Федеральное агентство по образованию
Алтайский государственный университет
Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН
Сибирский государственный технологический университет
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

МАТЕРИАЛЫ IV ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

Книга 1

Барнаул
Издательство Алтайского государственного университета
2009

УДК 54(045)
ББК 24я431+35я431

Н 766

Н 766 Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы IV Всероссийской конференции. 21–23 апреля 2009 г. : в 2 кн. / под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул : Изд-во Алт. ун-та, 2009. – Кн. 1. – 306 с.

ISBN 978–5–7904–0902–8

В сборнике опубликованы доклады, представленные на IV Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». В первую книгу вошли материалы по направлениям работы конференции: «Строение и свойства основных компонентов и тканей в процессах химической переработки растительного сырья»; «Усовершенствование действующих и создание новых технологий химической переработки растительных материалов и их компонентов. Химия и технология целлюлозы и бумаги»; «Экология и химическая переработка растительного сырья».

Во вторую книгу включены доклады по направлению «Состав, строение и свойства низкомолекулярных веществ, в том числе физиологически активных, выделенных из растительного сырья».

Сборник предназначен для работников научно-исследовательских институтов, лабораторий, промышленных предприятий, специализирующихся в области химии и химической технологии растительного сырья, преподавателей вузов, аспирантов и всех, кто интересуется химией растительного сырья.

ББК 24я431+35я431

Материалы конференции размещены в сети Интернет по адресу:
http://www.chem.asu.ru/conf-2009/

Информационная поддержка журнала
«Химия растительного сырья»

ISBN 978–5–7904–0902–8 © Оформление. Издательство Алтайского университета, 2009

СОДЕРЖАНИЕ

ЧАСТЬ I. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ И ТКАНЕЙ В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 11

Левданский В.А., Бутылкина А.И., Кузнецов Б.Н. МЕТОДЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КОРЫ СОСНЫ В ВОСТРЕБОВАННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ 11

Нифантьев Э.Е., Коротеев М.П., Казиев Г.З., Кухарева Т.С., Солодовников С.П. НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ЛИСТВЕННИЦЫ 13

Каретникова Н.В., Бывшев А.В., Пен Р.З. ОБ ИНТЕНСИФИКАЦИИ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПЕРОКСИДНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ 14

Бывшев А.В., Леонова М.О. ПЕРУКСУСНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ХВОЙНОЙ ДРЕВЕСИНЫ В ПРИСУТСТВИИ ДИОКСИДА ТИТАНА 15

Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В. ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 17

Кузнецов Б.Н., Данилов В.Г., Судакова И.Г., Яценкова О.В., Гарынцева Н.И. СОСТАВ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ СОЛОМЫ В СРЕДЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА 19

Данилов В.Г., Яценкова О.В., Ибрагимова Е.Ф., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ВОЛОКОН ИЗ ШЕЛУХИ ОВСА 22

Вураско А.В., Минакова А.Р., Дрикер Б.Н., Мертин Э.В. ПОЛУЧЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ШЕЛУХИ ОВСА 24

Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Минакова А.Р., Потехин Б.А., Сиваков В.П., Мертин Э.В. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БАГАССЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКНИСТОГО ПОЛУФАБРИКАТА 25

Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА 27

Ефанов М.В., Дудкин Д.В. ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ВОДНО-АММИАЧНОЙ СРЕДЕ 29

Сухов Д.А., Деркачева О.Ю. ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЛИГНИНА В ПРОЦЕССАХ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ 31

Казарцев И.А., Соловьев В.А., Рощин В.И. ВОЗДЕЙСТВИЕ ЛИГНИНРАЗРУШАЮЩИХ ГРИБОВ НА БИОМАССУ ОСИНЫ 32

Прусов А.Н., Прусова С.М., Голубев А.Е., Иванова О.И. ЛУБЯНОЕ СЫРЬЕ – ИСТОЧНИК ЦЕЛЛЮЛОЗЫ 33

Будаева В.В., Сакович Г.В. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА МИСКАНТУСА 35

Пазухина Г.А., Шабанов Ю.В. СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВАРКОЙ ДРЕВЕСИНЫ ЕЛИ В СИСТЕМЕ ПЕРОКСИД ВОДОРОДА – УКСУСНАЯ КИСЛОТА – ВОДА 38

Давляшин К.С., Пазухина Г.А. О ВОЗДЕЙСТВИИ ГИДРАЗИНА И АНТРАХИНОНА НА ДРЕВЕСИНУ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКЕ ГИДРОКСИДОМ КАЛИЯ 40

Веприкова Е.В., Щипко М.Л., Чунарев Е.Н. ВЫХОД ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ СЫРЬЯ ПРИ ВЗРЫВНОМ АВТОГИДРОЛИЗЕ 41

Котельникова Н.Е. МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА. ОТ ОТКРЫТИЯ ДО НОВЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ 42

Кузнецова С.А., Дрозд Н.Н., Васильева Н.Ю., Левданский А.В., Яценкова О.В., Скворцова Г.П., Мифтахова Н.Т., Макаров В.А. РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТИРОВАННОЙ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ОПИЛОК ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ И ПИХТЫ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ АНТИКОАГУЛЯНТНОЙ АКТИВНОСТИ 44

Люханова И.В., Алешина Л.А. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА НАБУХАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВОДЕ 46

Люханова И.В., Алешина Л.А. ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ 48

Атаханов А.А., Сарымсаков А.А. ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ РАСПАДА ПРИ ГИДРОЛИЗЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ 51

Атаханов А.А. О ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ 52

Земнухова Л.А., Шкорина Е.Д., Ковехова А.В., Томшич С.В. ПОЛИСАХАРИДЫ, ВЫДЕЛЕННЫЕ ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ГРЕЧИХИ И ПОДСОЛНЕЧНИКА 52

Прусов А.Н., Радугин М.В., Прусова С.М., Лебедева Т.Н., Захаров А.Г. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С РАСТВОРИТЕЛЯМИ 54

Казаков Я.В. ТРЕХМЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН 57

Михаилиди А.М., Котельникова Н.Е., Новоселов Н.П. ЛЬНЯНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ И СЕРЕБРА 59

Сидиков А.С., Рахманбердиев Г.Р. АКТИВАЦИЯ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ ЕЕ ВЫДЕЛЕНИЯ 61

Бычков А.Л., Королёв К.Г., Рябчикова Е.И., Ломовский О.И. ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКИ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДРОЖЖЕВЫХ И РАСТИТЕЛЬНЫХ КЛЕТОК 63

Хайтметова С.Б., Шомуротов Ш.А., Мухамеджанова М.Ю., Тураев А.С. НОВЫЙ ЛЕКАРСТВЕННЫЙ ПРЕПАРАТ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ 66

Родионова А.Н., Алексеева О.В., Рожкова О.В., Падохин В.А. ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ 67

Торлопов М.А. ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ТРАНСПОРТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ДОСТАВКИ С КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ, ГИДРОФОБНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 67

Цветков Н.В., Иванова В.О., Матвеева Н.Г., Лебедева Е.В., Подсевальникова А.Н., Славянов В.И., Хрипунов А.К. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕЛАРГОНАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРАХ 69

Удоратина Е.В., Шахматов Е.Г. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫХ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ 71

Безрукова М.А., Астапенко Э.П., Хрипунов А.К., Бушин С.В. ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ ВАЛЕРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАЗБАВЛЕННОМ РАСТВОРЕ 72

Куценко Л.И., Бочек А.М., Власова Е.Н., Добродумов А.В. СИНТЕЗ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ЛЬНЯНЫХ ВОЛОКОН 74

Шишмаков А.Б., Еранкин С.В., Микушина Ю.В., Корякова О.В., Валова М.С., Петров Л.А. АКТИВНЫЙ УГОЛЬ И УГЛЕРОД-ОКСИДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ 76

Антонова Г.Ф., Баженов А.В., Вараксина Т.Н., Железниченко Т.В. ОТЛОЖЕНИЕ ЛИГНИНА НА СТАДИЯХ РАЗВИТИЯ ТРАХЕИД РАННЕЙ И ПОЗДНЕЙ ДРЕВЕСИНЫ В СТВОЛАХ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ 78

Евстигнеев Э.И. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЛИГНИНА В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ. 1. МОНОМЕРНЫЕ МОДЕЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 80

Евстигнеев Э.И. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЛИГНИНА В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ. 2. ДИМЕРНЫЕ МОДЕЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ПРЕПАРАТЫ ЛИГНИНА 82

Боголицын К.Г., Иванченко Н.Л., Шкаев А.Н. СРАВНЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ПОЛУВОЛНЫ ОКИСЛЕНИЯ И pK_a РОДСТВЕННЫХ ЛИГНИНУ ФЕНОЛОВ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОЙ СРЕДЕ 84

Селянина С.Б., Труфанова М.В., Афанасьев Н.И. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ СУЛЬФАТНЫХ ЛИГНИНОВ И ДРУГИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ 85

Судакова И.Г., Гарынцева Н.И., Кузнецов Б.Н. СОСТАВ И СВЯЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА УКСУСНОКИСЛОТНЫХ ЛИГНИНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИЕЙ ДРЕВЕСИНЫ 87

Сумерский И.В., Крутов С.М., Пранович А.В., Реунанен М., Зарубин М.Я. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРОМЫШЛЕННОГО ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА 90

Аутлов С.А., Мамлеева Н.А., Базарнова Н.Г., Лунин В.В. ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДНОЙ ЧАСТИ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ОЗОНИРОВАНИИ 91

Калюта Е.В., Колосов П.В., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЕЕ СОСТАВЕ 93

Калюта Е.В., Базарнова Н.Г., Ольхов Ю.А., Маркин В.И. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОЙ В СОСТАВЕ ДРЕВЕСИНЫ 96

Колосов П.В., Базарнова Н.Г., Ольхов Ю.А., Маркин В.И., Ганикель О.В. АЦИЛИРОВАНИЕ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ МАЛЕИНОВЫМ И ФТАЛЕВЫМ АНГИДРИДАМИ 98

Чепрасова М.Ю., Михаилиди А.М., Котолевский И.В., Маркин В.И., Базарнова Н.Г. КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ 100

Панченко О.А., Титова О.И., Шушакова М.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ НИТРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ 101

Панченко О.А., Шушакова М.В., Карелин А.С. ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ АЗОТНОКИСЛЫХ ЭФИРОВ ИЗ ДИНИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ 103

Панченко О.А., Шушакова М.В., Карелин А.С. МОДИФИКАЦИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ АНГИДРИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ 104

Лагуткина Е.В., Молодых Т.С., Житков К.Е. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФОСФОРИРУЮЩИХ АГЕНТОВ НА ПРОЦЕСС ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА 106

Лагуткина Е.В., Белашева Л.В. МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ И ЕЁ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПЕНТАОКСИДОМ ФОСФОРА 107

Лагуткина Е.В., Козырева Е.Г. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОСФИТОВ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ 109

Романова Н.А. РАЗРАБОТКА МЕТОДА СОЗДАНИЯ ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОНИЖАЮЩИХ СВОЮ ТЕМПЕРАТУРУ ПРИ НАГРЕВАНИИ, НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДОБАВОК МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ 110

Атхамова С.К., Хван А.М. ПЕКТИН ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ УЗБЕКИСТАНА 112

Андрусенко С.Ф., Аванесян С.С., Кравцова Е.Ю., Перфильева О.О. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЕКТИН СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ 113

Лесничая М.В., Александрова Г.П. РЕГУЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИСАХАРИДОВ ГАЛАКТАНОВОГО РЯДА 115

Гапонова Л.В., Полежаева Т.А., Матвеева Г.А., Кузьмин А.Л. ХИТОЗАН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ НА РАСТИТЕЛЬНОЙ И КОМБИНИРОВАННОЙ ОСНОВЕ 117

Душкин А.В., Метелева Е.С., Толстикова Т.Г., Хвостов М.В., Долгих М.П., Поляков Н.Э., Бабкин В.А., Медведева Е.Н., Неверова Н.А. МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА АДДУКТОВ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ 119

Паламарчук И.А., Бровко О.С., Бойцова Т.А., Макаревич Н.А. ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ С ХИТОЗАНОМ И ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОМ 122

Кочкина Н.Е., Федосеева Т.В., Падохин В.А. МЕХАНОТЕРМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ ЖИДКОФАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА ДЛЯ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ 123

Варфоломеев А.А., Гоготов А.Ф., Синегибская А.Д., Каницкая Л.В., Рохин А.В. К ВОПРОСУ О СТРУКТУРЕ И СТРОЕНИИ ЛИГНОФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ 125

Шендрик Т.Г., Симонова В.В., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЙ СМЕСИ ГИДРОЛИЗНЫЙ ЛИГНИН – НЕФТЕШЛАМ – БУРЫЙ УГОЛЬ 126

Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Кузнецов Б.Н. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛИГНИНА В ЖИДКИЕ ПРОДУКТЫ 128

Епифанцева Н.С., Симкин Ю.Я. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ ИЗ ШЕЛКОПРЯДНИКОВ 130

Симкин Ю.Я., Беседина И.Н., Орлов А.А. ВЗАИМОСВЯЗЬ ДИСПЕРСНОСТИ КОРЫ И МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ЕЕ БРИКЕТОВ И УГЛЕЙ 131

Плехова Е.Л., Лесишина Ю.О., Дмитрук А.Ф. СТРУКТУРА ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 132

Микова Н.М., Иванов И.П., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК НА ТЕКСТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ 134

Цыганова С.И., Каверзина Е.Г., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. ПЕРЕРАБОТКА ОПИЛОК ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ В ПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ 136

Туракулова А.О., Залетова Н.В., Лунин В.В. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК В КАЧЕСТВЕ СТРУКТУРНОГО ТЕПЛАТА ДЛЯ СИНТЕЗА CE-ZR-КАТАЛИЗАТОРОВ. 138

Дуйсебаева О.Б., Оводова Р.Г., Жусупова Г.Е., Абилов Ж.А. РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОВ ИЗ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ РАСТЕНИЙ РОДА LIMONIUM 140

Валов Р.И., Ханина М.А.ПОЛИСАХАРИДНЫЙ СОСТАВ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ *CHAMERION ANGUSTIFOLIUM* (L.)HOLUB. 143

Кедельбаев Б.Ш., Рысбаева Г.С., Тортбаева Д.Р., Аханов У.К. ПОЛУЧЕНИЕ КСИЛОЗЫ ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 144

Данилов В.Г., Яценкова О.В., Ибрагимова Е.Ф., Кузнецов Б.Н. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛЮКОЗНЫХ СИРОПОВ ИЗ ОПИЛОК ОСИНЫ И СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ 146

Бурцева Е.А., Гора А.А., Будаева В.В. ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ ГИДРОЛИЗ НЕДРЕВЕСНОГО ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ 148

Голязимова О.В., Политов А.А. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНО-ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ 151

Лунева Т.А., Рязанова Т.В., Чупрова Н.А. ДЕСТРУКЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ КОРЫ ДРЕВЕСНЫХ ПОРОД ПОД ДЕЙСТВИЕМ МИКРОСКОПИЧЕСКОГО ГРИБА 153

Катраков И.Б., Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Степичева Т.Н. ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ДРЕВЕСИНЫ, ПОДВЕРГНУТОЙ КАВИТАЦИОННОЙ ОБРАБОТКЕ 155

Ефанов М.В., Галочкин А.И., Черненко П.П., Карташова Г.С. КАВИТАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ ИЗ ТОРФА 155

Ефанов М.В., Галочкин А.И. НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ ИЗ ТОРФА 158

