establish the main forecast indicators for improving the quality of small watercourses, and a set of organizational, technical, economic and legal measures are planned to achieve them.

Key words: anthropogenic pressure, small watercourse, watercourse restoration, recovery program.

Введение. Улучшение экологического состояния малых водотоков в черте крупных населенных пунктов Республики Беларусь является актуальной проблемой, поскольку большая часть из них испытывает высокую антропогенную нагрузку с одновременным воздействием на различные характеристики водотока (расход, скорость течения, морфология русла, качество воды). Следовательно, наибольшее внимание должно быть уделено водохозяйственной деятельности, направленной на снижение и предотвращение отрицательного воздействия на водные ресурсы, на сохранение, улучшение и рациональное использование водно-ресурсного потенциала бассейна малого водотока.

Специалистами РУП «ЦНИИКИВР» в период выполнения задания по подготовке мероприятий программ восстановления малых водотоков в пределах населенных пунктов Республики Беларусь определен перечень малых водотоков (34 водотока), расположенных в черте крупных населенных пунктов Республики Беларусь (численность населения 100 тыс. чел. и более), проведен анализ условий водопользования в бассейнах таких водотоков (12 населенных пунктов), уточнено количество, местоположение и ведомственная принадлежность выпусков сточных вод в водотоки, наличие очистных сооружений на выпусках сточных вод в водотоки [1].

Основополагающим при выборе малых водотоков для проведения исследования являлся размер населенного пункта и его расположение в пределах водосбора малого водотока, и для оценки их состояния были положены следующие критерии:

- длина малого водотока;
- площадь водосбора малого водотока, в том числе в пределах населенного пункта;
- величина (размер) населенного пункта (по численности населения);
- динамика развития населенного пункта с учетом прироста численности населения;
- интенсивность водопользования на водотоке в пределах населенного пункта (наличие предприятий-водопользователей, объемы водопотребления и водоотведения).

Восстановление водотока в данном случае следует понимать как возврат и/или поддержание его естественной функции и природного потенциала. Очевидно, что естественное состояние малого водотока несовместимо с регулированием природного режима его стока, изъятием речной воды и сбросом сточных вод в водоток, поэтому использование термина «восстановление водотока» не подразумевает его разрегулирование и возврат в естественное природное состояние. Под восстановлением

водотока имеется в виду разработка и проведение комплекса взаимоувязанных мероприятий, реализация которых позволит максимально восстановить естественные параметры русла водотока или его участков, а также обеспечить близкие к естественному (природному фоновому) состоянию гидрохимический и гидробиологический режимы водотока [2].

При этом необходимо также решить ряд вопросов экологического характера для дальнейшего поддержания водотока в состоянии, близком к естественному: обеспечение систематического мониторинга за гидрологическими, гидрохимическими и гидробиологическими характеристиками водотока, ограничение водопользования на малом водотоке и контроль за его соблюдением, организация и комплексное благоустройство водоохраных зон и прилегающих территорий в бассейне малого водотока в пределах населенного пункта.

Реализация этих задач может быть предусмотрена специальным проектом комплексного восстановления природной экосистемы реки с учетом ее дальнейшего сохранения и использования. Этот проект должен быть составным элементом дальнейшей поэтапной многолетней программы восстановления всех малых рек в пределах населенных пунктов республики. Восстановление малых рек должно носить комплексный характер и охватывать всю экосистему реки, прилегающей к ней территории водосборной площади, в первую очередь, водоохранную зону вдоль берегов.

В статье описывается универсальный подход к восстановлению малых водотоков, в основу которого положен бассейновый принцип, при котором бассейн малого водотока рассматривается как единый водно-экологический и водохозяйственный комплекс.

Сформировав комплексную оценку экологического состояния водотоков, определенных как наиболее подверженные антропогенному воздействию и находящиеся в плохом состоянии по статусу, и предложив вместе с расчетами экономической целесообразности прогноз дальнейшего существования водотоков, разработана Унифицированная программа восстановления малых водотоков в пределах крупных населенных пунктов [3].

Кроме того, проведенные исследования по возможности и эффективности восстановления малых водотоков в черте крупных населенных пунктов позволили также выявить ряд проблем как законодательного, так и научно-методического характера в области сохранения и восстановления малых водотоков.

Следует отметить, что в отличие от национального законодательства в российской и

международной практике используется более широкий круг терминов, касающихся использования и охраны малых водотоков («истощение», «реабилитация», «реконструкция», «реставрация»), позволяющих дифференцированно рассматривать проблему как с точки зрения улучшения качества воды водотока, так и с позиций инженерного обустройства водотока, направленных на улучшение их экологического состояния по совокупности гидрологических, гидрохимических и гидробиологических характеристик и рекреационного потенциала, обеспечивающих надлежащий уровень социальной привлекательности территории для населения.

Основная часть. Проблема восстановления малых водотоков в пределах населенных пунктов многофакторная, предлагается ее решать одновременно с реализацией усилий по двум направлениям: за счет снижения поступления различного рода загрязнений в водоток и грамотного ландшафтно-экологического обустройства водотока и водосбора [4].

Разработанная методология восстановления (сохранения) малого водотока основывается на оценке его современного экологического состояния (по совокупности гидрологических параметров и уровню преобразования русловой сети, гидрохимическим и гидробиологическим параметрам), определении наиболее значимых видов и уровней их антропогенной нагрузки на водоток и определении уровня его рекреационной значимости для населенного пункта.

Оценка экологического состояния малых водотоков Республики Беларусь в пределах крупных населенных пунктов проводится на основе Унифицированной программы восстановления малых водотоков в черте крупных населенных пунктов (далее – Программа восстановления), разработанной РУП «ЦНИИКИВР» [5].

Программа восстановления малых водотоков в пределах крупных населенных пунктов может охватывать два блока:

1) комплексная оценка уровня антропогенной нагрузки на малый водоток, включая:

– оценку гидрологических параметров и уровня преобразования русловой сети водотока;

– оценку гидрохимических и гидробиологических параметров состояния водотока;

– оценку уровня антропогенной нагрузки на малые водотоки исходя из условий водопользования;

2) разработка водохозяйственных мероприятий, направленных на сохранение и восстановление малых водотоков в черте крупных населенных пунктов.

В Программе восстановления установлены основные прогнозные показатели по улучше-

нию качества водотоков, намечен комплекс мероприятий организационного, технического, экономического и правового характера для их достижения [5].

Гидрографические и гидрологические параметры малого водотока являются определяющими для его дальнейшего экологического функционирования.

Неконтролируемое с экологической точки зрения изъятие воды из водотока, задержание стока в водохранилищах и прудах без достаточных попусков в нижний бьеф приводят к нарушению естественного режима речного стока, что, в свою очередь, ведет к снижению скорости водотока и, как следствие, заилению и зарастанию русла. При минимальных расходах воды в водотоке, наблюдаемых в естественных условиях, сохраняется экологическое равновесие, вследствие чего уменьшение расходов в реках меньше минимально наблюдаемых недопустимо. Для сохранения условий существования водных организмов с одновременным сохранением необходимого качества воды в водотоке следует обеспечивать минимальный (экологический) сток, т. е. минимальный объем воды, который должен оставаться в водотоке в маловодные периоды года, когда водоток питается в основном лишь подземными водами. В этом случае водоток с высокой долей вероятности остается элементом городского ландшафта [6].

При определении расчетных гидрологических характеристик водотока (в зависимости от наличия гидрометрической информации) используются следующие подходы в расчетах:

– при наличии данных наблюдений – непосредственно по этим данным;

– при недостаточности данных гидрометрических наблюдений – путем приведения данных к многолетнему периоду по данным рек-аналогов;

– при отсутствии данных гидрометрических наблюдений – по расчетным формулам, с применением данных рек-аналогов [7].

В зависимости от наличия гидрометрической информации и в соответствии с действующими техническими нормативными актами проводятся расчеты следующих гидрологических показателей:

1) годовой расход воды водотока расчетной обеспеченности;

2) внутригодовое распределение стока водотока расчетной обеспеченности;

3) минимальные 30-суточные (среднемесячные) расходы воды водотока расчетной обеспеченности (за летне-осенний период и за зимний период).

Поскольку уменьшение расходов в водотоке меньше минимальных расчетных расходов

недопустимо, необходимо оценить коэффициент минимального допустимого стока – соотношение минимального среднемесячного расхода воды к расходу воды при внутригодовом распределении стока за соответствующий период (за летне-осенний или зимний период).

Чем выше расход воды в водотоке по отношению к минимальному расчетному среднемесячному расходу, тем более устойчивым в экологическом плане будет водоток, следовательно, и протекание процессов самоочищения водотока будет более высоким.

Важнейшим показателем антропогенного изменения гидрологических параметров является непосредственное воздействие на сток водотока (его величину и распределение в году) путем его зарегулированности водохранилищами и прудами. При создании водохранилищ и русловых прудов меняется естественный режим водотока: в период избытка воды происходит ее накопление в водохранилище или пруде, в период недостатка – использование на различные нужды. При такой зарегулированности стока в черте населенных пунктов его общий объем сокращается за счет увеличения испарения с водной поверхности, часть воды из водохранилищ и прудов, как правило, дополнительно используется на водоснабжение, полив городских территорий, уменьшается подземное питание водотока.

Одним из важных гидроморфологических показателей малых водотоков является их способность длительное время сохранять форму русла и размеры поперечного сечения неизменными [8, 9].

Главным показателем устойчивости русел малых водотоков по отношению к заилению является их относительная транспортирующая способность – отношение транспортирующей способности водотока к стоку наносов, поступающему в водоток с водосбора [10].

В зависимости от рассчитанных значений гидрологических параметров, уровня преобразования русловой сети и устойчивости русла гидрологическое состояние водотока может подразделяться на пять уровней.

Гидрохимическое состояние малого водотока формируется в результате взаимодействия множества природных и антропогенных составляющих. К природным процессам можно отнести: гидрологические процессы, внутриводоемные естественные биохимические процессы, приточность с водосбора, естественный вынос веществ в водоток с территории водосбора с осадками и поверхностным смывом и др.

Для малых водотоков, расположенных в пределах населенных пунктов, определяющим фактором при формировании гидрохимическо-

го режима водотока будет являться антропогенная составляющая. Наиболее точным методом оценки глубины антропогенного воздействия на малый водоток явилось бы сравнение существующего гидрохимического состояния с фоновым, т. е. с гидрохимическим состоянием водотока до периода его интенсивного использования. Такой вариант оценки возможен только при условии проведения многолетних наблюдений за гидрохимическим состоянием водотока в черте населенного пункта на стационарной сети гидрохимического мониторинга. Однако для большинства малых водотоков, расположенных в пределах крупных населенных пунктов, такая возможность отсутствует. Из 34 малых водотоков, расположенных в пределах крупных населенных пунктов, створы гидрохимических наблюдений Национальной системы мониторинга окружающей среды есть только на 6 водотоках, а створы сети гидробиологических наблюдений – на 5 водотоках [11].

В настоящее время для оценки качества воды водотоков по гидрохимическим показателям используются следующие критерии:

– предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде поверхностных водных объектов;

– показатели экологической безопасности в области охраны вод.

В системе гидробиологического мониторинга фактически для всех сообществ определяются такие показатели, как таксономический состав, включая виды-индикаторы, численность и биомасса сообществ, доминирующих групп и массовых видов гидробионтов. Оценка состояния водных экосистем производится с помощью методов биоиндикации, основанных на изучении структуры гидробиоценозов и их отдельных компонентов [12, 13].

Для биоиндикации поверхностных вод с помощью планктонных сообществ и водорослей обрастания используется метод сапробиологического анализа Пантле и Букка в модификации Сладечека. Оценка качества среды посредством анализа донных сообществ производится с использованием общепринятых методов биотических индексов (по видовому разнообразию и показательным значениям таксонов) и Гуднайта – Уитлея (по относительной численности олигохет).

Общая оценка класса качества поверхностных вод и донных отложений в каждом конкретном случае дается по совокупности гидробиологических показателей с учетом экологических особенностей водных гидробиоценозов.

Водный кодекс Республики Беларусь от 30 апреля 2014 г. предусматривает оценку экологического состояния поверхностных водных

объектов (их участков) по совокупности гидрохимических, гидробиологических и гидроморфологических показателей.

Для реализации такого подхода разработан и утвержден ряд технических нормативных правовых актов, позволяющих оценить гидробиологический и гидрохимический статус речных экосистем. При этом определение гидрохимического и гидробиологического статусов речной экосистемы осуществляется для участка водотока в пункте наблюдений.

Рассматривая водопользование по характеру воздействия на малые водотоки, можно классифицировать его следующим образом:

1) водопользование с воздействием на количественные характеристики малого водотока включает водопользование, оказывающее воздействие на объем речного стока. Мерой оценки воздействия может рассматриваться безвозвратное водопотребление для малого водотока (его участка), определяемое как разность между объемом воды, забираемой для использования в пределах рассматриваемого водотока (участка водотока), и объемом сточных и других вод, сбрасываемых в водоток (участок водотока) за рассматриваемый период времени;

2) водопользование с воздействием на качество воды малого водотока включает водопользование, оказывающее воздействие на общифизические, химические, биологические, микробиологические или радиационные показатели качества поверхностных вод. Мерой оценки воздействия для водотока (участка водотока) может рассматриваться изменение соответствующих показателей во входном и замыкающем створах данного участка за рассматриваемый период времени;

3) водопользование с одновременным воздействием на количественные и качественные характеристики малого водотока включает водопользование, оказывающее воздействие на объем речного стока и на общифизические, химические и биологические показатели качества воды малого водотока;

4) водопользование без воздействия на количественные и качественные характеристики малого водотока включает водопользование, не оказывающее воздействие на объем речного стока и на общифизические, химические и биологические показатели качества воды малого водотока.

По степени воздействия видов водопользования на малые водотоки их можно оценить по следующим критериям с определением уровня интенсивности использования водотока:

– определение количественного и качественного состава загрязняющих веществ, отводимых водопользователем в водоток;

– определение максимальной кратности превышения значений фактической средней концентрации загрязняющих веществ в сточных водах, сбрасываемых водопользователем, по отношению к значениям предельно допустимой концентрации (ПДК) соответствующих загрязняющих веществ в воде поверхностных водных объектов, определяемым согласно постановлению Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь [11];

– определение размещения водопользователя в водоохранной зоне водного объекта.