Мамылов С.Г., Юдина Н.В., Ломовский О.И. ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНОСТИ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ ПРЕВРАЩЕННЫХ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ 160

Казанцева Н.А., Инишева Л.И., Ларина Г.В., Шурова М.В. ХАРАКТЕРИСТИКА ГРУППОВОГО СОСТАВА ТОРФА ЭВТРОФНОГО БОЛОТА РЕСПУБЛИКИ АЛТАЙ 161

Шинкеева Н.А., Маслов С.Г. ХАРАКТЕРИСТИКА ГРУППОВОГО СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ТОРФОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ 163

ЧАСТЬ II. УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ДЕЙСТВУЮЩИХ И СОЗДАНИЕ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И БУМАГИ 166

Анашенков С.Ю., Каян Е.С. СПОСОБ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ 166

Мельникова Е.И., Богданова Е.В., Фисенко М.О., Коренман Я.И., Нифталиев С.И. РАСТИТЕЛЬНЫЕ ЭКСТРАКТЫ В ТЕХНОЛОГИИ МОЛОКОСОДЕРЖАЩИХ НАПИТКОВ 167

Разговоров П.Б., Захаров О.Н., Прокофьев В.Ю. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ ИНГРЕДИЕНТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ 168

Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Захаров О.Н. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ ОЧИСТКЕ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА НА КАОЛИНИТЕ 170

Рудаков О.Б., Рудакова Л.В. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ПРОДУКЦИИ 172

Рощин В.И., Султанов В.С. ВНЕДРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЭКСТРАКТОВ ИЗ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БАВ В МЕДИЦИНЕ 174

Кудряшова М.Ю., Ханина М.А. ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ МАКСИМАЛЬНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФЕНОЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ИЗ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ *FILIPENDULA ULMARIA L.* 175

Поткин Н.А., Мирошниченко Л.А., Телешев А.Т., Офицеров Е.Н. РАЗРАБОТКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ СЕМЯН И ЖМЫХА АМАРАНТА 177

Жусупова Г.Е., Кожамкулова Ж.А., Ахметова Г.Н., Кулбаева К.Ж., Мурзахметова В.М., Абилов Ж.А. ТЕХНОЛОГИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ СУБСТАНЦИЙ ИЗ ПРОМЫШЛЕННО ЗНАЧИМЫХ ВИДОВ РАСТЕНИЙ РОДА LIMONIUM MILL, ПРОИЗРАСТАЮЩИХ НА ТЕРРИТОРИИ КАЗАХСТАНА 180

Кошелев Ю.А., Ламберова М.Э., Ламберова А.А. ВЛИЯНИЕ АДСОРБЕНТОВ НА СОДЕРЖАНИЕ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В ПЕРВИЧНОМ ОБЛЕПИХОВОМ СОКЕ ПРИ ЕГО ОСВЕТЛЕНИИ 181

Борисова Т.В., Иванов В.А., Федюлин А.С., Зологина В.Г., Левин Б.Д. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ ПЛОДОВ ДИКОРАСТУЩИХ ПЛОДОВЫХ СИБИРИ НА СОХРАННОСТЬ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ 183

Будаева В.В., Кухленко А.А. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ФЛАВОНОИДСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ В МАЛОГАБАРИТНОМ ОБОРУДОВАНИИ 185

Назирова Я.К. ПРОИЗВОДНЫЕ ГОССИПОЛА В РАЗРАБОТКЕ СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ ЭФФЕКТИВНОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ 187

Безбородова Т.Г., Некрасова В.Б. ПЕРСПЕКТИВЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТАЛЛОВОГО ПЕКА 189

Дам Тхи Тхань Хай, Левчук А.А., Гоготов А.Ф., Иванова Н.В., Каницкая Л.В., Рохин А.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ ФЕНОЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ ИЗ КОРЫ ДУБА 191

До Тьем Тай, Левчук А.А., Гоготов А.Ф., Иванова Н.В., Каницкая Л.В., Рохин А.В. ЭКСТРАКТИВНЫЕ ПОЛИФЕНОЛЫ ИЗ ХВОЙНЫХ ПОРОД ДРЕВЕСИНЫ КАК ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ ФЕНОЛЬНЫЕ ИНГИБИТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 193

Батура И.И., Чукичева И.Ю., Гоготов А.Ф., Кучин А.В., Левчук А.А., Баранов О.И. НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ КАК ЭФФЕКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ 195

Полежаева Н.И., Нефедов А.А., Полежаева И.В. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛЬЮ, И ИОДИДА ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ 197

Политов А.А., Голязимова О.В., Ломовский О.И. СВЕРХТОНКОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 200

Киселёв В.П., Постоев П.А., Ефремов А.А. СТАБИЛИЗАЦИЯ СВОЙСТВ НЕФТЕБИТУМНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ОТХОДАМИ ПЕРЕРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ 201

Киселев В.П., Бугаенко М.Б., Ефремов А.А. ВОПРОСЫ МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ БИТУМА ПРОДУКТАМИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ 203

Шульга Г., Нейберте Б., Веровкинс А., Лака М., Чернявская С., Шакелс В., Шаповалов В.М., Валенков А.М., Таврогинская М.Г., Тимошенко В.В. МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ 204

Глазков С.С., Рудаков О.Б. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИМЕРНОГО И РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 207

Иванов М.Г., Катраков И.Б., Маркин В.И., Базарнова Н.Г. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОСЛЕ КАВИТАЦИОННОЙ ПРЕДОБРАБОТКИ 210

Чистова Н.Г., Алашкевич Ю.Д., Зарипов З.З. ПРОИЗВОДСТВО ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ СУХИМ СПОСОБОМ 210

Чистова Н.Г., Петрушева Н.А., Алашкевич Ю.Д., Чижов А.П. БЕЗОТХОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДВП 212

Чистова Н.Г. К ВОПРОСУ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА РАЗМОЛА В ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ 214

Ковалев В.И., Ерофеева А.А., Алашкевич Ю.Д. СИЛОВЫЕ ФАКТОРЫ В МЕСТЕ МГНОВЕННОГО КОНТАКТА ИСТЕКАЮЩЕЙ СТРУИ С НЕПОДВИЖНОЙ ПРЕГРАДОЙ ПРИ БЕЗНОЖЕВОМ РАЗМОЛЕ 216

Ковалев В.И., Ерофеева А.А., Алашкевич Ю.Д. ЗАВИСИМОСТЬ ОСНОВНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ КОНТАКТЕ СТРУИ СУСПЕНЗИИ С ПРЕГРАДОЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ В БЕЗНОЖЕВОЙ РАЗМАЛЫВАЮЩЕЙ УСТАНОВКЕ 219

Ковалев В.И., Набиева А.А., Алашкевич Ю.Д. ПОСТРОЕНИЕ СЕКТОРНОЙ ГАРНИТУРЫ НОЖЕВЫХ РАЗМАЛЫВАЮЩИХ МАШИН 221

Алашкевич Ю.Д., Воронин И.А., Ковалев В.И. ПРОЦЕСС РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ В РАЗМОЛЬНОЙ УСТАНОВКЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНЕРЦИОННЫХ ТЕЛ 223

Алашкевич Ю.Д., Марченко Р.А., Решетова Н.С. ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКЦИИ ПРИЕМНОГО УСТРОЙСТВА БЕЗНОЖЕВОЙ РАЗМАЛЫВАЮЩЕЙ УСТАНОВКИ НА ПРОЦЕСС РАЗМОЛА 225

Кожухов В.А., Васютин В.Г., Алашкевич Ю.Д. ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ГАРНИТУРЫ С УДАРНЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ НА ПРОЦЕСС РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ 227

Набиева А.А., Алашкевич Ю.Д., Ковалев В.И. АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НОЖЕВЫХ РАЗМАЛЫВАЮЩИХ ГАРНИТУР 230

Войнов Н.А., Тароватый Д.В., Жукова О.П. ПЛЕНОЧНЫЙ ТРУБЧАТЫЙ ИСПАРИТЕЛЬ 232

Войнов Н.А., Кустов А.В., Грошак Л.Н. ВИХРЕВАЯ ТАРЕЛКА С НИЗКИМ ГИДРАВЛИЧЕСКИМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ 234

Войнов Н.А., Смирнова Н.Ю., Войнов А.Н. ПЛЕНОЧНЫЙ ПЛАСТИНЧАТЫЙ ТЕПЛООБМЕННИК 236

Чебыкин А.В., Глузман В.Л., Агеев М.А. УСАДОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ В БУМАГЕ ПРИ СУШКЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ СЖИМАЮЩЕГО НАПРЯЖЕНИЯ, ОБУСЛОВЛЕННОГО ПОВЕРХНОСТНЫМИ НАТЯЖЕНИЕМ ЖИДКОСТИ 238

Евсеев М.М., Макаренко А.А. ВЛИЯНИЕ ПИГМЕНТОВ НА КАЧЕСТВО БУМАГИ И КАРТОНА 240

Пошина Д.Н., Кондаков А.В., Новожилов Е.В. ФЕРМЕНТАТИВНАЯ ОБРАБОТКА ФРАКЦИЙ МАКУЛАТУРНОЙ МАССЫ 243

Блинушова О.И., Дулькин Д.А., Ковернинский И.Н. ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА МАССЫ ИЗ МАКУЛАТУРЫ НА ОСНОВЕ РАЗМОЛА И ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ 244

Ковернинский И.Н., Дулькин Д.А., Блинушова О.И. БУМАЖНАЯ МАССА ДЛЯ ТЕСТ-ЛАЙНЕРА 246

Свердлик Г.В., Дубовый В.К. ВЛИЯНИЕ ВОЛОКНА ИЗ МАКУЛАТУРЫ МАРКИ 11 «В» НА КАЧЕСТВО ТЕСТ-ЛАЙНЕРА 248

Синчук А.В., Бондарева Т.А., Мутовина М.Г., Фадеев Б.А. МАГНИЙ-БИСУЛЬФИТНАЯ ВАРКА ВОЛОКНИСТОГО ПОЛУФАБРИКАТА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЛАЙНЕРА И ФЛЮТИНГА ИЗ ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД ДРЕВЕСИНЫ 249

Кондаков А.В., Новожилов Е.В. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДЫ МАКУЛАТУРОЙ ИЗ ГОФРОТАРЫ 251

ЧАСТЬ III. ЭКОЛОГИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 253

Медведев С.О. ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ В ЛЕСОСИБИРСКОМ ЛЕСОПРОМЫШЛЕННОМ КОМПЛЕКСЕ 253

Болотова К.С., Чухчин Д.Г., Новожилов Е.В. ДЕСТРУКЦИЯ БИОМАССЫ МИКРООРГАНИЗМОВ В ПРОЦЕССЕ ПРЕССОВАНИЯ С ПРИСАДОЧНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ 254

Артемкина Н.А., Горбачева Т.Т. ДИНАМИКА МОНОМЕРНЫХ ФЕНОЛЬНЫХ ФОРМ В ДОМИНИРУЮЩИХ ВИДАХ РАСТИТЕЛЬНОГО ОПАДА В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ 256

Танова К.Т., Учкунов И.И., Будаева В.В. ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭФИРНОГО МАСЛА ЛАВАНДЫ ДЛЯ ПОДАВЛЕНИЯ ВОЗБУДИТЕЛЯ ГНИЛИ САХАРНОЙ СВЕКЛЫ *RHIZOCTONIA SOLANI KUHN* 258

Седельникова Л.Л., Кукушкина Т.А. НАКОПЛЕНИЕ ЗАПАСНЫХ ВЕЩЕСТВ У НЕКОТОРЫХ ДЕКОРАТИВНЫХ ГЕОФИТОВ 260

Ефремов А.А., Поляков Н.А., Оффан К.Б. К ВОПРОСУ О МИГРАЦИИ МИКРО- И МАКРОЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ ПОЧВА–РАСТЕНИЕ-ГОТОВЫЙ ПРОДУКТ 262

Якимова М.С., Полежаева О.С., Лермонтов А.С., Иванов В.К., Третьяков В.Ф. КОНВЕРСИЯ БИО-ЭТАНОЛА В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЙ ГАЗ 263

Коротченко И.С., Конышева Е.Н., Первышина Г.Г. ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА РОСТ И РАЗВИТИЯ ЯЧМЕНЯ ОБЫКНОВЕННОГО (*HORDEUM VULGARE* L.) 265

Черняк Е.И., Вялков А.И., Митасов М.М., Орлова Е.А., Коломникова Е.А., Морозов С.В. СОЗДАНИЕ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ РАСТЕНИЕВОДСТВА ИЗ БИОМАССЫ ХВОЙНЫХ ДЕРЕВЬЕВ СИБИРИ 266

Феллер С.В., Маркин В.И., Базарнова Н.Г. ВЛИЯНИЕ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ НА РОСТ И РАЗВИТИЕ РАСТЕНИЙ 268

Макаренко Н.В., Харченко У.В., Земнухова Л.А. ПРОИЗВОДНЫЕ ФИТИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ РИСОВЫХ ОТХОДОВ И ИХ АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА 268

Щетинина Г.П., Харченко У.В., Ковехова А.В., Земнухова Л.А. ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ЭКСТРАКТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ СТАЛИ И ЛАТУНИ 271

Арефьева О.Д., Гусаченко А.В., Земнухова Л.А. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРИ ЩЕЛОЧНОМ ГИДРОЛИЗЕ РИСОВЫХ ОТХОДОВ 272

Троянская А.Ф. РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ДИОКСИНОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ БЕЛЕНОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ СЕВЕРО-ЗАПАДА РОССИИ 274

Кокшаров А.В., Стебунов О.Б. ВЛИЯНИЕ ВИДА ПРОМЫВКИ НА СНИЖЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АОХ В БЕЛЕНОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЛИСТВЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЕ 276

Оскотская Э.Р., Басаргин Н.Н., Осипова А.В. СОРБЦИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ 276

Оскотская Э.Р., Басаргин Н.Н., Чепелев С.В., Розовский Ю.Г. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В РАСТЕНИЯХ ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫМИ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМИ СОРБЕНТАМИ 278

Земнухова Л.А., Бабушкина Т.А., Климова Т.П., Холомейдик А.Н. ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ОБРАЗЦОВ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ПО ДАННЫМ ЯМР ^{1}H 280

Веприкова Е.В., Щипко М.Л. ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА СВОЙСТВА СОРБЕНТА ИЗ ЛУБА БЕРЕЗЫ 282

Еремина А.О., Головина В.В., Щипко М.Л. АДСОРБЕНТЫ ИЗ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ 284

Хохлова Г.П. ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ДОБАВКАМИ 286

Смирнова Л.Г., Красильникова С.В., Бакиева Д.Р., Аль Ансари С.В. ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ИОНООБМЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ 288

Одинцова М.В., Адеева Л.Н. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СКОРЛУПЫ КЕДРОВЫХ ОРЕХОВ В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА 290

Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Родионова М.В., Гагина А.Н., Модина Е.А. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СОРБЦИИ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ВОДНЫЙ РАСТВОР – ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИЙ СОРБЕНТ 291

Хохлова Г.П., Ефимова О.С., Патраков Ю.Ф. СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИКАРБОСИЛАНОМ 293

Габрук Н.Г., Олейникова И.И., Давиденко А.В., Хуинь Тхи Тхуи Чанг. НЕТРАДИЦИОННОЕ РАСТИТЕЛЬНОЕ СЫРЬЕ – ИСТОЧНИК БИОСОРБЕНТОВ 295

Габрук Н.Г., Олейникова И.И., Рюшина В.А. ФИТОСОРБЕНТЫ – НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ 296

Наумова Л.Б., Баталова В.Н., Мокроусов Г.М., Диденко Е.А., Солодкая А.А. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТОРФА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД ОТ РАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ 298

Гоголева О.В., Первышина Г.Г. ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЙ ВАРИАНТ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛОДОВО-ЯГОДНОГО СЫРЬЯ НА ПРИМЕРЕ *HIPPOPHAE RHAMNOIDES* L. 300

Федорова В.Я., Чайкина Е.Л., Бакунина И.Ю., Анастюк С.Д., Исаков В.В., Анисимов М.М., Звягинцева Т.Н. ВЛИЯНИЕ 1,3;1,6-в-D-ГЛЮКАНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПРОРОСТКОВ ГРЕЧИХИ *FAGOPYRUM ESCULENTUM* MÖNCH 302

Алексеева Т.П., Бурмистрова Т.И., Сысоева Л.Н., Трунова Н.М., Наумова Л.Б. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВИРОВАННОГО ТОРФА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ С ПОВЫШЕННЫМИ АГРОЭКОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ 302

Катраков И.Б., Лихтенвальд В.В., Резинов В.Г., Мартюшов А.В. ДИЗЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ СМЕСИ С РАПСОВЫМ МАСЛОМ 304

ЧАСТЬ I. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ И ТКАНЕЙ В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

МЕТОДЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КОРЫ СОСНЫ В ВОСТРЕБОВАННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ

В.А. Левданский, А.И. Бутылкина, Б.Н. Кузнецов

Институт химии и химической технологии СО РАН, ул.К.Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: bnk@icct.ru

Одним из наиболее широко используемых видов древесного сырья является сосна обыкновенная, занимающая второе место после лиственницы по распространенности в России. Кора сосны содержит ценные экстрактивные вещества [1]. В литературе имеются сведения о способах выделения некоторых групп веществ из коры сосны, например фенольных соединений [2] и пектина [3]. Кора сосны приморской используется для получения биологически активного комплекса на основе проантоцианидинов [4].