Что касается разработки водохозяйственных мероприятий, направленных на сохранение и восстановление малых водотоков в пределах крупных населенных пунктов, то учитывая тот факт, что основной причиной нарушения экологического состояния малых водотоков в черте крупных населенных пунктов является антропогенное влияние на водосборную территорию, водный сток, его годовое распределение и качественный состав водотока, конкретный состав комплекса мероприятий, направленных на сохранение и восстановление малого водотока, следует формировать индивидуально для каждого малого водотока, исходя из конкретных преобладающих факторов воздействия на водоток в пределах населенного пункта.

Методика восстановления (сохранения) малых водотоков должна основываться на определении наиболее значимых видов и уровней их антропогенного воздействия на водоток и постепенном (плановом) их снижении.

На основании изучения и анализа проводимых ранее исследований РУП «ЦНИИКИВР» по разработке и реализации программ восстановления и охраны водотоков в рамках разработанной Унифицированной программы восстановления малых водотоков в черте крупных населенных пунктов предлагается два блока мероприятий:

- 1) блок природосберегающих мероприятий;
- 2) блок природовосстанавливающих мероприятий.

В каждом блоке мероприятий сформирован перечень типовых мероприятий, направленных на решение экологических проблем в бассейне малого водотока, объединенных в четыре группы.

Блок природосберегающих мероприятий включает следующие группы мероприятий:

- природоохранные мероприятия на водосборе и на водотоке;
- ограничительные мероприятия на водосборе и на водотоке.

Блок природовосстанавливающих мероприятий включает следующие группы мероприятий:

- 1) восстановительные мероприятия на водосборе и на водотоке;

2) защитные мероприятия на водосборе и на водотоке.

Каждая группа содержит состав типовых мероприятий (институциональных, инженерно-технических, социальных, экономических и др.), ориентированных на сохранение или поэтапное восстановление малого водотока.

Разработка конкретного состава мероприятий по сохранению и восстановлению малых водотоков в черте крупных населенных пунктов базируется на балльной системе оценки конкретного водотока:

- определение уровня преобразования русловой сети водотока;
- оценка гидрохимического и гидробиологического статуса водотока;
- определение интенсивности использования водотока.

Однако конкретный состав мероприятий и последовательность их выполнения необходимо намечать в зависимости от результатов комплексной оценки уровня антропогенной нагрузки на конкретный малый водоток.

Заключение. Малые водотоки (ручьи и реки длиной до 100 км) наиболее тесно связаны с ландшафтом водосбора и быстро реагируют на изменения, происходящие в его пределах. Особенно быстро эти изменения наблюдаются на территориях населенных пунктов, где антропогенная деятельность наиболее интенсивна по своим масштабам, поскольку малые реки активно вовлечены в хозяйственную деятельность в пределах городов. При этом воздействие на водоток осуществляется сразу по нескольким направлениям: интенсивное использование водных ресурсов на различные цели, регулирование стока гидротехническими сооружениями, сброс сточных вод, объем которых зачастую превышает естественный речной сток, заключение русла реки в коллектор [12, 13].

Экологическое состояние малых водотоков в ряде населенных пунктов является неудовлетворительным, состояние прибрежных

полос не соответствует действующим экологическим и градостроительным требованиям. В наиболее неблагоприятном экологическом состоянии находятся малые водотоки, полностью или частично заключенные в коллекторы и утратившие природную самоочищающую способность.

В то же время малые водотоки вместе с прилегающими территориями имеют высокое экологическое, градостроительное и рекреационное значение для населенных пунктов. Поэтому задачи сохранения и восстановления малых водотоков необходимо решать в комплексе с мероприятиями по благоустройству водоохраных зон и прибрежных полос, состояние которых сказывается на экологическом состоянии самих водных объектов.

Что же ожидается от реализации Программ восстановления? Прежде всего, снижение антропогенной нагрузки на малые водотоки в черте крупных населенных пунктов, повышение качества очистки сбрасываемых сточных вод, улучшение защиты подземных и поверхностных вод от загрязнения, улучшение системы учета и контроля использования вод, достижение установленных целевых показателей и, в конечном итоге, улучшение экологического состояния малых водотоков.

Предотвращение ухудшения режима хозяйственной деятельности в водоохраных зонах водотоков возможно за счет привлечения к административной ответственности ряда предприятий-водопользователей, нарушивших природоохранное законодательство, а также проведения мероприятий по устранению нарушений режима хозяйственной деятельности в водоохраных зонах водотоков.

Исполнителями Программ восстановления предполагаются местные исполнительные и распорядительные органы власти, территориальные органы Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь, предприятия, располагающиеся на водосборе малых рек.

Литература

1. Проведение экспедиционных обследований малых водотоков в пределах крупных населенных пунктов с оценкой их состояния и ранжированием по уровню антропогенной нагрузки: отчет о НИР / РУП «ЦНИИКИВР»; рук. С. А. Дубенок. Минск, 2016. 111 с. № ГР 20163204.
2. Малые реки и экологическое состояние территории / Н. И. Алексеевский [и др.] // Водные ресурсы. 2003. Т. 3, № 5. С. 586–595.
3. Определение и обоснование перечня малых водотоков в пределах крупных населенных пунктов для проведения исследований и оценки условий водопользования в их бассейнах: отчет о НИР / РУП «ЦНИИКИВР»; рук. С. А. Дубенок. Минск, 2016. 56 с. № ГР 20163204.
4. Новиков Ю. В., Ласточкина К. О., Болдина З. Н. Методы исследования качества воды водоемов. М.: Медицина, 1990. 400 с.
5. Оценить экологическое состояние малых водотоков в пределах крупных населенных пунктов Республики Беларусь и разработать мероприятия по их восстановлению на примере нескольких

малых водотоков: отчет о НИР / РУП «ЦНИИКИВР»; рук. С. А. Дубенок. Минск, 2017. 72 с. № ГР 20163204.

6. Гарэеў Ю. А., Цярэнцьеў У. І. Блакітны скарб Беларусі: рэкі, азёры, вадасховішчы // *Навука*. 2001. С. 480.

7. Замаараева В. С. Методика обоснования допустимых параметров сброса сточных вод для бассейнов малых рек: дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2004. 133 л.

8. Сенатов А. С. Определение предельно-допустимой антропогенной нагрузки на водоток малой реки: дис. ... канд. техн. наук. М., 2005. 162 л.

9. Водные ресурсы, их использование и качество вод // Государственный водный кадастр. Минск: РУП «ЦНИИКИВР», 2015. С. 169.

10. Беркович К. М., Сидорчук А. Ю. Оценка устойчивости русел рек Европейской России и ее оценка в связи с антропогенными нагрузками на реки и их бассейны // Проблемы оценки экологической напряженности Европейской территории России: факторы, районирование, последствия. М., 1996. С. 77–87.

11. Об установлении нормативов качества воды поверхностных водных объектов: постановление М-ва природ. ресурсов и охраны окр. среды Респ. Беларусь, 30 марта 2015 г., № 13 // Нац. реестр правовых актов Респ. Беларусь. 2015. 8/29808.

12. Кондюрина Т. А. Прогноз качества воды и защита водозаборных сооружений на малых реках: дис. ... д-ра техн. наук. Новочеркасск, 2000. 245 л.

13. Сметанин В. И. Методы и технологии рекультивации и восстановления водных объектов: дис. ... д-ра техн. наук. М., 2000. 240 л.

References

1. Dubenok S. A. *Provedeniye ekspeditsionnykh obsledovaniy malykh vodotokov v predelakh krupnykh naseleennykh punktov s otsenkoy ikh sostoyaniya i ranzhirovaniem po urovnyu antropogennoy nagruzki: otchet o NIR* [Conducting expeditionary surveys of small watercourses within large settlements with an assessment of their condition and ranking by the level of anthropogenic load]. Minsk, 2016. 111 p.

2. Alekseevskiy N. I., Grinevskiy S. O., Efremov P. V., Zaslavskaya M. B., Grigorieva I. L. Small rivers and ecological state of the territory. *Vodnyye resursy* [Water Resources], 2003, vol. 3, no. 5, pp. 586–595 (In Russian).

3. Dubenok S. A. *Opredeleniye i obosnovaniye perechnya malykh vodotokov v predelakh krupnykh naseleennykh punktov dlya provedeniya issledovaniy i otsenki usloviy vodopol'zovaniya v ikh basseynakh: otchet o NIR* [Definition and justification of the list of small watercourses within large settlements for conducting research and assessing the conditions of water use in their basins]. Minsk, 2016. 56 p.

4. Novikov Yu. V., Lastochkina K. O., Boldina Z. N. *Metody issledovaniya kachestva vody vodoemov* [Methods for studying the water quality of water bodies]. Moscow, Meditsina Publ., 1990. 400 p.

5. Dubenok S. A. *Otsenit' ekologicheskoye sostoyaniye malykh vodotokov v predelakh krupnykh naseleennykh punktov Respubliki Belarus' i razrabotat' meropriyatiya po ikh vosstanovleniyu na primere neskol'kikh malykh vodotokov: otchet o NIR* [Assess the ecological condition of watercourses within large settlements of the Republic of Belarus and develop measures for their restoration using the example of several small watercourses]. Minsk, 2017. 72 p.

6. Tareeu Yu. A., Tyarents'yeu U. I. Blue treasure Belarus: rivers, lakes, reservoirs. *Navuka* [Science], 2001, p. 480 (In Belarusian).

7. Zamaraeva V. S. *Metodika obosnovaniya dopustimyykh parametrov sbrosa stochnykh vod dlya basseynov malykh rek. Dis. kand. tekhn. nauk* [Methodology for justifying permissible parameters of wastewater discharge for small river basins. Cand. Dis.]. St. Petersburg, 2004. 133 p.

8. Senatov A. S. *Opredeleniye predel'no-dopustimoy antropogennoy nagruzki na vodotok maloy reki. Dis. kand. tekhn. nauk* [Determination of the maximum permissible anthropogenic load on the watercourse of a small river. Cand. Dis.]. Moscow, 2005. 162 p.

9. Water resources, their use and water quality. *Gosudarstvennyy vodnyy kadastr* [State Water Cadastre], 2015, p. 169 (In Russian).

10. Berkovich K. M., Sidorchuk A. Yu. Assessment of the sustainability of the river beds of European Russia and its assessment in connection with anthropogenic loads on rivers and their basins. *Problemy otsenki ekologicheskoy napryazhennosti Evropeyskoy territorii Rossii: faktory, rayonirovaniye, posledstviya* [Problems of evaluation of environmental tension of the European territory of Russia: factors, zoning, consequences], 1996, pp. 77–87 (In Russian).

11. On the establishment of standards for the quality of water of surface water bodies. *Natsional'nyy reestr pravovykh aktov Respubliki Belarus'* [National register of legal acts of the Republic of Belarus], 2015, 8/29808.

12. Kondyurina T. A. *Prognoz kachestva vody i zashchita vodozabornykh sooruzheniy na malykh rekakh. Dis. dokt. tekhn. nauk* [Forecast of water quality and protection of water intake facilities on small rivers. Doct. Dis.]. Novocherkassk, 2000. 245 p.

13. Smetanin V. I. *Metody i tekhnologii rekul'tivatsii i vosstanovleniya vodnykh ob'ektov. Dis. dokt. tekhn. nauk* [Methods and technologies of recultivation and restoration of water bodies. Doct. Dis.]. Moscow, 2000. 240 p.

Информация об авторах

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

Сушко Светлана Валерьевна – соискатель. РУП «Центральный научно-исследовательский институт комплексного использования водных ресурсов» (220086, г. Минск, ул. Славинского, 1, корп. 2А, Республика Беларусь). E-mail: nauka.minpriroda@rambler.ru

Information about the authors

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

Sushko Svetlana Valer'yevna – competitor. RUE “Central Research Institute for Complex Use of Water Resources” (building 2A, 1, Slavinskogo str., 220086, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nauka.minpriroda@rambler.ru

Поступила 10.10.2018

УДК 628.3

С. В. СушкоРУП «Центральный научно-исследовательский институт
комплексного использования водных ресурсов»**МАЛЫЕ РЕКИ: ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ РУЧЬЯ ДРУЧАНКА
В ЧЕРТЕ ГОРОДА НОВОПОЛОЦК**

Вопросы использования и сохранения малых рек и ручьев являются актуальными для территории Республики Беларусь, поскольку большая часть рек страны относится именно к малым рекам. Более половины общей длины речной сети Беларуси приходится преимущественно на водотоки протяженностью менее 10 км. Доля малых водотоков в структуре речной сети бассейнов основных рек Беларуси существенна и колеблется от 90% в бассейне Днепра до 99% в бассейне Западной Двины, при этом наибольшее количество малых водотоков с длиной до 100 км сосредоточено в бассейнах рек Западная Двина и Западный Буг – 94%.

Под воздействием антропогенной деятельности меняется не только ландшафт водосбора, гидрохимический состав речных вод, но и непосредственно речная сеть. Увеличивается ее густота, спрямляются русла, обваловываются поймы, изменяется режим стока.

Перспективными объектами научных исследований являются малые водотоки (длиной до 75 км) в пределах крупных населенных пунктов Республики Беларусь (численностью населения около 100 тыс. чел.).

В статье поднимается проблема увеличения антропогенной нагрузки на малые водотоки в условиях развития крупных населенных пунктов, на примере ручья Дручанка в городе Новополоцк. Представлены результаты экспедиционных исследований современного экологического состояния указанного водотока и научное обоснование перспективности проведения природоохранных мероприятий и мероприятий по снижению уровня антропогенной нагрузки. Отдельно уделено внимание водохозяйственной деятельности, направленной на снижение и предотвращение отрицательного воздействия на водные ресурсы, на сохранение, улучшение и рациональное использование водно-ресурсного потенциала бассейна малого водотока.

Ключевые слова: малый водоток, антропогенная нагрузка, экологический статус, восстановление водотока.

S. V. Sushko

RUE “Central Research Institute for Complex Use of Water Resources”

**SMALL RIVERS: ECOLOGICAL STATUS OF STREAM DRUCHANKA
IN THE CITY NOVOPOLOTSK**

The issues of using and preserving small rivers and streams are relevant for the territory of the Republic of Belarus, since most of the country's rivers belong specifically to small rivers. More than half of the total length of the river network of Belarus falls mainly on waterways with a length of less than 10 km. The share of small watercourses in the structure of the river network of the basins of the main rivers of Belarus is significant and ranges from 90% in the Dnieper basin to 99% in the Zapadnaya Dvina basin; Bug – 94%.

Under the influence of anthropogenic activity, not only the landscape of the catchment, the hydrochemical composition of river waters, but also the river network itself is changing. Its density increases, the channel straightens, floodplains roll around, flow regime changes.