Для извлечения экстрактивных веществ из древесной коры целесообразно использовать ее последовательную экстракцию растворителями с возрастающей полярностью. Применение данного подхода позволяет наиболее полно извлечь из коры основные классы экстрактивных веществ, которые в дальнейшем могут быть переработаны в востребованные товарные продукты.

Цель настоящей работы – изучение различных способов переработки коры сосны, комбинация которых обеспечивает ее комплексную утилизацию с получением ассортимента востребованных продуктов.

Предложены три варианта комплексной переработки коры сосны в ценные химические продукты, приведенные на рисунке 1.

Первая стадия всех предлагаемых методов комплексной переработки коры включает ее экстракцию бензином или другим неполярным растворителем с целью выделения хвойного воска.

Выход хвойного воска, в зависимости от срока хранения коры, может составлять от 4 до 5%. Хвойный воск обладает биоцидными и гидрофобными свойствами, и поэтому применяется в фармацевтической, косметической промышленностях и в качестве покрытий для защиты древесных материалов от воздействия влаги, бактерий и грибков.

Один из методов комплексной переработки обессмоленной коры (рис. 1) ориентирован на получение дубильных веществ и пектинов. С этой целью использована последовательная экстракция обессмоленной коры спиртом, затем водой и объединение спиртового и водного экстрактов с получением дубильного экстракта с выходом 10%. Дальнейшая экстракция остатка коры сосны 1% раствором соляной кислоты позволяет извлекать пектиновые вещества с выходом 5,2%. Пектины – это растительные полисахариды сложного строения с молекулярной массой 14000–75500. Основной составной частью молекулы пектиновых веществ является D-галактуроновая кислота.

Пектиновые вещества оказывают на организм человека положительное воздействие, поскольку являются природным сорбентом радиоактивных и тяжелых металлов, различных шлаков. Пектиновые вещества, обладая хорошими желирующими свойствами, традиционно применяются в производстве фруктовых, молочных, десертных продуктов, а также в фармацевтике.

Известные методы получения пектина из коры предусматривают предварительную промывку сырья горячей водой для удаления фенольных и других сопутствующих веществ с целью исключения их попадания в пектин. При такой предобработке сырья выделяется группа веществ, которая не является товарным продуктом и в дальнейшем не находят применения.

Широко распространенный способ извлечения пектиновых веществ из растительного сырья основан на использовании растворов щавелевокислого аммония и щавелевой кислоты. Однако эти реагенты, применяемые на стадии гидролиза-экстракции пектина из растительного сырья, осаждаются затем вместе с пектином. Использование в качестве экстрагента для извлечения пектина 1%-ного раствора соляной кислоты позволяет получить чистый продукт, не требующий дополнительной очистки. ИК-спектр соснового пектина (рис. 2), выделенный нами из коры сосны 1%-ным раствором соляной кислоты, соответствует спектру яблочного пектина [5].

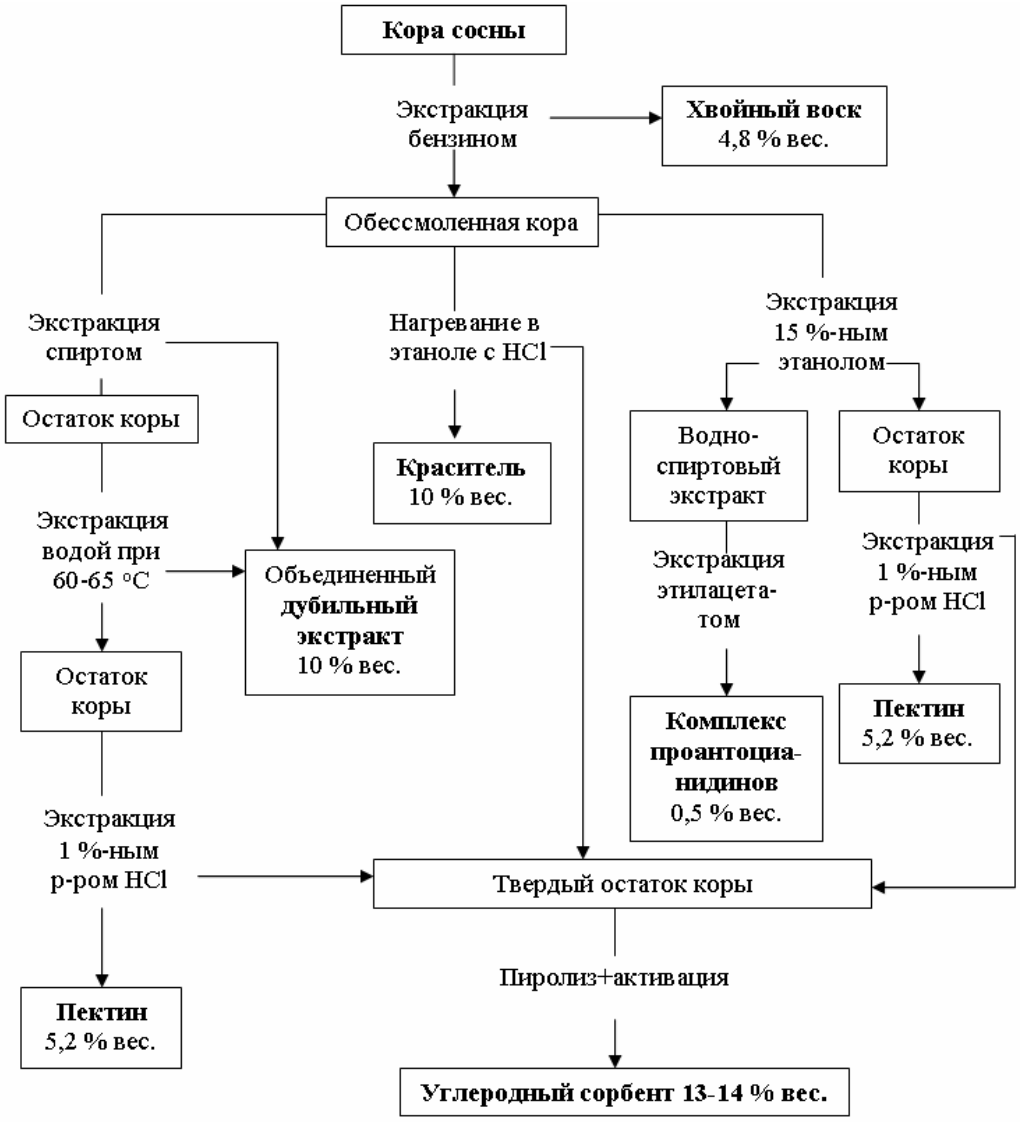


Рис. 1. Изученные варианты комплексной переработки коры сосны

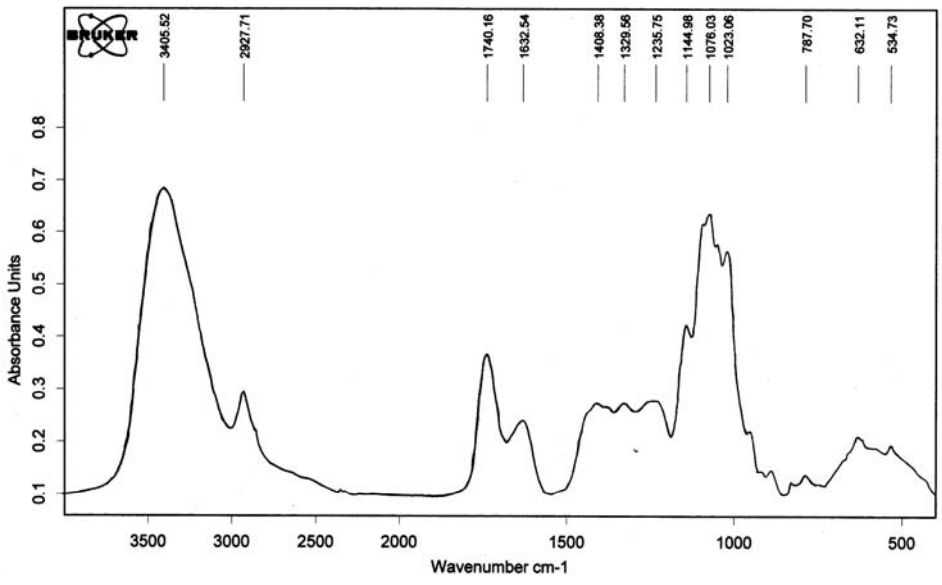


Рис. 2. ИК-спектр пектина, полученного из коры сосны

Другой из предложенных методов комплексной переработки коры сосны позволяет получить антоцианидиновый краситель путем химического превращения бесцветных лейкоантоцианидинов и проантоцианидинов в окрашенные антоцианидинхлориды [6]. Это достигается обработкой обессмоленной коры спиртовым раствором соляной кислоты при температуре 75–80 °С в течение 3–3,5 ч. Антоцианидиновые красители, выделяемые из плодоовощного сырья, применяются в качестве красителей в пищевой промышленности.

Третий из предлагаемых методов комплексной переработки коры сосны направлен на выделение ценного класса биологически активных соединений – проантоцианидинов. Источником для их получения являются виноград (виноградные семена, кожица, гребни) и кора сосны приморской (*Pinus maritima*). Проантоцианидины относятся к полифенольным соединениям и одни из наиболее широко применяемых антиоксидантов растительного происхождения с высокой биологической активностью. Для их получения обессмоленная кора подвергается экстракции кипящим 15%-ным этанолом при соотношении сырье : экстрагент 1 : 10–15 в течение 0,5–1,0 ч. Водно-спиртовый экстракт концентрируют до 1/4 первоначального объема, насыщают хлоридом натрия, отфильтровывают выпавшие полифенольные соединения. Полученный водно-спиртовый раствор экстрагируют этилацетатом трижды, вытяжки объединяют, концентрируют до 1/5 от первоначального объема и далее хлороформом высаживают проантоцианидины. Проантоцианидины, выделенные нами из коры сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*), показали высокую антикоагулянтную активность.

Остаток коры после извлечения проантоцианидинов также может быть использован для получения пектина.

С целью достижения полной утилизации коры сосны, твердый остаток после выделения экстрактивных веществ перерабатывается в углеродный сорбент.

Таким образом, предложены и изучены различные методы комплексной переработки коры сосны в ассортимент востребованных химических продуктов. Установлено, что использование различных по природе экстрагентов позволяет получать из коры сосны хвойный воск (4,8% вес.), дубильный экстракт (10% вес.), антоцианидиновый краситель (10% вес), пектин (5,2% вес.), проантоцианидины (0,5% вес.), сорбент (13% вес.).

Список литературы

1. Дейнеко И.П., Дейнеко И.В., Белов Л.П. Исследование химического состава коры сосны // Химия растительного сырья. 2007. № 1. С. 19–24.
2. Pan H., Lundgren L.N. Phenolics from inner bark of Pinus sylvestris // Phytochemystry. 1996. V. 42. P. 1185–1189.
3. АС 563154. Способ получения пектина из растительного сырья / Н.А. Ярцева, Г.В. Пермякова // Бюл. № 24. Опубл. 30.06.77
4. US 4698360. Plant extract with a proanthocyanidins content as therapeutic agent having radical scavenger effect and use thereof. J. Masquelier. 06.10.1987.
5. Филиппов М.П. Инфракрасные спектры пектиновых пленок // Журнал прикладной спектроскопии. 1972. Т. XVII, вып. 2. С. 296–299.
6. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Бутылкина А.И., Кузнецов Б.Н. Получение антоцианидинхлоридов из коры лиственницы и пихты // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. №10. С. 331–337.

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ЛИСТВЕННИЦЫ

Э.Е. Нифантьев, М.П. Коротеев, Г.З. Казиев, Т.С. Кухарева, С.П. Солодовников

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, В-334, 119991 (Россия) E-mail: phoc@ineos.ac.ru

Московский педагогический университет, химический факультет, Несвижский пер., 3, Москва, 119021 (Россия) E-mail: chemdept@mtu.ru

Рассмотрено кавитирование лиственницы с использованием метода ЭПР. Фиксировано изменение накопления свободных радикалов на отдельных стадиях процесса, что свидетельствует о смене разборки высокомолекулярной части древесины на сборку. Обсужден химизм этих стадий. Начато исследование физических свойств образцов кавитированной древесины и продуктов ее модификации.

Изучены химические свойства флованоида дигидрокварцетина. Найдены условия направленного в положение С-7 ацилирования дигидрокварцетина, а также полного ацилирования этого соединения. Начаты работы по электрофильному замещению в ароматические ядра дигидрокварцетина.

В процессе синтетического исследования получены данные, свидетельствующие о новых возможностях использования продуктов превращения дигидрокварцетина в медицинской практике.

ОБ ИНТЕНСИФИКАЦИИ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПЕРОКСИДНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

Н.В. Каретникова, А.В. Бывшев, Р.З. Пен

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: 2507rz@mail.ru

Способ получения технической целлюлозы путем окисления древесины водным раствором пероксида водорода в присутствии комплексного катализатора [1] решает основную задачу – исключение соединений серы и хлора из технологического процесса. Применяемые реагенты не представляют опасности для окружающей среды.

Все успешные лабораторные опыты по варке целлюлозы получены при использовании древесной стружки или крупных опилок. Для варки технологической щепы необходимо интенсифицировать лимитирующую стадию варки – диффузию реагента в щепу (пропитку). Для повышения полноты и скорости пропитки щепы пероксидным варочным раствором могут быть применены вакуумирование [2] и воздействие ультразвукового поля [3]. Проверка эффективности этих приемов составила содержание обсуждаемого исследования.