Promising objects of scientific research are small watercourses (up to 75 km long) within large settlements of the Republic of Belarus (with a population of about 100,000 people).

The article raises the problem of increasing, at present, the anthropogenic load on small watercourses in the conditions of the development of large settlements, on the example of the Druchanka river in the city of Novopolotsk. The results of the expeditionary research of the current ecological state of the specified watercourse and the scientific substantiation of the prospects of environmental protection measures and measures to reduce the level of anthropogenic load are presented. Special attention is paid to water management activities aimed at reducing and preventing negative impacts on water resources, on preserving, improving and rational use of the water-resource potential of a small watercourse basin.

Key words: small watercourse, anthropogenic pressure, ecological status, watercourse restoration.

Введение. В настоящее время состояние большинства малых рек нашей страны в результате резко возросшей антропогенной на-

грузки на них оценивается как неудовлетворительное. Значительное число рек оказываются на пороге исчезновения по причине влияния

множества антропогенных факторов. Причинами изменения химического состава воды малых рек являются загрязнение удобрениями и ядохимикатами, поступающими с сельскохозяйственных угодий, а также ливневыми и тальными водами городских территорий, сброс в реки бытового и промышленного мусора. Кроме того, малые водотоки служат коллекторами всех видов загрязнения, к ним можно отнести непосредственное поступление в реки сточных вод от промышленных предприятий. Особую тревогу вызывает проблема заиления рек (донные отложения имеют способность накапливать и хранить сведения о состоянии и изменениях химических и динамических параметров водной среды и являются важным источником информации о прошлых климатических, геохимических, экологических условиях, существующих на водосборе и в самом водоеме [1]).

Загрязнение вод проявляется в изменении физических и органолептических свойств (нарушение прозрачности, окраски, запаха, вкуса), в увеличении содержания сульфатов, хлоридов, нитратов, токсичных тяжелых металлов, в сокращении растворенного в воде кислорода воздуха, в появлении радиоактивных элементов, болезнетворных бактерий и других загрязнителей.

Таким образом, масштаб воздействий и изменений, даже с учетом механизмов и способности к самоочищению природных вод, привел к тому, что экологические функции существующих водных систем городов и прилегающих территорий частично утрачены, причем в Беларуси не осталось крупных речных систем с естественным гидрологическим режимом и химическим составом, не нарушенными антропогенной деятельностью, а у малых рек способность к самоочищению существенно ниже, нежели у крупных [1, 2].

На территории нашей страны протекают 34 малых водотока в пределах крупных населенных пунктов, требующих оценки и анализа комплекса факторов, оказывающих воздействие на каждый водоток в пределах его водосборного бассейна и определяющих изменение качественных и количественных характеристик водной экосистемы.

По результатам экспедиционных исследований определено, что наибольшую антропогенную нагрузку по комплексу показателей (водопользование, изменение условий и режима стока и ухудшение качества воды по длине водотока) испытывают три водотока: река Уша в пределах Молодечно, ручей Дручанка в пределах Новополоцка, а также ручей Дебря в пределах Могилева [3]. Современное экологическое состояние малых водотоков, претерпевающих наибольшее антропогенное воздейст-

вие, предлагается рассмотреть на примере ручья Дручанка в пределах Новополоцка.

Основная часть. Ручей Дручанка – левый приток реки Западная Двина в Полоцком районе. Площадь водосбора ручья составляет 7,2 км², длина водотока – 3950 м [1, 2].

На основании имеющихся архивных картографических материалов 1950 г. и проведенного сравнения по расположению русла ручья до организации промышленной зоны в Новополоцке и его нынешнего месторасположения отмечено, что русло ручья Дручанка в верхнем течении значительно изменилось [2, 3], в среднем и нижнем течении изменения менее значительны.

В настоящее время исток ручья заключен в коллектор и проходит по территории ОАО «Нефтезаводмонтаж».

В верхнем течении ручей Дручанка практически на всем протяжении канализирован.

В районе железнодорожных путей ОАО «Нафтан» – завод БВК ручей Дручанка заключен в коллектор, проходящий под железнодорожными путями и выходящий на поверхность восточнее автостоянки ОАО «Нафтан» перед опорами № 154 и 155 надземного трубопровода диаметром 500 мм. Далее ручей проходит под территорией автостоянки ОАО «Нафтан», пересекает дорогу Новополоцк – ОАО «Нафтан» и выходит в открытое русло с правой стороны дороги. На участке под стоянкой ручей Дручанка принимает поверхностный сток с территории автостоянки ОАО «Нафтан». Перед сбросом сточные воды ОАО «Нафтан» поступают на очистные сооружения поверхностных сточных вод (выпуск № 13).

Левобережная часть водосбора – это территория промышленных предприятий: ОАО «Нафтан» цех № 18 (база оборудования), ОАО «Полимер», ОАО «Нефтезаводмонтаж», ОАО «Трест-16», ОАО «Белсантехмонтаж», завод железобетонных изделий и ОАО «Автобаза № 6» Новополоцка. На этом участке ручья площадь водосбора представлена промышленной застройкой, поверхностный сток с которой дождевыми коллекторами отводится в русло ручья. Правобережная часть водосбора в основном покрыта лесом и заболоченным кустарником, здесь процессы формирования склонового стока осуществляются в естественных условиях.

В настоящее время в ручей Дручанка сбрасываются сточные воды от трех предприятий: филиал «Новополоцкая ТЭЦ» РУП «Витебскэнерго», ОАО «Нефтезаводмонтаж», ОАО «Нафтан».

ОАО «Нефтезаводмонтаж» осуществляет сброс поверхностных сточных вод после очистных сооружений в ручей Дручанка. ОАО «Нафтан» сбрасывает поверхностные сточные воды посредством шести выпусков (выпуски № 9–14),

два из которых оборудованы очистными сооружениями.

Филиал «Новополоцкая ТЭЦ» РУП «Витебскэнерго» имеет на балансе три выпуска сточных вод в ручей Дручанка: выпуск № 1 – сброс поверхностных и производственных сточных вод после очистных сооружений в составе отстойника-песколовки, выпуск № 2 – аварийный и за период 2014–2017 гг. не использовался, выпуск № 3 – сброс производственных сточных вод после шламоотвала [2, 3].

В нижнем течении на ручье Дручанка создан пруд, который также изменил гидрологические характеристики ручья.

Исходя из условий водопользования в бассейне ручья Дручанка проведено ранжирование выпусков сточных вод ОАО «Нефтезаводмонтаж», ОАО «Нафтан», филиала «Новополоцкая ТЭЦ» РУП «Витебскэнерго» по уровню интенсивности воздействия на водоток. Наиболее интенсивное воздействие на водоток оказывает выпуск № 3 указанной выше ТЭЦ.

В ходе экспедиционных исследований специалистов РУП «ЦНИИКИВР» в рамках работ

по заданию 2.1.7 подпрограммы II ГНТП «Природопользование и экологические риски» определены современные морфометрические характеристики ручья Дручанка, включая измерение координат характерных поперечных сечений, а также характеристик шероховатости по результатам обследования дна. Расходы воды рассчитаны по результатам измерений местных продольных осредненных скоростей и координат характерных поперечных сечений с использованием МВИ 107-94 «МВИ. Расход воды в каналах методом “скорость-площадь” с интерполяцией измеренных скоростей на промерные вертикали» (Минск, 1994).

Первый замерный створ располагался на расстоянии 2810 м от устья (рис. 1).