В эксперименте использовали воздушно-сухую древесину ели в виде «спичек» и щепы нормального размера. Предварительная подготовка включала пропитку древесины варочным раствором различными способами: замачиванием, вакуумированием, воздействием ультразвукового поля. Все подготовленные образцы древесины варили по одному режиму: начальная концентрация пероксида водорода 16,3%; суммарная концентрация смешанного катализатора в варочном растворе 0,1 моль/дм^3; жидкостной модуль 5; температура 98 °С; продолжительность окисления 80 мин. Состав комплексного катализатора: отношение мольных долей молибдата натрия, вольфрамата натрия и серной кислоты соответственно 0,03 : 0,03 : 0,04.

Серию опытов организовали по схеме полного факторного эксперимента для дисперсионного анализа с двумя наблюдениями в группе. Общее число наблюдений 5×2×2 = 20.

В качестве независимых переменных выбрали два фактора: способ пропитки древесины варочным раствором перед началом пероксидной варки (далее – фактор А) и размер и форма древесных частиц (далее – фактор В). Уровни обоих факторов принимали дискретные значения.

Для фактора А принято пять уровней варьирования: А1 – варка без предварительной пропитки варочным раствором; А2 – щепу обрабатывали замачиванием в варочном растворе при температуре 60 °С в течение одного часа; А3 – пропитку интенсифицировали вакуумированием в течение 10 мин при разрежении 500 мм ртутного столба; А4 – пропитку интенсифицировали вакуумированием в течение 30 мин; А5 – пропитку интенсифицировали ультразвуковым полем (частота 22 кГц, мощность излучателя 20 Вт).

Для фактора В принято два уровня варьирования: В1 – древесина в виде «спичек» размером 1×1×20 мм; В2 – древесина в виде щепы размером 3×20×20 мм.

Результаты варок характеризовали тремя выходными параметрами: Y1 – общий выход полуфабриката (твердого остатка) из древесины, %; Y2 – выход волокнистого полуфабриката из древесины, %; Y3 – выход непровара из древесины, %. Для математической обработки результатов использовали программу Multifactor ANOVA из пакета прикладных программ Statgraphics Plus v. 5.0.

Анализ полученных результатов показал, что наиболее сильное влияние на общий выход оказывает размер древесных частиц, что отчетливо видно на рисунке 1: крупные частицы (щепа) пропитываются варочным раствором и делигнифицируются значительно хуже, чем мелкие (спички). На результатах варки щепы отчетливо проявляется положительное влияние предварительной пропитки. Уже простое замачивание щепы в варочном растворе повышает глубину провара по сравнению с необработанной щепой. В еще большей степени проявляется положительное влияние принудительной пропитки, причем оба способа, вакуумирование и ультразвуковая обработка, оказали почти одинаковое действие.

Те же закономерности проявились при варке более измельченной древесины – спичек, однако в этом случае влияние предварительной пропитки на общий выход оказалось значительно слабее, а различия в способах пропитки сильно нивелированы. Мелкие частицы древесины достаточно глубоко и быстро пропитываются раствором реагентов почти без затруднений, вследствие чего принудительная пропитка мало что добавляет к глубине и скорости как этого процесса, так и пероксидной делигнификации.

К аналогичным выводам приводит и анализ результатов по выходу волокнистых полуфабрикатов (рис. 2). Следует отметить, что принудительная пропитка в большей степени повлияла на сепарируемость целлюлозы, чем на общий выход. Как при варке щепы, так и при варке спичек выход целлюлозы из предварительно пропитанной древесины значительно выше, чем при варке без предварительной пропитки. Влияние способов принудительной пропитки на обсуждаемый параметр различается весьма слабо по абсолютной величине, хотя и статистически значимо

Зависимость выхода непровара от переменных факторов процесса (рис. 3) имеет отрицательную корреляцию с выходом целлюлозы, поскольку является разностью между общим выходом твердого остатка из древеси-

ны и выходом целлюлозы. Это следует и из природы показателя: чем полнее прошла делигнификация, тем легче протекает сепарирование остатка.

При переработке щепы нормальных размеров по пероксидной технологии все рассмотренные способы предварительной пропитки позволили существенно снизить долю непровара. Наиболее существенный и почти одинаковый по величине эффект достигнут при всех вариантах принудительной пропитки, несколько меньший – при пропитке замачиванием щепы. Однако в этом случае (при варке щепы) ни один из вариантов интенсификации массообмена не привел к снижению доли непровара до приемлемой величины, сопоставимой с промышленными способами получения целлюлозы (сульфатным, сульфитным).

Из полученных результатов следует принципиальная возможность существенного усовершенствования технологии получения пероксидной целлюлозы из технологической щепы путем механохимической интенсификации массообменных процессов как на стадии предварительной пропитки сырья раствором реагентов, так и в ходе собственно варки.

Рис. 1. Влияние размера древесных частиц и способа пропитки на выход твердого остатка после варки

Рис. 2. Влияние размера древесных частиц и способа пропитки на выход целлюлозы после варки

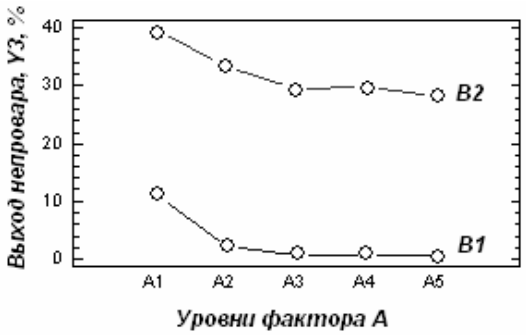


Рис. 3. Влияние размера древесных частиц и способа пропитки на выход непровара после варки

Список литературы

1. Патент №2206654 РФ. Способ получения целлюлозы / Р.З. Пен, А.В. Бывшев, И.Л. Шапиро, И.В. Мирошниченко // БИ. 2003. №17.
2. Суворова С.И., Леонова М.О., Шапиро И.Л., Пен Р.З. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. 2. Варка осиновой щепы с принудительной пропиткой и низким жидкостным модулем // Известия вузов. Лесной журнал. 1994. №3. С. 76.
3. Граве В.И. Электротехнологии в целлюлозно-бумажном производстве. М., 1980. 192 с.

ПЕРУКСУСНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ХВОЙНОЙ ДРЕВЕСИНЫ В ПРИСУТСТВИИ ДИОКСИДА ТИТАНА

А.В. Бывшев, М.О. Леонова

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: lmo@rambler.ru

С целью выяснения каталитической активности диоксида титана при перуксусной варке древесину ели в виде опилок размером 1 мм подвергали следующей обработке: варочная смесь состояла из 30%-ного раствора пероксида водорода и ледяной уксусной кислоты в соотношении 0,35 : 0,65 по объему; гидромодуль 6; температура 98 °С (была

увеличена по сравнению с предыдущими работами [1]), суммарная концентрация катализаторов 0,1 моль/дм^3; продолжительность 1,5 ч была выбрана по результатам предварительного эксперимента. Состав сырья: массовая доля целлюлозы 52,5%, массовая доля лигнина 28,75%, массовая доля пентозанов 11,3%.

Эксперимент проводился по симплекс-центроидному плану для изучения свойств смесей: в качестве каталитических добавок использовали вольфрамат натрия (X_1), серную кислоту (X_2) и диоксид титана (X_3). Переменными факторами процесса были мольные доли каталитических добавок в их смеси. При этом суммарная начальная концентрация добавок оставалась постоянной и равной 0,1 М/дм^3. Результаты варок оценивали следующими выходными параметрами: Y_1 – выход твердого остатка после варки в процентах от исходной древесины; Y_2 – массовая доля лигнина в твердом остатке, %; Y_3 – селективность процесса делигнификации (табл. 1). Формула для расчета Y_3:

$$Y_3 = \frac{[L]_0 - [L]}{100 - Y_1},$$

где $[L]_0$ и [L] – соответственно начальная и текущая массовые доли лигнина в реакционной смеси.

Математическую обработку результатов эксперимента проводили на ПЭВМ с помощью пакета прикладных программ STATGRAPHICS.

Дисперсионный анализ всех доступных вариантов аппроксимации поверхности отклика позволил выбрать наиболее эффективные и статистически значимые математические модели для каждого выходного параметра. Зависимость каждого из выходных параметров от мольных долей компонентов катализатора в смеси аппроксимировали уравнениями регрессии, включающими главные эффекты, а также эффекты взаимодействия первого порядка (квадратичные модели для Y_1, Y_2 и Y_3). Полученные таким путем математические модели использовали для построения изолиний выходных параметров на треугольных диаграммах «состав–свойство» (рис. 1, 2).

Как показали результаты регрессионного анализа, на выход твердого остатка в большей степени влияет доля TiO_2 в каталитической смеси (рис. 1), а из эффектов совместных влияний – соотношение H_2SO_4 и TiO_2, причем с обратной зависимостью. Зависимость массовой доли лигнина от состава каталитической смеси не так однозначна: на нее наибольшее влияние по сравнению с единичными факторами оказывают взаимодействия первого порядка, из которых наиболее существенным является соотношение Na_2WO_4 и TiO_2 – с увеличением доли этих катализаторов в смеси количество остаточного лигнина уменьшается. Что касается селективности перуксусной делигнификации, то на нее наибольшее влияние оказывает присутствие TiO_2 – чем больше его количество, тем выше селективность (рис. 2). И наоборот, совместное взаимодействие TiO_2 с H_2SO_4 приводит к снижению этого показателя, что объясняется деструктирующим действием серной кислоты по отношению к углеводам.

По результатам проведенного эксперимента были поставлены дополнительные опыты для выяснения возможности улучшения пропитки сырья варочным раствором с помощью «заварки». Были выбраны режимы №3 и 7 (табл. 1), при которых получены высокая селективность процесса и минимальная массовая доля лигнина. Перед делигнификацией в описанном ранее режиме опилки, залитые варочной смесью, выдерживались при температуре 50 °С в течение 40 мин. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Сравнение данных таблиц 1 и 2 позволяет сделать вывод о благотворном влиянии «заварки» на селективность перуксусной делигнификации. Это объясняется увеличением продолжительности процесса в более мягких температурных условиях, что приводит к незначительному повышению выхода полуфабриката при одновременном снижении массовой доли остаточного лигнина (опыт №3). Таким образом, есть основания для дальнейшего исследования этой стадии процесса в сочетании с различной продолжительностью самой варки на конечной температуре.

Таблица 1. Условия и результаты реализации плана эксперимента

№	X_1	X_2	X_3	Y_1		Y_2		Y_3	
				I	II	I	II	I	II
1	1	0	0	50,18	47,57	0,94	0,86	0,558	0,532
2	0	1	0	49,37	50,69	0,51	0,53	0,557	0,572
3	0	0	1	56,12	56,32	1,72	1,32	0,616	0,658
4	½	½	0	46,77	46,12	0,11	0,11	0,538	0,532
5	½	0	½	51,12	53,32	0,21	0,22	0,584	0,611
6	0	½	½	41,54	41,97	0,51	0,54	0,483	0,486
7	1/3	1/3	1/3	47,53	50,20	0,11	0,11	0,546	0,575

Таблица 2. Условия и результаты дополнительного эксперимента после «заварки»

№	X_1	X_2	X_3	Y_1		Y_2		Y_3	
				I	II	I	II	I	II
3	0	0	1	58,02	58,98	0,22	0,33	0,680	0,693
7	1/3	1/3	1/3	50,7	51,12	0,11	0,11	0,581	0,586

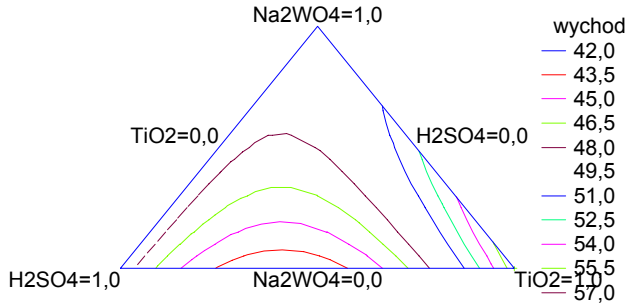


Рис. 1. Диаграмма «состав-свойство» для выхода твердого остатка

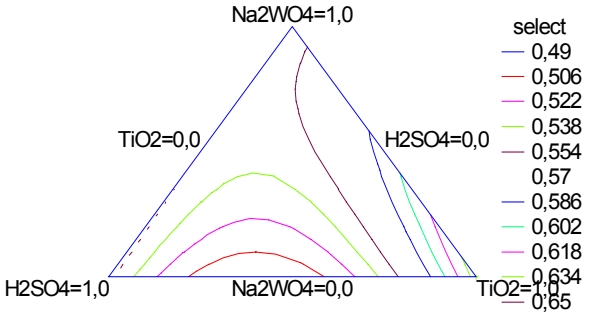


Рис. 2. Диаграмма «состав-свойство» для селективности процесса

Выводы

1. Подъем температуры пероксусной делигнификации с 80 до 98 °С позволяет сократить продолжительность процесса с 4,5 до 1,5 ч;

2. Максимальные значения выхода твердого остатка и селективности процесса достигаются при использовании в качестве катализатора диоксида титана. Таким образом, диоксид титана может полностью заменить смесь катализаторов Na_2WO_4 и H_2SO_4 при пероксусной делигнификации древесины;

3. Дополнительная стадия заварки способствует снижению массовой доли остаточного лигнина при сохранении выхода полуфабриката, тем самым повышая селективность процесса, и поэтому может быть рекомендована для дальнейших исследований;

4. Для получения волокнистого полуфабриката с выходом 58% и массовой долей остаточного лигнина 0,3% при пероксусной делигнификации рекомендуется следующий режим: заварка при 50 °С в течение 40 мин; варка при 98 °С в течение 1,5 ч; катализатор TiO_2.

Список литературы

1. Полютов А.А., Пен Р.З., Бывшев А.В. Новые целлюлозные полуфабрикаты. Красноярск, 2004. 236 с.

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Р.Ю. Митрофанов, В.В. Будаева

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 639322 (Россия) E-mail: roma@bti.secna.ru

С каждым годом мировые объемы производства целлюлозы увеличиваются и расширяется область ее применения, в связи с этим все больше внимания уделяется недревесному растительному сырью как альтернативному и (или) дополнительному источнику целлюлозы.

Привлечение нетрадиционных сырьевых источников обусловливает необходимость организации поисковых работ, направленных на уточнение параметров выделения и очистки целлюлозы из недревесного целлюлозосодержащего сырья (ЦСС).

Цель работы – анализ основных технологических схем выделения целлюлозы и выбор наиболее пригодных для ее получения из травянистых растений, а также разработка модифицированного способа обработки ЦСС, направленного на улучшение качественных показателей целевого продукта.

Объектами исследования выступали солома и шелуха овса (заготовлены в период сбора урожая 2007 г. в Бийском районе) и новый для России вид целлюлозосодержащего сырья (ЦСС) – Мискантус китайский (плантация ИЦиГ СО РАН, Новосибирск, 2008 г.). Некоторые характеристики используемого в работе сырья представлены в таблице 1.

Процесс делигнификации проводили в качающемся автоклаве [1], представляющим собой стальной цилиндр длиной 1,1 м с внутренним диаметром 0,065 м. Общая емкость автоклава 4,2 л. Оптимальный коэффициент заполнения 0,6. Период колебания 20 $мин^{-1}$ [2].

Делигнификация ЦСС. В качающийся автоклав помещают 150 г исходного сырья, 4%-ный раствор NaOH (модуль 1 : 15) и герметизируют. Массу при непрерывном перемешивании нагревают до 140 °С и выдерживают при этой температуре и постоянном перемешивании 1 ч. По окончании выдержки охлаждают до 25–27 °С. Пульпу сбрасывают в рукавный фильтр из х/б ткани и отжимают. Волокнистый продукт промывают 500 мл 2 %-ным раствором NaOH, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивают при 105 °С либо во влажном состоянии передают на стадию отбелки.