Скорость течения составила 0,055 м/с, расход – 0,01256 м³/с, средняя глубина ручья – 0,3 м, ширина – 1,0 м.

Второй замерный створ располагался на расстоянии 2720 м от устья ручья Дручанка (рис. 2).

Скорость течения составила 0,09 м/с, расход – 0,00622 м³/с, глубина – 0,14 м, ширина – 0,7 м.

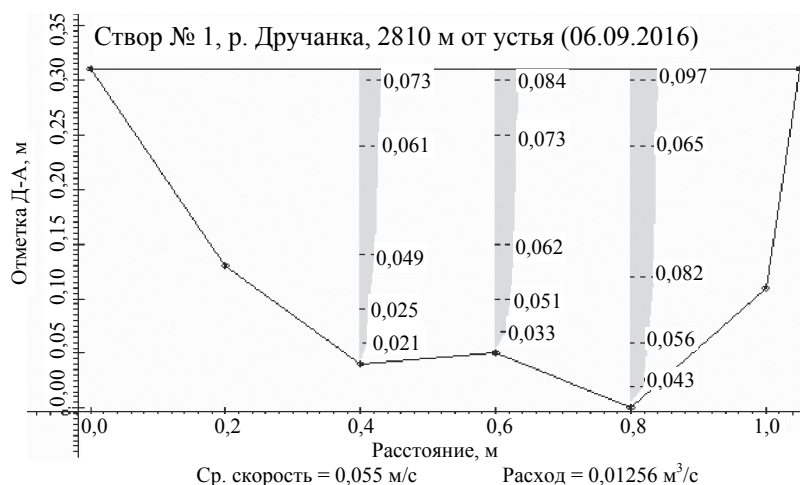


Рис. 1. Створ № 1 на ручье Дручанка

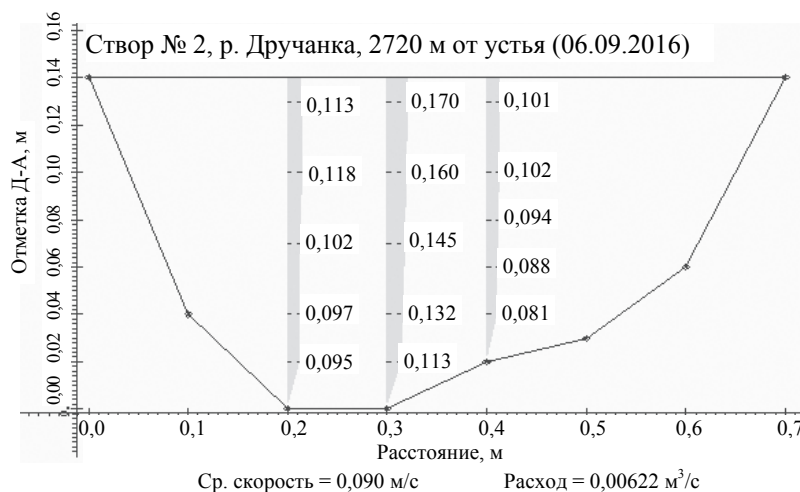


Рис. 2. Створ № 2 на ручье Дручанка

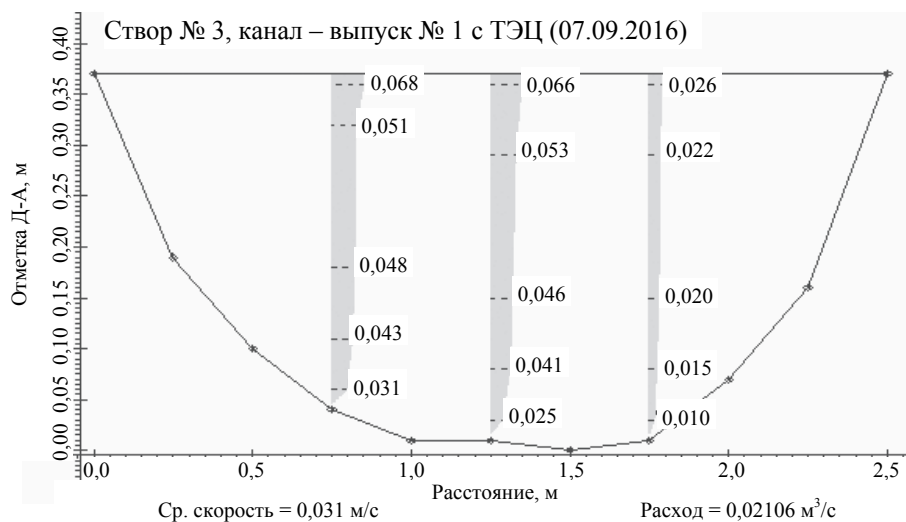


Рис. 3. Створ № 3 (выпуск № 1 сточных вод)

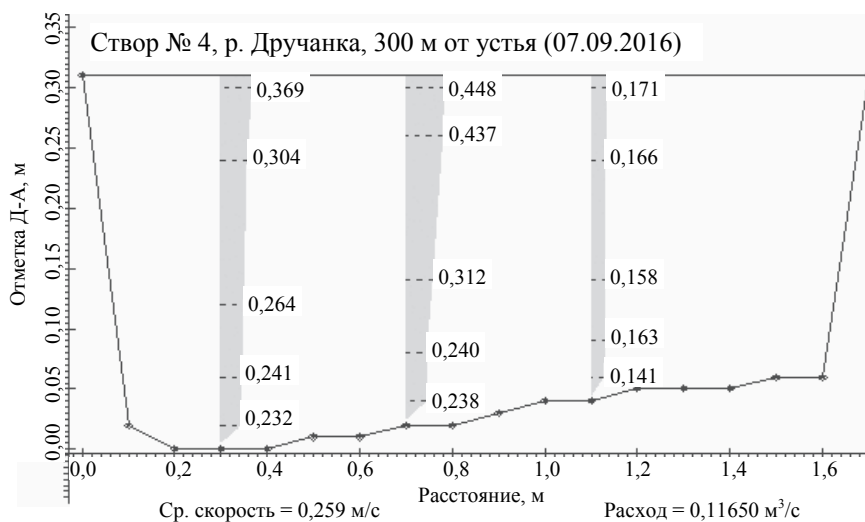


Рис. 4. Створ № 4 на ручье Дручанка

Далее проведены замеры расхода сточных вод филиала «Новополоцкая ТЭЦ» РУП «Витебскэнерго» по выпуску № 1 (рис. 3). Четвертый замерный створ располагался на расстоянии 300 м от устья ручья Дручанка (рис. 4).

Скорость течения составила 0,259 м/с, расход – 0,11650 м³/с, глубина – 0,3 м, ширина – 1,6 м [3].

По результатам определения вышеуказанных гидрологических характеристик РУП «ЦНИИКИВР» совместно со специалистами Белгидромет проведен комплекс дополнительных гидробиологических исследований на водотоке. Определение экологического статуса ручья Дручанка в пределах Новополоцка осуществлялось на трех участках: участок 1 – от выпуска № 14 ОАО «Нафтан» до выпуска № 1 филиала «Новополоцкая ТЭЦ» РУП «Витебскэнерго», участок 2 – от выпуска № 2 филиала «Новополоцкая ТЭЦ» РУП «Витебскэнерго» до контрольного створа выпуска № 3 этой же ТЭЦ, участок 3 – от контрольного створа вы-

пуска № 3 филиала «Новополоцкая ТЭЦ» РУП «Витебскэнерго» до устья [1–3].

В соответствии с ТКП 17.13-21-2015 «Порядок отнесения поверхностных водных объектов (их частей) к классам экологического состояния (статуса)» экологическое состояние (статус) классифицируется как «отличное», «хорошее», «удовлетворительное», «плохое», «очень плохое» (таблица) [4].

Экологическое состояние участков ручья Дручанка

№ п/п	Наименование участка	Класс	Экологический статус
1	Участок 1	5	Очень плохой
2	Участок 2	5	Очень плохой
3	Участок 3	3	Удовлетворительный

Учитывая тот факт, что основной причиной нарушения экологического состояния малых водотоков в черте крупных населенных пунктов

является антропогенное влияние на водосборную территорию, водный сток, его годовое распределение и качественный состав водотока, в рамках указанной выше работы был предложен конкретный состав комплекса мероприятий, направленных на сохранение и восстановление малого водотока, исходя из конкретных преобладающих факторов воздействия на водоток в пределах населенного пункта.

На основании полученных данных и сложившейся ситуации наиболее эффективными для снижения уровня антропогенной нагрузки на ручей Дручанка и в дальнейшем его восстановления будут следующие природоохранные мероприятия (включая водосборную площадь):

- ограничение хозяйственной деятельности в пределах водоохранной зоны ручья Дручанка;
- снижение объемов поступления массы взвешенных веществ и нефтепродуктов в ручей Дручанка в составе поверхностных сточных вод;
- снижение поступления массы загрязняющих веществ в составе производственных сточных вод, сбрасываемых в ручей Дручанка;
- организация учета и контроля сброса сточных вод;
- повышение самоочищающей способности ручья Дручанка, в том числе искусственная аэрация (это достигается посредством установки с переливом), очистка русла ручья от иловых отложений, создание берегоукрепления из экологически приемлемых материалов, посадка водной растительности;
- обеспечение мониторинга гидрологического режима, гидрохимического, гидробиологического состава ручья Дручанка [2].

Заключение. Ручей Дручанка, протекающий по территории города с населением более 100 000 человек и относящийся к малым водотокам, находится в неудовлетворительном экологическом состоянии и испытывает значительное антропогенное воздействие от промзоны Новополоцка, промышленных предприятий, имеющих ряд выпусков производственных и поверхностных сточных вод в водоток.

Результаты обследования ручья Дручанка, проведенные в 2016–2017 гг., указывают, что водоток/ручей в верхнем течении канализован, утратив при этом природную самоочищающую способность.

На перспективу, в целях своевременного обнаружения и реагирования на возрастающую антропогенную нагрузку на ручей Дручанка и предотвращения изменений его природного состояния утверждена Программа восстановления на 2018–2020 гг. решением Новополоцкого городского исполнительного комитета от 27.02.2018 № 180.

В Программе восстановления установлены основные прогнозные показатели по улучшению качества ручья Дручанка и намечен комплекс мероприятий организационного, технического, экономического и правового характера для их достижения.

Реализация мероприятий будет способствовать снижению антропогенной нагрузки на ручей Дручанка в черте Новополоцка, повышению качества очистки отводимых сточных вод, улучшению защиты подземных и поверхностных вод от загрязнения, улучшению системы учета и контроля использования вод, достижению установленных целевых показателей и, в конечном итоге, улучшению экологического состояния ручья Дручанка.

В настоящее время выпуски сточных вод в ручей Дручанка без ведомственной принадлежности ликвидированы. ОАО «Нафтан» проведена очистка русла ручья Дручанка и прибрежной растительности от скопления остатков мазута. Проведенные мероприятия позволили локально улучшить состояние водоохранной зоны ручья Дручанка.

Исполнители Программы восстановления – Новополоцкий городской исполнительный комитет, Новополоцкая горрайинспекция природных ресурсов и охраны окружающей среды, ОАО «Нефтезаводмонтаж», ОАО «Нафтан», филиал «Новополоцкая ТЭЦ» РУП «Витебскэнерго».

Литература

1. КиберЛенинка [Электронный ресурс]. URL: <https://cyberleninka.ru/journal/n/izvestiya-rossiyskogosudarstvennogo-pedagogicheskogo-universiteta-im-a-i-gertsena> (дата доступа: 18.04.2018).
2. Оценить экологическое состояние малых водотоков в пределах крупных населенных пунктов Республики Беларусь и разработать мероприятия по их восстановлению на примере нескольких малых водотоков: отчет о НИР (промеж.) / РУП «ЦНИИКИВР»; рук. С. А. Дубенок. Минск, 2016. 72 с. № 20163204.
3. Дубенок С. А., Захарко П. Н., Голод Ю. В. Восстановление малых водотоков в черте крупных населенных пунктов Республики Беларусь // V Международный водный форум «Водные ресурсы и климат»: материалы докладов, Минск, 5–6 окт. 2017 г.: в 2 ч. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: О. Б. Дормешкин, И. А. Гребенчикова, А. В. Лихачева, Л. А. Шибка. Минск, 2017. Ч. 1. С. 106–111.
4. Порядок отнесения поверхностных водных объектов (их частей) к классам экологического состояния (статуса): ТКП 17.13-21-2015. Введ. 01.10.2015. Минск: Минприроды, 2015. 30 с.

References

1. *KiberLeninka* [CyberLeninka]. Available at: <https://cyberleninka.ru/journal/n/izvestiya-rossiyskogo-gosudarstvennogo-pedagogicheskogo-universiteta-im-a-i-gertsena> (accessed 18.04.2018).
2. Dubenok S. A. *Otsenit' ekologicheskoye sostoyaniye malykh vodotokov v predelakh krupnykh naseleennykh punktov Respubliki Belarus' i razrabotat' meropriyatiya po ikh vosstanovleniyu na primere neskol'kikh malykh vodotokov: otchet o NIR* [To assess the ecological state of the watercourses within the large settlements of the Republic of Belarus and to develop measures for their restoration on the example of several small watercourses]. Minsk, 2016. 72 p.
3. Dubenok S. A., Zakharko P. N., Golod Yu. V. Restoration of small water courses within the boundaries of large settlements of the Republic of Belarus. *Materialy dokladov (V Mezhdunarodnyy vodnyy forum "Vodnyye resursy i klimat")* [Report materials (V Internation water forum "Water resources and climate")]. Minsk, 2017, pp. 106–111 (In Russian).
4. ТКР 17.13-21-2015. The procedure for assigning surface water bodies (their parts) to the classes of the ecological status (status). Minsk, Minprirody Rubl., 2015. 30 p. (In Russian).