Получают от 30 до 40% волокнистого продукта светло-серого цвета.

Отбелка целлюлозы. Полученный на предыдущей стадии волокнистый продукт с влажностью 40–60% помещают в стеклянный стакан емкостью 2 л, снабженный верхнеприводной лопастной мешалкой, добавляют 1%-ный раствор NaOH (модуль 1 : 20). Пускают в ход мешалку, нагревают пульпу до 60 °С и начинают дозировать H_2O_2 порциями от 5 до 10 мл через каждые 20 мин до визуального исчезновения пены. По окончании отбелки массу охлаждают до 25–27 °С, сбрасывают в рукавный фильтр и хорошо отжимают. Беленую целлюлозу промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, тщательно отжимают и высушивают при 105 °С.

При определении влажности исследуемого ЦСС было установлено, что среднее значение близко к 7 %. Указанная влажность позволяет легко измельчать и достаточно долго хранить исследуемое сырье без каких-либо дополнительных затрат. С учетом этого факта можно организовать загруженность перерабатывающего предприятия равномерно в течение года, несмотря на то, что сбор сырья осуществляется в осенний период.

В настоящее время с целью получения целлюлозы отработано и внедрено в промышленное производство достаточно большое количество способов варки традиционного ЦСС, однако не все они пригодны для варки биомассы травянистых растений [3]. В нашем случае наиболее целесообразными можно считать два способа: натронную и гидротропную варки. Как вариант щелочной варки, дополнительно рассматривалась варка в 25%-ном растворе гидроксида аммония, позволяющая регенерировать и повторно использовать варочный раствор путем отгонки гидроксида аммония из щелока, с последующим насыщением отгона аммиаком до концентрации 25%.

В таблице 2 представлены выход и основные качественные характеристики продуктов переработки ЦСС. Выход волокнистого продукта в зависимости от условий и способа варки колеблется от 33 до 53%. Наиболее удачные способы, по полноте делигнификации, – натронная и гидротропные варки, однако стоит отметить, что степень провара сырья при натронной варке больше, что делает ее предпочтительнее для данных видов сырья. В случае использования гидроксида аммония выход волокнистого продукта составил от 45 до 54%, что, на наш взгляд, обусловлено побочными реакциями взаимодействия функциональных групп лигнина с аммиаком. Зольность получаемых продуктов после обработки практически не меняется и находится на уровне зольности исходного сырья. В случае гидротропной варки зольность волокнистого продукта падает относительно сырья в значительной степени.

Предварительные результаты по отбелке волокнистых продуктов показали, что зольность продуктов достаточно высока и нередко превышает зольность исходного сырья. Также было установлено, что высушивание волокнистого продукта перед отбелкой негативно сказывается на процессе отбелки как по времени проведения процесса, так и по расходу перекиси водорода. В связи с этим на следующих стадиях эксперимента было решено отказаться от высушивания промежуточных продуктов. Для снижения зольности беленой целлюлозы была введена финишная обработка целевого продукта 1%-ным раствором HCl при температуре 27–27 °С (кисловка), после чего проводилась промывка 96%-ным этиловым спиртом для предотвращения слипания волокон и дополнительного их разрыхления во время сушки. Полученные результаты сведены в таблицу 3.

Таблица 1. Характеристики целлюлозосодержащего сырья

Целлюлозосодержащее сырье	Влажность,%	Зола, %	М.д. лигнина, % на а.с.с	Пектиновые вещества и пентозаны, %
Солома овса	5,0	5,6	18,8	36,2
Шелуха овса	6,1	5,4	17,6	35,0
Мискантус китайский	9,2	5,0	19,4	37,3

Таблица 2. Выход и характеристика волокнистых продуктов

Исходное сырье	Выход, %	Влажность, %	Зола, %	М.д. остаточного лигнина, % на а.с.с.
Натронная варка				
Волокнистый продукт из соломы овса (t=140 ºС)	36,4	4,0	9,8	4,2
Волокнистый продукт из шелухи овса (t=140 ºС)	33,4	–	–	–
Волокнистый продукт из мискантуса китайского (t=140 ºС)	40,0	5,6	5,1	4,1
Аммиачная варка				
Волокнистый продукт из шелухи овса (t=110 °С)	53,7	5,3	4,9	9,7
Волокнистый продукт из шелухи овса (t=200 ºС)	45,3	4,3	6,8	8,9
Гидротропная варка				
Волокнистый продукт из шелухи овса	37,9	4,1	1,8	5,5
Волокнистый продукт из мискантуса китайского	37,4	4,0	1,6	4,7

Таблица 3. Выход и характеристика беленой целлюлозы

Исходное сырье	Выход,%	Влажность %	Зола, %	М.д. остаточного лигнина, % на а.с.с.	Время отбелки, мин	Расход H_2O_2, мл
Натронная варка						
Беленая целлюлоза из соломы овса	36,8	4,5	10,2	3,6	90	20
Беленая целлюлоза из шелухи овса	30,6	4,2	3,5	1,2	80	15
Беленая целлюлоза из мискантуса китайского	41,4	3,1	4,4	1,3	95	20
Аммиачная варка						
Беленая целлюлоза (делигнификация при t=110 ºС)	45,5	4,8	3,0	3,6	105	20
Беленая целлюлоза (делигнификация при t=200 ºС)	34,9	4,1	3,0	2,7	110	25
Гидротропная варка						
Беленая целлюлоза из шелухи овса	37,9	4,1	1,8	5,5	100	30
Беленая целлюлоза из мискантуса китайского	37,4	4,0	1,6	4,7	–	–

Экспериментальные данные, как и предполагалось, показывают, что применение модификации технологии играет существенную роль, снижая зольность и остаточный лигнин в конечном продукте. Так, например, полученная модифицированным способом беленая целлюлоза содержит почти в два раза меньше золы и остаточного лигнина, чем продукт традиционной варки.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности работы в направлении разработки способа получения высококачественной целлюлозы из биомассы соломы и шелухи злаков, мискантуса китайского.

Выводы

1. Установлено, что гидротропная варка соломы и шелухи злаков, мискантуса китайского позволяет получать волокнистый продукт с максимально низкой зольностью; натронная варка дает продукт с самым низким содержанием остаточного лигнина; аммиачная варка сопровождается протеканием процессов аминирования лигнина, что негативно сказывается на качестве волокнистого продукта и последующей отбелке.

2. Введение стадии кисловки беленой целлюлозы позволяет значительно снизить ее зольность.

3. Введение финишной стадии спиртовой обработки предотвращает слипание волокон и дополнительно способствует разрыхлению их во время сушки.

Список литературы

1. П.М. 2518 РФ, МКИ[5] 6 В 01 J 3/04. Качающийся автоклав с электрообогревом для проведения гетерогенных процессов.
2. Севодина Г.И. Исследование гетерогенных процессов в качающихся автоклавах: Автореф. дис. … канд. техн. наук. Бийск, 1998. 20 с.
3. Лендвил П., Морваи Ш. Химия и технологии целлюлозного производства. М., 1978. 544 с.

СОСТАВ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ СОЛОМЫ В СРЕДЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Кузнецов Б.Н.[1,2], Данилов В.Г.[1], Судакова И.Г.[1], Яценкова О.В.[1], Гарынцева Н.И.[1]

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН, К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: bnk@icct.ru

[2]Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)

Содержание целлюлозы в соломе злаковых культур сопоставимо с ее содержанием в древесном сырье (34–51% вес.). Существующие технологии получения целлюлозы из соломы основаны преимущественно на щелочных методах варки [1]. Образующаяся при этом небеленая соломенная целлюлоза отличается невысоким качеством. Она применяется для производства картона, а в композиции с древесной целлюлозой – для выработки некоторых видов небеленых бумаг.

При получении целлюлозных полуфабрикатов и целлюлозы из соломы также могут применяться методы окислительной делигнификации в водно-органических растворителях [2]. Преимущества таких методов, по

сравнению с традиционными, – это использование экологически чистых делигнифицирующих агентов (например, пероксида водорода) и расширение областей применения образующегося органосольвентного лигнина, отличающегося повышенной реакционной способностью.

В настоящей работе представлены результаты исследования процесса делигнификации соломы пшеницы в среде «уксусная кислота – пероксид водорода вода – сернокислотный катализатор», состава и свойств образующихся волокнистых продуктов и уксуснокислотного лигнина.

В качестве исходного сырья использовали воздушную сухую солому пшеницы, измельченную до фракции 3–5 см. Химический состав соломы (% мас.): целлюлоза 48,7; лигнин 21,4; гемицеллюлозы 23,2; экстрактивные вещества 2,6; зола 4,1.

Делигнификацию соломы проводили водным раствором уксусной кислоты в присутствии пероксида водорода. Катализатором процесса являлась серная кислота, добавленная из расчета 2,0% масс. от абсолютно сухой навески соломы пшеницы.

Процесс делигнификации осуществляли в реакторе из нержавеющей стали объемом 300 $см^3$ при температурах 120–130 °С, гидромодулях 5–10 и продолжительности процесса 2–2,5 ч. После делигнификации полученный волокнистый продукт отделяли от раствора уксуснокислотного лигнина на вакуумном фильтре. Фильтрат подвергали регенерации и прозрачный дистиллят (раствор уксусной кислоты) возвращали в процесс делигнификации. Из кубового остатка пятикратным разбавлением водой выделяли уксуснокислотный лигнин. Осажденный лигнин отделяли от раствора фильтрованием и высушивали на воздухе.

Анализ полученного целлюлозного продукта на содержание целлюлозы, лигнина, гемицеллюз, экстрактивных веществ и определение зольности осуществляли по стандартным методикам. ИК-спектры уксуснокислотных лигнинов снимали на спектрометре ИК-Фурье (Vector 22) в области длин волн 400–4000 $см^{-1}$.

Изучено влияние различных параметров процесса каталитической делигнификации соломы пшеницы (температуры, гидромодуля и продолжительности обработки) на выход и состав целлюлозных продуктов.

После стадии каталитической делигнификации выход целлюлозного продукта составляет 44,2–61,8% от массы абсолютно сухой соломы. Содержание лигнина в продукте остается повышенным – 6,6–9,0% мас. (табл. 1). По внешнему виду целлюлозный продукт после первой стадии делигнификации выглядит не полностью «проваренным» и имеет вкрапления жестких соломенных фрагментов.

Образующиеся волокнистые продукты могут использоваться при производстве картона.

Для отбеливания целлюлозного продукта проводилась его обработка смесью уксусной кислоты 25,8% мас. и пероксида водорода 4,2% мас. В результате выход целлюлозы снизился до 30,6–38,7% мас. при температуре делигнификации 120 °С и до 29,4–40,8% мас. при температуре делигнификации 130 °С, но также уменьшилось и содержание лигнина до 2,5–3,5% мас. Отбеленные волокнистые продукты могут применяться для производства бумаги.

Уксуснокислотный лигнин, полученный делигнификацией соломы пшеницы при 120 °С, гидромодуле 10, продолжительности 2 ч., концентрациях CH_3COOH 25,8% мас. и H_2O_2 4,2% мас. представляет собой аморфный мелкодисперсный порошок светло-коричневого цвета с плотностью 1,23 $г/см^3$ и температурой размягчения 148 °С.

В ИК-спектре лигнина соломы пшеницы (рис.) присутствует широкая полоса при 3385 $см^{-1}$, которая свидетельствует о наличии гидроксильных групп, вовлеченных в водородные связи. Полоса средней интенсивности при 1215 $см^{-1}$ и слабая полоса при 1348 $см^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям С–ОН связи фенольных групп. Полоса при 1712 $см^{-1}$ относится к колебаниям связей С=О в карбоксильных и карбонильных группах, а при 1035 $см^{-1}$ – к деформационным колебаниям С-ОН группы в первичных спиртах. Наличие этих полос указывает на присутствие большого количества кислородсодержащих функциональных групп в уксуснокислотном лигнине соломы пшеницы, что делает его привлекательным для применения в качестве связующего при получении древесных плитных материалов различного назначения.

Таблица 1. Влияние условий каталитической делигнификации соломы пшеницы на выход и состав целлюлозного продукта

Условия делигнификации			Выход целлюлозного продукта, %*	Содержание в продукте основных компонентов, %**	
Каталитическая делигнификация				целлюлозы	лигнина
Т, °С	τ, ч	ГМ*			
120	2	10	61,8	68,8	7,8
120	2	7,5	56,9	71,4	8,7
120	2,5	7,5	52,9	75,7	6,9
120	2,5	5	60,7	66,1	9,0
130	2	10	48,7	73,9	7,7
130	2,5	10	47,2	78,7	6,6
130	2,5	7,5	44,2	76,0	6,8
130	2,5	5	48,4	65,5	7,0

* от массы а.с. соломы; ** - от массы а.с.продукта

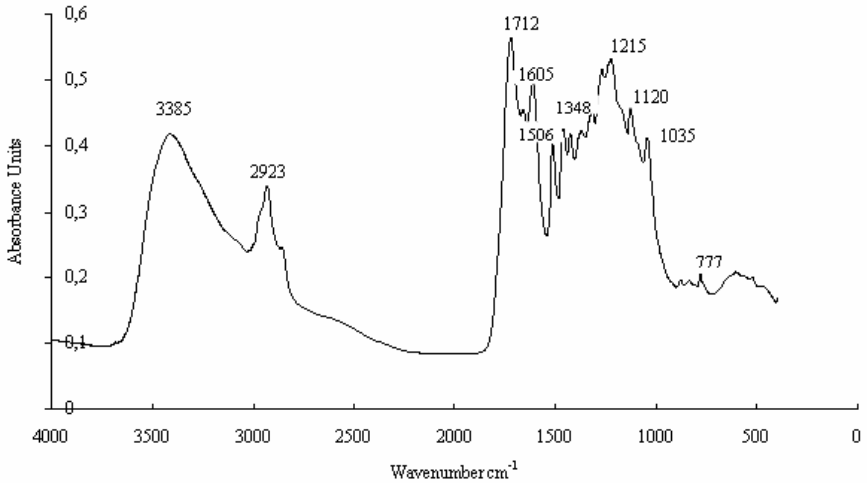
Состав реакционной смеси: CH_3COOH 23,6% мас. + H_2O_2 6,4% мас. + H_2SO_4 2% мас.; ГМ – гидромодуль

Древесные плитные материалы получали механическим смешением уксуснокислотного лигнина соломы пшеницы (влажность 13,2% масс.) и древесного наполнителя (опилки сосны фракционного состава < 2,5 мм с влажностью 1,2% масс.), взятых в соотношении 10–50 : 50–90 при температуре 150 °С с последующим прессованием при давлении 10 МПа и температуре 165 °С в течение 1 мин.

В таблице 2 представлены данные по влиянию содержания уксуснокислотного лигнина соломы пшеницы, применяемого в качестве связующего, на прочностные характеристики получаемых древесных плитных материалов.

Как следует из полученных данных, при введении в композит 10–20% мас. лигнина соломы пшеницы плитные материалы имеют предел прочности при статическом изгибе 9–14 МПа, что значительно ниже физико-механических показателей древесных плит, выпускаемых промышленностью. При повышении содержания лигнина в пресс-массе до 40–50% мас. возрастает прочность древесных плитных материалов до 25 и 26 МПа соответственно.

Водопоглощение и набухание по толщине образцов плитных материалов снижается с 31 до 20% и с 22 до 17% соответственно, при увеличении концентрации лигнина соломы пшеницы с 10 до 40% масс. Полученные при этих условиях древесные плитные материалы имеют водостойкость ниже ее нормируемой величины [3].