Информация об авторе

Сушко Светлана Валерьевна – соискатель. РУП «Центральный научно-исследовательский институт комплексного использования водных ресурсов» (220086, г. Минск, ул. Славинского, 1, корп. 2А). E-mail: nauka.minpriroda@rambler.ru

Information about the author

Sushko Svetlana Valer'yevna – competitor. RUE "Central Research Institute for Complex Use of Water Resources" (building 2A, 1, Slavinskogo str., 220086, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nauka.minpriroda@rambler.ru

Поступила 31.10.2018

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ. БИОТЕХНОЛОГИИ	5
Мисюров О. А., Черная Н. В., Флейшер В. Л., Андрюхова М. В. Промышленные испытания импортозамещающей технологии гидрофобизации и упрочнения упаковочных видов бумаги и картона с использованием отечественной полиамидной смолы с бифункциональными свойствами	5
Ламоткин С. А., Скаковский Е. Д., Механикова Е. Г., Гиль Е. В., Романюк Л. И. Сезонная динамика терпеновых углеводов эфирного масла сосны обыкновенной (<i>Pinus sylvestris</i> L.)	17
Дмитриченко А. С., Здитовецкая С. В., Яновский С. Ю., Керимов К. Д. Расчет предела огнестойкости светопрозрачной конструкции по критериям целостности и теплоизоляции	25
Грушова Е. И., Ушева О. А., Аль-Разуки А. А. Использование метил-трет-бутилового эфира в экстракционных процессах переработки масляных фракций нефти	32
Игнатовец О. С., Феськова Е. В., Ахрамович Т. И., Леонтьев В. Н. Изучение механизма деградации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в модельных почвенных системах	37
Землянская М. С., Игнатовец О. С., Феськова Е. В., Толкач О. Я. Современные подходы к созданию гигиенической помады на основе растительных масел	43
Феськова Е. В., Леонтьев В. Н., Игнатовец О. С., Адамцевич Н. Ю., Бесараб А. Ю. Условия экстракции и идентификация флавоноидов, стимулирующих регенерацию тканей	49
Никитенко А. Н., Ламоткин С. А., Леснева М. И., Стрибуть А. В., Мартинчик В. О., Ильина Г. Н. Исследование влияния термообработки на окислительную устойчивость купажей растительных масел в различных средах	54
Францкевич В. С., Волк А. М. Определение граничного размера разделения в воздушных динамических классификаторах	62
Михалева М. Г., Втюрина Д. Н., Сарвадий С. Ю., Никольский С. Н., Стовбун С. В., Жолнерович Н. В., Герман Н. А., Николайчик И. В. Анализ шероховатости поверхности целлюлозно-бумажных материалов прямым и косвенным методами	67
Степанович Ю. А., Хаппи Вако Б. Ж., Шрубок А. О. Использование отходов полимеров в производстве окисленных битумов	72
Черепица С. В., Ветохин С. С., Заяц Н. И., Стасевич О. В. Сравнительная оценка показателей точности газохроматографических методик определения летучих микропримесей в водно-этанольных смесях	77
Лось В. А., Стасевич О. В. Выделение водно-этанольных экстрактов феруловой кислоты из свекловичного жома	81
Прищепенко Д. В., Прокопчук Н. Р. Влияние свойств нановолоконных покрытий на эффективность фильтров из хитозана, полиамида-6 и полиакрилонитрила	86
Матыс В. Г., Иванова Н. П., Ашуйко В. А., Новикова Л. Н. Защитные свойства конверсионных покрытий, полученных на цинке в молибдатно-фосфатном и молибдатно-ванадатном растворах	90
Логвинова А. В., Болтовский В. С. Консервирование растительных кормов (обзор)	103
Великанова И. А., Глинская А. А., Дудчик Г. П. Синтез и исследование свойств новых мультиферроиков на основе феррита висмута BiFeO_3	112
Кохно Н. П., Самойлов М. В. Варианты развития технологии производства продукции (рекомендации изобретателю)	121
ГЕОЭКОЛОГИЯ.....	126
Войтов И. В., Сушко С. В. Программы восстановления малых рек – перспектива их «второй жизни»	126
Сушко С. В. Малые реки: экологическое состояние ручья Дручанка в черте города Новополец	134

CONTENTS

CHEMICAL ENGINEERING. BIOTECHNOLOGIES.....	5
Misyurov O. A., Chernaya N. V., Fleisher V. L., Andrukhova M. V. Industrial tests of import-substituting hydrophobization and strengthening technology of packaging paper and cardboard with the use of domestic polyamide resin with bifunctional properties	5
Lamotkin S. A., Skakovskiy E. D., Mekhanikova E. G., Gil' E. V., Romanyuk L. I. Season dynamics terpene hydrocarbons of scots pine essential oil (<i>Pinus sylvestris</i> L.).....	17
Dmitrichenko A. S., Zditovetskaya S. V., Yanovskiy S. Yu., Kerimov K. D. Calculation of the limit of fire resistance of the translucent structures by criteria of integrity and thermal insulation	25
Grushova E. I., Usheva O. A., Al-Razoqi A. A. The use of methyl tert-butyl ether in the processes of petroleum oil fractions extraction refining	32
Ignatovets O. S., Feskova A., Akhramovich T. I., Leontiev V. N. Study of the mechanism of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid microbial degradation in model soil systems.....	37
Zemlyanskaya M. S., Ignatovets O. S., Feskova A., Tolkach O. Ya. Modern approaches to the creation of hygienic lipstick based on vegetable oils.....	43
Feskova A., Leontiev V. N., Ignatovets O. S., Adamtsevich N. Yu., Besarab A. Yu. Extraction conditions and identification of flavonoids which stimulate tissue regeneration	49
Nikitenko A. N., Lamotkin S. A., Lesnyeva M. I., Stribut' A. V., Martinchik V. O., Il'ina G. N. Research of the influence of heat treatment on the oxidative stability of loss of vegetable oils in various environments	54
Frantskevich V. S., Volk A. M. Determination of boundary division size in air dynamic classifiers.....	62
Mikhaleva M. G., Vtyurina D. N., Sarvadiy S. Yu., Nikol'skiy S. N., Stovbun S. V., Zholnerovich N. V., German N. A., Nikolaychik I. V. Analysis of surface roughness of pulp and paper materials by direct and indirect methods	67
Stepanovich Yu. A., Happi Wako B. J., Shrubok A. O. The use polymer waste in production of oxidized bitumen.....	72
Charapitsa S. V., Vetokhin S. S., Zayats N. I., Stasevich O. V. The comparative analysis of the accuracy of gas chromatographic methods of determination of volatile components in water-ethanol mixtures	77
Los' V. A., Stasevich O. V. The isolation of water-ethanolic extracts of ferulic acid from sugar beet pulp.....	81
Prishchepenko D. V., Prokopchuk N. R. Influence of properties of nano-fiber coatings on the effectiveness of filters from chitosan, polyamide-6 and polyacrylonitrile	86
Matys V. G., Ivanova N. P., Ashuyko V. A., Novikova L. N. Protection properties of conversion coatings prepared on zinc in the molybdate-phosphate and molybdate-vanadate solutions.....	90
Logvinova A. V., Boltovskiy V. S. Canning of vegetable feed (overview)	103
Vialikanava I. A., Glinskaya A. A., Dudchik G. P. Synthesis and investigations of properties of new multiferroics on the base of bithmus ferrite BiFeO_3	112
Kokhno N. P., Samoilov M. V. Development variants of the production technology (recommendations to the inventor)	121
GEOECOLOGY	126
Voitau I. V., Sushko S. V. The programs of the restoration of small rivers – the perspective of their “second life”	126
Sushko S. V. Small rivers: ecological status of stream Druchanka in the city Novopolotsk.....	134

Редактор *Е. С. Ватейкина*
Компьютерная верстка: *О. Ю. Шантарович, О. А. Солодкевич*
Корректор *Е. С. Ватейкина*

Подписано в печать 11.02.2019. Формат 60×84¹/₈.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 17,4. Уч.-изд. л. 18,0.
Тираж 100 экз. Заказ 44.

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.