ИК-спектр уксуснокислотного лигнина соломы пшеницы

Таблица 2. Физико-механические характеристики древесных плитных материалов на основе уксуснокислотного лигнина соломы пшеницы (определены по стандартным методикам [3])

Концентрация лигнина, % масс.	Плотность, кг/м^3	Предел прочности при изгибе, МПа	Водопоглощение за 24 ч, %	Набухание по толщине за 24 ч, %
10	713	9	31	22
20	722	14	27	18
30	749	23	23	17
40	768	25	20	17
50	781	26	19	19

Для повышения водостойкости древесных плитных материалов были проведены исследования по модифицированию смеси древесного наполнителя и связующего 0,5%-ным водным раствором серной кислоты при его расходе 8% от массы абсолютно-сухой смеси уксуснокислотного лигнина и сосновых опилок. Модифицирование проводили при температуре 85 °С в течение 60 мин, после чего пресс-композицию подвергали прессованию. В результате модифицирования водостойкость образцов древесных плитных материалов увеличилась в 2 раза (водопоглощение составляет 10% за 24 ч).

Результаты выполненного исследования показали, что путем каталитической делигнификации соломы в разбавленном водном растворе уксусной кислоты и пероксида водорода можно осуществить ее комплексную переработку в волокнистые продукты и в связующие материалы.

Список литературы

1. Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. Производство сульфатной целлюлозы. М., 1963. Т. II. 960 с.
2. Галимова А.Р., Вураско А.В., Дрикер Б.Н. и др. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозного материала при комплексной переработке сельскохозяйственных культур // Химия растительного сырья. 2006. №4. С. 10.
3. ГОСТ 10632-89. Плиты древесностружечные. Технические условия. М., 1990. 8 с.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ВОЛОКОН ИЗ ШЕЛУХИ ОВСА

В.Г. Данилов, О.В. Яценкова, Е.Ф. Ибрагимова, Н.М. Иванченко, Б.Н. Кузнецов

Институт химии и химической технологии СО РАН, К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: inm@icct.ru

В последние годы пищевые волокна являются объектом пристального внимания и изучения физиологов и технологов. Разнообразные пищевые продукты (хлеб с отрубями, колбасные и молочные продукты, кондитерские изделия), появившиеся в последнее время на рынке, обогащены пищевыми волокнами [1].

Традиционным сырьем для получения пищевых волокн являются злаковые, бобовые растения, овощи, корнеплоды, фрукты, ягоды, цитрусовые, орехи, водоросли. Значительное их количество содержится в нетрадиционных для пищевой промышленности видах растительного сырья: побочных продуктах переработки зерна, лиственной и хвойной древесине, стеблях злаков, тростнике, травах [2].

Овес в настоящее время – основная зернофуражная культура и на предприятии по переработке овса мощностью 50 т в сутки образуется 15 т отходов – лузги (шелухи) овса.

Цель настоящей работы – изучение возможности применения ранее разработанного экологически безопасного метода получения микрокристаллической целлюлозы из древесины хвойных и лиственных пород деревьев [3] для переработки шелухи овса в пищевые волокна. Указанный метод основан на процессе каталитической делигнификации древесины в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода».

В качестве исходного сырья использовали воздушно-сухую шелуху овса. Химический состав шелухи овса (% мас.): целлюлоза 33,9; лигнин 19,2; гемицеллюлозы 40,1; экстрактивные вещества 4,7; зола 2,1. Отличительными особенностями шелухи является наличие жировоскового слоя, локализованного на ее поверхности, который выполняет защитную функцию. Такая особенность сырья затрудняет его делигнификацию и вызывает необходимость использовать дополнительные стадии при переработке шелухи в волокнистые продукты.

Для получения волокнистых продуктов использовали два метода. Один из них основан на каталитической делигнификации шелухи смесью уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии сернокислотного катализатора. Другой метод включал дополнительные стадии обработки полученного волокнистого продукта сначала 0,1 н NaOH , а затем смесью CH_3COOH/H_2O_2.

Полученный волокнистый продукт отделяли от раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой до нейтральной среды, высушивали при температуре 103±2 °С. При необходимости производился размол. Волокнистый продукт анализировали на содержание целлюлозы и лигнина по стандартным методикам. Анализ его надмолекулярной структуры проведен методами рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии.

Было изучено влияние режимных параметров процесса каталитической делигнификации шелухи овса смесью «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – сернокислотный катализатор»: температуры, гидромодуля, концентрации пероксида водорода, продолжительности на выход и состав волокнистых продуктов (табл. 1 и 2).

Таблица 1. Влияние условий каталитической делигнификации шелухи овса на выход и состав волокнистого продукта

Условия делигнификации			Выход волокнистого продукта,%*	Содержание в продукте, %**	
Т,ºС	гидромодуль	τ, ч		целлюлозы	лигнина
120	10	2	39,4	71,3	10,3
120	7,5	2	40,3	73,8	11,5
120	5	2	42,7	56,1	17,7
120	10	3	31,7	74,4	10,4
120	7,5	3	32,2	79,7	10,8
120	5	3	35,2	74,6	11,8

* от массы а.с. шелухи; ** от массы а.с. волокнистого продукта. Содержание H_2SO_4 2% мас.

Таблица 2. Влияние концентрации пероксида водорода и температуры на выход и состав волокнистого продукта каталитической делигнификации шелухи овса

Условия делигнификации				Выход волокнистого продукта,%*	Содержание в продукте, %**	
Т,ºС	гидромодуль	τ, ч	концентрация H_2O_2, % мас.		целлюлоза	лигнин
120	10	3	5,3	32,2	79,7	10,1
120	10	3	6,4	36,0	80,5	10,1
125	10	3	5,3	28,2	80,9	14,5
125	10	3	6,4	33,2	80,4	12,0

* – от массы а.с.шелухи; ** – от массы а.с.волокнистого продукта.

Состав реакционной смеси для каталитической делигнификации: $CH_3COOH+H_2O_2+H_2SO_4$ 2% мас.

Обнаружено, что при оптимальных для процесса делигнификации древесных опилок температуре (120 °С) и составе делигнифицирующей смеси [3] выход волокнистого продукта из шелухи овса и содержание в нем лигнина снижаются с ростом гидромодуля от 5 до 10 (табл. 1). Однако при использовании одностадийного метода каталитической делигнификации шелухи овса не удалось получить волокнистый продукт с содержанием лигнина менее 10% мас.

С целью повышения степени делигнификации шелухи овса был использован трехстадийный процесс с дополнительными стадиями обработки волокнистого продукта каталитической делигнификации сначала 0,1 н NaOH, а затем смесью уксусной кислоты и пероксида водорода. Обработка раствором щелочи позволяет удалить жировосковые вещества из волокнистого продукта, что облегчает его делигнификацию смесью CH_3COOH/H_2O_2 (табл. 3). Использование трехстадийного метода делигнификации позволяет получить из шелухи овса пищевое волокно с остаточным содержанием лигнина менее 1% мас. При этом выход волокнистого продукта достигает 31,7% от массы абсолютно сухой шелухи овса.

Методами рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии установлено, что надмолекулярная структура волокнистого продукта шелухи овса аналогична надмолекулярной структуре древесной целлюлозы и ее кристаллическая решетка является моноклинной [4].

Степень кристалличности пищевого волокна, показывающую долю кристаллической части в образце целлюлозы, рассчитывали по величине площади над линией, проведенной по основным минимумам интенсивности [5]. Рассчитанная из приведенной на рисунке дифрактограммы степень кристалличности волокнистого продукта из шелухи овса оставляет 62%.

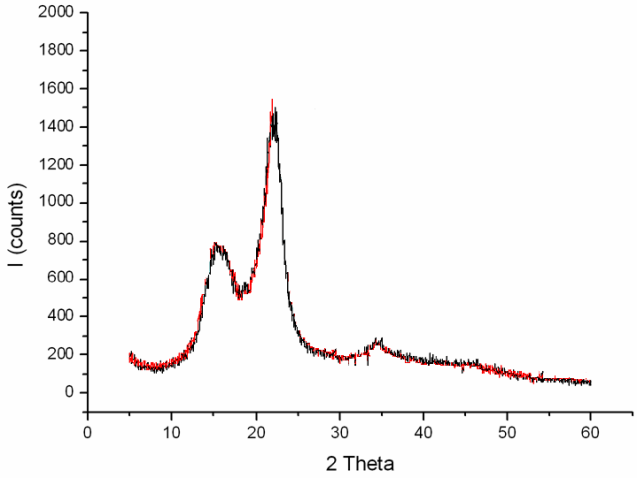
Пищевые волокна, получаемые из шелухи овса разработанным методом, могут применяться в хлебобулочных, кондитерских, колбасных изделиях, фруктовых, овощных и мясных консервах, напитках вместо пищевых волокон, производимых из пищевого сырья.

Таблица 3. Влияние условий удаления лигнина из шелухи овса на выход волокнистого продукта и содержание в нем лигнина

Условия обработки шелухи									Выход волокнистого продукта, %**	Содержание лигнина в продукте, %***
Каталитическая делигнификация			Обработка 0,1 н NaOH			Завершающая обработка				
Т,°С	ГМ*	τ, ч	Т,°С	ГМ*	τ, ч	Т,°С	ГМ*	τ, ч		
120	10	3	120	10	2,0	100	10	3	28,5	0,8
120	7,5	3	120	10	2,0	100	10	3	29,0	0,9
120	5	3	120	10	2,0	100	10	3	31,7	1,0
125	10	3	120	10	2,0	100	10	3	23,3	0,6
125	7,5	3	120	10	2,0	100	10	3	25,4	0,6
125	5	3	120	10	2,0	100	10	3	30,2	0,9

*гидромодуль; ** от массы а.с.шелухи; *** от массы волокнистого продукта.

Состав реакционной смеси (% мас.): для стадии каталитической делигнификации: CH_3COOH –24,7; H_2O_2 – 5,3; H_2SO_4 – 2,0; для стадии завершающей обработки: CH_3COOH – 25,8; H_2O_2 – 4,2



Дифрактограмма волокнистых продуктов, полученных из шелухи овса

Список литературы

1. Нечаев А.П., Кочеткова А.А., Зайцев А.Н. Пищевые добавки. М., 2001.
2. Черно Н.К., Адамовская К.Д., Лобоцкая Л.Л. Полисахарид-лигнинные комплексы нетрадиционного для пищевой промышленности сырья и их свойства // Химия древесины. 1991. №3. С. 95–98.
3. Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kuznetsov B.N. et al. Enviromentally friendly catalytic production of cellulose by abies wood delignification in «acetic acid – hydrogen peroxide – water» medium // Chemistry for Sustainable Development. 2003. V. 1. P. 141–147.
4. Фенгел Д., Вегенер Г. М. Древесина: химия, ультраструктура, реакции. М., 1988. 512 с.
5. Байклз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные. М., 1974. Т. 1. 500 с.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ШЕЛУХИ ОВСА

А.В. Вураско, А.Р. Минакова, Б.Н. Дрикер, Э.В. Мертин

Уральский государственный лесотехнический университет, Сибирский тракт, 37, Екатеринбург, 620100 (Россия) E-mail: Vurasko_a@mizarpro.com

В настоящее время в медицине и фармакологии широкое распространение получили сорбенты на основе целлюлозных материалов. Техническая целлюлоза, которая используется для этих целей, не должна содержать ионов хлора и иметь высокие сорбционные свойства. Цель работы – получение целлюлозного материала, пригодного для использования в медицинской промышленности из продуктов переработки злаковых культур, в частности из шелухи овса.

Шелуха овса характеризуется следующим химическим составом (%): целлюлоза – 49,7, лигнин – 27,1, экстрактивные вещества – 14,7, смолы, жиры – 0,5, зола – 4,3. С учетом химического состава для получения технической целлюлозы с заданными свойствами необходимо производить предварительное удаление до начала варки водорастворимых и минеральных веществ.

Извлечение водоэкстрактивных веществ из шелухи овса проводят по стандартной методике [1]. Далее обработанную шелуху для удаления минеральных веществ помещают в стеклянную термостатированную трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, заливают 1 н раствором гидроксида натрия и выдерживают в течение 60 мин при температуре 90 °С с последующим отделением шелухи от раствора путем фильтрования.

Состав шелухи овса до и после проведения перечисленных стадий анализировали по следующим методикам: содержание целлюлозы – по Кюшнеру-Хофферу; зольность TAPPI T-15m; содержание смол и жиров по ГОСТ 6841; содержание лигнина – ГОСТ 11960.

Анализ полученных результатов показывает, что предварительное выделение компонентов природного происхождения из шелухи овса позволяет не только получить ценные продукты, но и обогатить сырье целлюлозой за счет снижения содержания лигнина и водоэкстрактивных и минеральных веществ.

Для получения технической целлюлозы использовали окислительно-органосольвентный способ. Окислительно-органосольвентные варки предварительно обработанного сырья проводят композицией, содержащей перуксусную кислоту с равновесной концентрацией, уксусную кислоту и пероксид водорода [2].

Шелуху загружают в трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и контактным термометром, заливают варочной композицией. Из расчета: гидромодуль 1 : 10, расход перуксусной кислоты 0,3…1 г/г абсолютно сухого сырья (а.с.с.). Варку проводят при температуре 90 °С, продолжительность процесса 90 мин.

Установлено, что оптимальным по выходу и белизне является расход композиции 0,4 г/г, дальнейшее увеличение расхода приводит к снижению выхода при неизменном содержании остаточного лигнина [3].

Таблица 1. Основные химические показатели технической целлюлозы из шелухи овса

Показатели	Значения показателя, %
Выход	61,6
Массовая доля в технической целлюлозе	
– лигнина	5,9
– α-целлюлозы	82,1
– экстрактивных веществ	0,05
– золы	0,05

Анализ расходования основных компонентов осуществляли титрованием тиосульфатом натрия (для перуксусной кислоты) и перманганатом калия (для пероксида водорода). По окончании варки целлюлозу промывали, высушивали и анализировали. Для определения химического состава и физико-химических свойств полученной целлюлозы использовали следующие показатели: влажность (ГОСТ 16932); содержание α-целлюлозы (ГОСТ 6840); содержание лигнина (ГОСТ 11960); содержание экстрактивных веществ [1]; белизна (ГОСТ 7690). Результаты представлены в таблице 1.

Физико-химические свойства, приведенные в таблице 2, позволяют оценить возможные пути применения целлюлозы, полученной органосольвентным методом в сравнении с целлюлозой сульфитной беленой и хлопковой.

Таблица 2. Физико-химические показатели технической целлюлозы

Показатели	Техническая целлюлоза		
	из шелухи овса	сульфитная	хлопковая
Адсорбционная способность по йоду, мг/г	55,6	20,9	42,0
Сорбционная способность, %	62,7	41,5	45,0
Набухание в растворе 17,5% NaOH	700	550	500
Водоудержание, %	380	220	250
Капиллярная впитываемость воды, мм	45,0	–	-
Степень кристалличности, %	28,0	63,0	68,0
Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м^2	220	–	-
Степень белизны, %	92,0	93,0	90,0

Из данных, представленных в таблицах 1 и 2, видно, что техническая целлюлоза, полученная из шелухи овса по капиллярной впитываемости, водоудержанию и степени набухания, превосходит целлюлозу из соломы, целлюлозу сульфитную беленую и хлопковую.

Таким образом, техническая целлюлоза, полученная окислительно-органосольвентным способом, обладает высоким выходом, белизной, водоудерживающими и сорбционными свойствами, что позволяет рассматривать ее, как перспективное сырье для изготовления сорбентов и впитывающей основы для санитарно-гигиенических изделий медицинского назначения.

Список литературы

1. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
2. Патент №2200155 (Россия). Способ получения раствора перкислот для делигнификации и отбеливания / Б.Н. Дрикер, Е.А. Мозырева, С.А. Киреева // 10.03.03, БИ. №7. 4 с.
3. Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Мозырева Е.А., Галимова (Минакова) А.Р. и др. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозного материала при комплексной переработке сельскохозяйственных культур // Журнал химия растительного сырья. 2006. №4. С. 5–10.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БАГАССЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКНИСТОГО ПОЛУФАБРИКАТА

А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, А.Р. Минакова, Б.А. Потехин, В.П. Сиваков, Э.В. Мертин

Уральский государственный лесотехнический университет, Сибирский тракт, 37, Екатеринбург, 620100 (Россия) E-mail: Vurasko_a@mizarpro.com

Сахарный тростник – одна из основных сельскохозяйственных культур Латинской Америки. В частности, при переработке 10 млн. т сахарного тростника отходы составляют 7 млн. т и представляют собой обессахаренный кормовой жом – багассу (*bagasse*). В свежем виде багасса может использоваться в качестве корма для скота, а в сухом – в качестве топлива или потенциальных удобрений, в ряде стран ее перерабатывают в технический этанол. В то же время эти страны испытывают дефицит в целлюлозных полуфабрикатах.

Цель данной работы – изучение возможности использования багассы для получения целлюлозных материалов. Традиционные способы получения волокнистых материалов для этих стран неприемлемы по экологическим соображениям. Органосольвентные технологии, используемые для получения целлюлозных материалов из однолетних растений [1], с нашей точки зрения, представляются наиболее оптимальными для делигнификации багассы. Для получения волокнистого полуфабриката из багассы принципиальная схема ее переработки может выглядеть следующим образом (рис.).

Для оценки возможности переработки багассы органосольвентным способом после предварительной стадии прессования определен ее химический состав (табл. 1.).

Из представленных в таблице 1 данных видно, что для багассы характерны низкое содержание целлюлозы, высокое содержание лигнина и полисахаридов.

Окислительно-органосольвентную делигнификацию багассы проводили варочной композицией следующего состава: перуксусная кислота с равновесной концентрацией, уксусная кислота и пероксид водорода [2]. Для стабилизации пероксидных соединений в композицию добавляли стабилизаторы из ряда органофосфонатов. Сырьевую фракцию с размерами частиц от 3 до 5 мм загружали в термостатированную стеклянную колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, заливали варочной композицией при гидромодуле 10 : 1. Расход композиции (в пересчете на перуксусную кислоту) варьировали от 0,8...1,0 г/г абсолютно сухого сырья (а.с.с.), при температуре 90 °С, продолжительность процесса 90 мин. По окончании варки целлюлозу промывали, высушивали, анализировали. Характеристики полученного продукта представлены в таблице 2.

Из представленных результатов видно, что при расходе перуксусной кислоты 0,8 г/г а.с.с. не достигается высокая степень белизны в связи с высоким содержанием остаточного лигнина. Увеличение продолжительности варки до 120 мин и температуры до 100 °С также не позволяет достигнуть необходимых результатов. При увеличении продолжительности процесса выход технической целлюлозы составляет 48,5% при содержании лигнина 6,2% и белизне 78%. При увеличении температуры выход составляет 49,1%, содержание лигнина 6,6% и белизна 79,6%.

Увеличение расхода перуксусной кислоты до 1,0 г/г а.с.с. позволяет повысить белизну волокнистого полуфабриката за счет снижения остаточного лигнина до 4,8%.

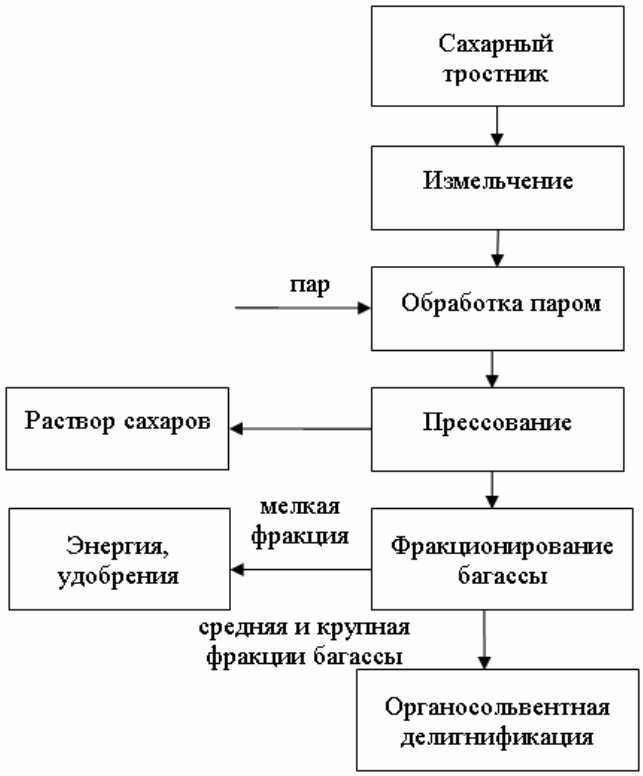


Схема переработки сахарного тростника

Таблица 1. Химический состав багассы (*bagasse*)

Компоненты	Массовая доля компонентов в растительном сырье, %
Целлюлоза (по Кюршнеру)	18,2
Лигнин (ГОСТ 11960)	22,7
Экстрактивные вещества растворимые:	
– в органических растворителях (спирто-бензольная смесь)	3,2
– в горячей воде	15,0
Полисахариды:	
– легкогидролизуемые	37,2
– трудногидролизуемые	15,4
Зола	0,3

Таблица 2. Влияние расхода перуксусной кислоты на выход и качество технической целлюлозы

Показатели	Расход перуксусной кислоты, г/г а.с.с.	
	0,8	1,0
Выход, %	49,1	47,1
Лигнин, %	6,8	4,8
Белизна, %	78,0	88,9

Однако даже при таком высоком расходе эффективного удаления лигнина не наблюдается, что, очевидно, связано с нецеленаправленным расходованием перуксусной кислоты в процессе делигнификации. Это обусловлено, по-видимому, присутствием в сырье большого количества легкогидролизуемых полисахаридов. С целью сокращения расхода перуксусной кислоты и оптимизации условий варочного процесса необходимо предварительное удаление полисахаридов известными способами.

Тем не менее предварительные результаты позволяют рассматривать багассу как перспективное сырье для получения волокнистых полуфабрикатов.

Список литературы

1. Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Мозырева Е.А., Галимова (Минакова) А.Р. и др. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозного материала при комплексной переработке сельскохозяйственных культур // Журнал химия растительного сырья. 2006. №4. С. 5–10.
2. Патент №2200155 (Россия). Способ получения раствора перкислот для делигнификации и отбеливания / Б.Н. Дрикер, Е.А. Мозырева, С.А. Киреева // БИ. №7. 10.03.03. 4 с.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

А.Д. Ивахнов, К.Г. Боголицын, Т.Э. Скребец

Архангельский государственный технический университет, наб. Северной Двины,17, Архангельск, 163002 (Россия) E-mail: fishim@agtu.ru

Отказ от экологически небезопасных соединений и технологий, наблюдаемый в производстве волокнистых полуфабрикатов растительного происхождения, соответствующий основным принципам «зеленой» химии [1], проявляется в замене традиционных делигнифицирующих агентов на более «экологичные» (кислород, пероксид водорода, ферменты) и является актуальной задачей для ЦБП.

Основными достоинствами способа низкотемпературной окислительной делигнификации древесины (НОДД) следует признать: технологичность процесса, его селективность, а также экологическую безопасность процесса в сравнении с реализуемыми на сегодняшний день промышленными способами получения волокнистых полуфабрикатов. Данное достоинство обусловлено отсутствием серосодержащих делигнифицирующих агентов на стадии варки, а на стадии отбелки снижается расход отбеливающих реагентов.

Сформулированная в [2, 3] концепция термодинамической неравновесности лигноуглеводной матрицы позволяет рассматривать сверхкритические флюидные технологии (СКФТ) как перспективный способ переработки растительного сырья. Быстрое развитие данного направления связано с исключительной экономической эффективностью и экологической чистотой, соответствует требованиям, сформулированным в концепции «зеленой» химии.

Сверхкритическим флюидом (СКФ) называют состояние вещества, в котором его температура и давление превышают критические параметры. В критической точке две фазы, жидкая и газовая, становятся неразличимы. Многие физические свойства СКФ (плотность, вязкость, скорость диффузии) являются промежуточными между свойствами жидкости и газа.

Основные преимущества сверхкритических флюидов как растворителей следующие: сочетание свойств газов при высоких давлениях (низкая вязкость, высокий коэффициент диффузии) и жидкостей (высокая растворяющая способность); быстрый массоперенос; сочетание пренебрежимо малого межфазного натяжения с низкой вязкостью и высоким коэффициентом диффузии, позволяющее сверхкритическим флюидам проникать в пористые среды более легко по сравнению с жидкостями; высокая чувствительность и дифференцируемость растворяющей способности СКФ к изменению давления или температуры; простота разделения сверхкритических флюидов и растворенных в них веществ при сбросе давления; возможность регулирования растворяющей способности по отношению к различным классам веществ с помощью введения модифицирующих добавок.

Выбор соответствующего газа, используемого в качестве растворителя в процессе сверхкритической экстракции, легко может обеспечить температурные режимы, удовлетворяющие требованию термической стабильности обрабатываемых материалов [4]. В настоящее время в качестве СКФ используется широкий спектр органических и неорганических соединений, таких как N_2O, NH_3, CH_3F, CH_2F_2, CHF_3, C_6H_6, SF_6. Однако наиболее популярным и широко используемым растворителем в сверхкритическом состоянии является диоксид углерода [5].

Ранее нами была показана принципиальная возможность использования сверхкритического CO_2 как растворителя в процессах делигнификации древесины [6], а также возможность проведения НОДД с использованием в качестве окисляющего агента пероксида водорода [7]. Отсутствие делигнифицирующей способности чистого сверхкритического CO_2 вызвало необходимость введения модифицирующих добавок. Применение в качестве модификаторов традиционных для химии лигнина растворителей (этиловый и изопропиловый спирты, ацетон, диоксан, ДМСО и ДМФА) положительных результатов не дало, что вызвало необходимость введения активного реагента – пероксида водорода.

Цель данной работы – изучение поведения компонентов лигноуглеводной матрицы в условиях низкотемпературной окислительной делигнификации в среде сверхкритического CO_2 при проведении процесса в условиях пониженной температуры (80 °С).

Объект исследования – нефракционированные еловые опилки, обессмоленные 96%-ным этиловым спиртом. Содержание лигнина – (29,2±0,1)%, сухость образца – (90,32±0,01)%, содержание целлюлозы по Кюшнеру и пентозанов – (45,3±0,2)% и (10,5±0,5)% соответственно.

Навеску проэкстрагированных этиловым спиртом опилок (7 г а.с.д.) помещали в автоклав, объемом 70 мл (гидромодуль по СК CO_2 10), вводили 14 мл пергидроля (20%v; 0,72 г H_2O_2 на 1 г а.с.д.). Заполняли автоклав CO_2 при давлении 74 атм. Прогрев автоклава осуществляли в течение 10 мин при 80 °С (в конце прогрева давление поднимали до 150, 200 или 250 атм.), после чего автоклав термостатировался при рабочей температуре 120 мин.

После снижения давления окисленную массу вымывали водой. Полученную массу подвергали щелочной обработке 2% раствором NaOH (1,4 г NaOH/г исходной а.с.д.) на воронке Бюхнера в течение 30 мин. Массу после щелочения промывали большим количеством воды до бесцветных и нейтральных промывных вод.

В работе использована установка СКФ-400, изготовленная в Институте аналитического приборостроения (Санкт-Петербург, Россия).

Полученные полуфабрикаты характеризовали по следующим параметрам [8]: выход массы (%), остаточное содержание лигнина, (ОЛГ, %), степень делигнификации (СД, %), селективность процесса (Сл, %), степень удаления углеводов (СУУ, %).

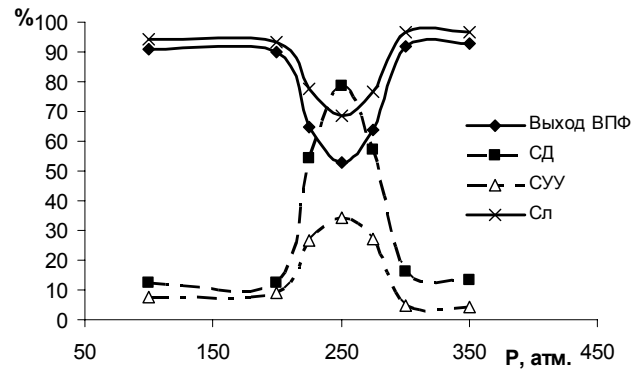
В результате окисления древесный остаток приобретает насыщенный желтый цвет с заметным оранжевым оттенком, что, вероятно, вызвано образованием хинонметидных интермедиатов. В процессе щелочной обработки остаток заметно осветлялся, а щелок приобретал насыщенную желто-оранжевую окраску, что свидетельствует об окислительной деградации лигнина в процессе сверхкритической обработки.

Оптимальным режимом обработки в данных температурных условиях можно признать обработку при давлении 250 атм.

Из представленных на рисунке графических данных (средние результаты трех параллельных экспериментов) видно, что полуфабрикат, получаемый при давлении в 250 атм, характеризуется наибольшей степенью делигнификации (79%) при содержании остаточного лигнина 11,9%.

Выход полуфабриката, являющийся интегральной характеристикой, зависит от степени делигнификации и степени удаления углеводов. Наибольшая степень делигнификации достигается при выходе полуфабриката 53%. Снижение степени делигнификации в области более низких давлений (100–225 атм) может быть объяснено ухудшением пропитки древесного вещества в силу недостаточности импрегнационного усилия. В противоположность этому при повышении давления (275–350 атм.), на наш взгляд, происходит механическое уплотнение древесины, что также снижает эффективность пропитки.

Высокие значения селективности процесса делигнификации в области пониженных и высоких давлений вызваны не только слабой степенью удаления углеводов, но и невысокой интенсивностью собственно делигнификации. Степень удаления углеводов достигает наибольшей величины также в условиях, оптимальных для процесса делигнификации, и составляет 34%. Оптимальность импрегнационного воздействия СК CO_2 дополняется и его активирующей ролью. В опытах, проведенных с заменой диоксида углерода на воду и проведенных без избыточного давления, делигнификация древесного вещества не наблюдалась. Сверхкритический диоксид углерода, являясь апротонным растворителем, способствует образованию активных промежуточных частиц (пероксид – анионов, пероксид и гидропероксид радикалов и др.).



Зависимость параметров полуфабриката от условий НОДД

В результате проведенных исследований показаны перспективы проведения низкотемпературной окислительной делигнификации древесины с применением пероксида водорода в среде сверхкритического углекислого газа. Полученные данные могут служить основанием для создания способа низкотемпературной делигнификации древесного сырья с применением СКФ технологий.

Список литературы

1. Лунин В.В. «Зеленая» химия в России. М., 2004. С.10.
2. Боголицын К.Г. // Сверхкритические флюиды: Теория и практика, 2007. №1. С. 16–27.
3. Боголицын К.Г. // Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации: мат. IV междунар. научн. конф. Казань, 2007. С. 41–43.
4. Bondioli P., Mariani C., Lanzani A., Fedeli E., Mossa A. and Muller A. Lampante Olive Oil Refining with Supercritical Carbon Dioxide // JAOCS. 1995. V. 69, №5. P. 477–480.
5. Саид-Галиев Э.Е., Никитин Л.Н., Хохлов А.Р. // Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации: мат. III междунар. научн. конф. Ростов-на-Дону, 2004. С. 85–87.
6. Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. // Химия и технология растительных веществ: Тез. докл. V Всерос. науч. конф. Сыктывкар-Уфа, 2008. С. 35.
7. Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2008. №4. С. 45–51.
8. Симхович Б.С., Зильберглейт М.А., Резников В.М. // Химия древесины. 1986. №3. С. 34–38.

ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ВОДНО-АММИАЧНОЙ СРЕДЕ*

М.В. Ефанов, Д.В. Дудкин

Югорский государственный университет, ул. Чехова, 16, Ханты-Мансийск, 628012 (Россия)
E-mail: m_efanov@ugrasu.ru

Пероксидная делигнификация древесины в щелочной среде является эффективным экологически чистым методом получения целлюлозы и довольно перспективна в экономическом и технологическом плане. Пероксид водорода как варочный реагент имеет определенные преимущества перед кислородсодержащими газами: он находится в одной фазе с реакционной средой, свободно диффундирует внутрь древесных волокон и поэтому не требует повышенных давления и температуры [1].

Нами разработан новый способ делигнификации растительного сырья пероксидом водорода в водно-аммиачной среде [2]. В настоящей работе представлены результаты исследования процесса окисления древесины пероксидом водорода в среде аммиака с целью получения целлюлозы и азотсодержащих органических удобрений.

Изучено влияние продолжительности делигнификации древесины сосны пероксидом водорода в водно-аммиачной среде на выход и состав твердого остатка. Данные приведены в таблице 1.

Как показывают результаты экспериментов, увеличение продолжительности делигнификации древесины 3% раствором пероксида водорода в среде 10% аммиака при 90 °С сопровождается снижением выхода твердого остатка и массовой доли лигнина в целлюлозе. При этом происходит увеличение степени превращения лигнина (α), т.е. делигнификация протекает достаточно глубоко (τ = 3 ч, α = 84%).

Изучено влияние температуры процесса пероксидно-аммиачной делигнификации на выход и состав твердого остатка. Данные приведены в таблице 2.

При увеличении температуры процесса от 60 до 100 ^{o}С происходит закономерное снижение выхода твердого остатка и содержания в нем лигнина за счет усиления окислительной деструкции лигнина и полиоз. Применение пероксида водорода в качестве варочного реагента позволяет проводить процесс делигнификации при атмосферном давлении и температуре до 100 ºС.

Изучено влияние концентрации пероксида водорода на выход и состав целлюлозной массы. Как видно из данных, приведенных в таблице 3, увеличение концентрации перекиси водорода от 3 до 9% приводит к закономерному снижению выхода твердого остатка и массовой доли лигнина в целлюлозе из-за усиления окислительной деструкции лигнина и полисахаридов. Полученные твердые остатки содержат 1,1–4,2% остаточного лигнина.

В некоторых образцах твердых остатков определено содержание α-целлюлозы согласно [3]. Установлено, что пероксидно – аммиачный способ делигнификации обеспечивает высокую сохранность гемицеллюлоз, следствием чего является сравнительно высокий выход технической целлюлозы и низкое содержание α-целлюлозы (70–85%).

Таблица 1. Влияние продолжительности делигнификации древесины сосны на выход и состав твердого остатка*

Продолжительность варки, ч	Выход твердого остатка, %	Содержание лигнина по Комарову, %	Степень превращения лигнина (α), %
0,5	81,5	17,2	34
1	74,5	12,5	52
1,5	71,3	10,3	61
2	69,5	8,4	68
2,5	67,3	6,3	76
3	64,5	4,2	84
4	60,7	2,9	89

* Температура – 90 ^{o}С; гидромодуль – 20; концентрация H_2O_2 – 3%; концентрация NH_3 – 10%.

Таблица 2. Влияние температуры процесса на выход и состав твердого остатка*

Температура варки, ^{o}С	Выход твердого остатка, %	Содержание лигнина по Комарову, %	Степень превращения лигнина (α), %
60	74,8	12,7	51
70	70,4	9,3	64
80	68,2	6,9	73
90	64,5	4,2	84
100	57,3	1,5	93

* Гидромодуль – 20, концентрация H_2O_2 – 3%; концентрация NH_3 – 10%, продолжительность – 3 ч.

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Ханты-Мансийского автономного округа – Югры 2008 г. (проект №4Г/08).

Изучено влияние концентрации аммиака в щелоке на выход и состав целлюлозной массы. Данные приведены в таблице 4.

Как показывают результаты проведенных экспериментов (табл. 5), увеличение концентрации аммиака приводит к снижению выхода твердого остатка и содержания лигнина в нем. Более высокий выход полуцеллюлозы (62,8–64,5%) по сравнению с другими способами кислородно-щелочной делигнификации и методом оксиаммонолиза (52–55%) свидетельствует о сохранении от деструкции в аммиачном растворе части гемицеллюлоз.

Изучено влияние гидромодуля на выход и состав твердого остатка. Данные представлены в таблице 5.

С увеличением гидромодуля от 20 до 40 происходит закономерное уменьшение выхода твердого остатка и содержания в нем лигнина (табл. 5), очевидно, за счет усиления окислительной деструкции и лучшего растворения продуктов деградации лигнина.

Количество сухих веществ в отработанном щелоке по отношению к исходной древесине оказалось меньше при варке с низким гидромодулем. Это объясняется более высокой скоростью окисления растворенных веществ древесины, которая пропорциональна их концентрации и концентрации пероксида водорода в варочном растворе. В результате при снижении гидромодуля наблюдается более глубокое окисление растворенных веществ.

Таблица 3. Влияние количества пероксида водорода на выход и состав твердого остатка*

Концентрация H_2O_2, %	Выход твердого остатка, %	Содержание лигнина по Комарову, %	Степень превращения лигнина (α), %
3	64,5	4,2	84
5	60,4	2,9	89
7	56,7	1,7	93
9	54,6	1,1	96

* Гидромодуль – 20; концентрация NH_3 – 10%; температура – 90 °С; продолжительность варки – 3 ч.

Таблица 4. Влияние концентрации аммиака на выход и состав твердого остатка*

Концентрация NH_3, %	Выход твердого остатка, %	Содержание лигнина по Комарову, %	Степень превращения лигнина (α), %
3	70,4	8,4	68
5	69,2	7,5	71
7	68,4	6,3	76
9	66,8	5,1	80
10	64,5	4,2	84
11	62,8	3,1	88

* гидромодуль – 20; концентрация H_2O_2 – 3%; температура – 90 °С, продолжительность – 3 ч.

Таблица 5. Влияние гидромодуля на выход и состав твердого остатка*

Гидромодуль	Выход твердого остатка, %	Содержание лигнина по Комарову, %	Степень превращения лигнина (α), %	Сухие вещества щелока, % от массы древесины
20	64,5	4,2	84	21,2
40	57,8	2,1	95	30,4

*Температура – 90 °С; продолжительность – 3 ч; концентрация H_2O_2 – 3%; концентрация NH_3 – 10%.

С увеличением продолжительности делигнификации древесины увеличивается выход водорастворимых лигнинов (3,8 и 10,6% от массы исходной древесины) и содержание в них общего азота. Низкий выход водорастворимых высокомолекулярных лигнинов свидетельствует о существенной деструкции лигнина древесины, очевидно, до низкомолекулярных растворимых продуктов.

Из щелоков пероксидно-аммиачной делигнификации древесины нами выделены высокомолекулярные лигнины с выходом до 10% от исходной древесины, содержащие 4,5 и 7,6% органически связанного азота.

Установлено, что полученные азотсодержащие щелока являются стимуляторами роста зернобобовых культур на 30–45% и могут быть рекомендованы в качестве органических удобрений прогуминовой природы. Их агрохимические испытания показали, что щелока могут быть успешно использованы в качестве азотсодержащих удобрений.

Таким образом, делигнификация древесины пероксидом водорода в водно-аммиачной среде позволяет получить техническую целлюлозу и азотсодержащие органические удобрения.

Список литературы

1. Никитин В.М. Теоретические основы делигнификации. М., 1981. 311с.
2. Патент РФ № 2233926. Способ делигнификации растительного сырья / М.В. Ефанов, А.И. Галочкин, Р.Ю. Аверин // Бюлл. изобр. 10.08. 2004. №22.
3. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1965. 411 с.

ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЛИГНИНА В ПРОЦЕССАХ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ

Д.А. Сухов, О.Ю.Деркачева

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095 (Россия) E-mail: dmitry_sukhov@mail.ru

Вопрос о структурных изменениях лигнина в процессах делигнификации продолжает оставаться достаточно актуальным. Для получения новой информации по этому вопросу был использован метод ИК-Фурье спектроскопии поглощения.

Как показывает практика [1–4], сложная полоса поглощения валентных колебаний С–С связей ароматического кольца лигнина, лежащая в спектральном диапазоне 1490–1530 $см^{-1}$, включает в себя компоненты с максимумами при 1502 и 1515 $см^{-1}$.

Предполагают, что полоса при 1502 $см^{-1}$ в основном связана с поглощением ароматических колец сирингильного типа, а полоса с максимумом при 1515 $см^{-1}$ – с поглощением ароматических колец гваяцильного типа. Математические методы обработки спектральной информации позволяют детализировать поведение этих полос в процессах делигнификации древесины березы.

В данной работе были проанализированы молекулярные спектры более 30 образцов полуфабрикатов, полученных в результате сульфатных варок древесины березы различной продолжительности. В таблице представлены значения интенсивностей полос поглощения остаточного лигнина при 1502 и 1515 $см^{-1}$ и их отношение в нормированных деконволюцированных спектрах поглощения исследованных лиственных волокон.

Видно, что интенсивности этих полос в спектре исходного образца древесины составляли около 1,20 и 0,35 отн.ед., т.е. их соотношение было порядка 3.3. По этим данным можно заключить, что содержание сирингильных структур в нативном лигнине березы превосходит более чем в три раза содержание гваяцильных структур.

В процессе варки при снижении содержания лигнина Класона в волокнах с 22 до 3% интенсивность полосы поглощения около 1502 $см^{-1}$ уменьшилась в 30 раз, а интенсивность высокочастотной полосы при 1515 $см^{-1}$ снизилась в 5 раз.

Можно отметить, что в образцах с содержанием лигнина менее 4% полоса при 1515 $см^{-1}$ становилась интенсивнее низкочастотной компоненты – около 1502 $см^{-1}$. То есть в остаточном лигнине березы концентрация гваяцильных структур превосходит концентрацию сирингильных структур.

Интенсивности полос поглощения лигнина около 1502 и 1515$см^{-1}$, характеризующих содержание сирингильных и гваяцильных структур и их соотношение в спектрах волокон разной степени делигнификации

Лигнин Класона, %	I_{1515} отн.ед.	I_{1502} отн.ед.	I_{1502}/ I_{1515}	Лигнин Класона, %	I_{1515} отн.ед.	I_{1502} отн.ед.	I_{1502}/ I_{1515}
23,00	0,46	1,60	3,5	5,40	0,19	0,20	1,1
22,00	0,48	1,54	3,2	4,99	0,18	0,19	1,1
20,95	0,35	1,20	3,3	4,94	0,17	0,17	1,0
19,20	0,45	1,11	2,5	4,19	0,14	0,11	0,8
16,38	0,43	1,03	2,4	3,50	0,10	0,07	0,7
13,10	0,37	0,69	1,9	3,40	0,11	0,07	0,6
7,05	0,24	0,34	1,4	3,15	0,10	0,05	0,5
6,45	0,23	0,28	1,2	2,95	0,12	0,06	0,5

Таким образом, неразрушающий спектральный метод показал, что при делигнификации соотношение сирингильных и гваяцильных структурных единиц в лигнине существенно изменяется, т.е. структура остаточного лигнина в небеленых лиственных волокнах зависит от степени делигнификации.

Результаты работы показали, что метод молекулярной спектроскопии способен выявлять особенности изменения химической структуры остаточного лигнина при делигнификации путем оценки относительного содержания в нем сирингильных и гваяцильных структурных единиц.

Список литературы

1. Derkacheva O., Sukhov D.A. The study of the structure changes of dissolved and residual lignins during different cooks by FTIR- spectroscopy method // Физикохимия лигнина: Мат. междунар. конф. Архангельск, 2005. С. 72–75.
2. Сухов Д.А., Деркачева О.Ю., Комарова Г.В. Структурные особенности остаточных лиственных лигнинов // // Физикохимия лигнина: Мат. междунар. конф. Архангельск, 2005. С. 255–257.
3. Сухов Д.А., Деркачева О.Ю., Федоров А.В. Стабильность спектральных моделей лигнина и углеводного комплекса в лигноцеллюлозных материалах // Физикохимия лигнина: Мат. междунар. конф. Архангельск, 2005. С. 177–180.
4. Афанасьев Н.И., Личутина Т.Ф., Гусакова М.А., Прокшин Г.Ф. и др. Оценка содержания и структурных изменений остаточного лигнина и смолы в лиственной сульфатной целлюлозе методом ИК-Фурье спектроскопии // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79, Вып. 10. С. 1706–1709.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЛИГНИНРАЗРУШАЮЩИХ ГРИБОВ НА БИОМАССУ ОСИНЫ

И.А. Казарцев, В.А. Соловьев, В.И. Рощин

Санкт–Петербургская государственная лесотехническая академия, Институтский пер, 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия) E-mail: kazartsev@inbox.ru

В настоящее время исследования уникальных особенностей лигнинразрушающих грибов формируют самостоятельные направления в научных разработках многих отраслей промышленности. Характер действия и высокоэффективный окислительный потенциал ферментов лигнинразрушающих грибов открывают различные пути реализации их особенностей в биохимической переработке древесного сырья:

- предварительная грибная обработка для последующей химической делигнификации с уменьшением затрат химикатов и повышением качества получаемых волокнистых полуфабрикатов;
- частичная делигнификация и модификация лигнина для снижения потребляемой энергии и улучшения качества термомеханической массы;
- биологическая отбелка целлюлозы;
- подготовка сырья для гидролизных производств;
- получение биологически активных веществ.

Вышеперечисленные способы не исчерпывают всего потенциала возможных направлений, где могут быть использованы свойства лигнинразрушающих грибов. Разнообразные сферы применения диктуют принципы и параметры отбора грибов. Так для нужд ЦБП идеальный гриб делигнификатор должен обладать высокой специфичностью к разложению лигнина и при этом не затрагивать целлюлозную составляющую древесины. Поэтому одной из главных задач является поиск высокоспециализированных видов и штаммов лигнинразрушающих грибов, обладающих необходимыми свойствами для конкретных целей.

На кафедре экологии, анатомии и физиологии растений совместно с кафедрой химии древесины, физической и коллоидной химии изучают особенности воздействия грибов делигнификаторов на древесину. Проведено исследование химических изменений, вызываемых в осиновой древесине (*Populus tremula*) грибами *Phanerochaete sanguinea* штамм *16-65* и *Ceriporiopsis subvermispora* штамм L-14807 SS-3. Исходные и обработанные грибами образцы древесины, подготовленные для анализа, подвергали гидролизу. Из содержащихся в древесине инвертированных углеводов синтезировали ацетоальдононитрильные производные, которые затем анализировали методом хроматомасс-спектрометрии. В процессе исследования фиксировали изменения в составе моносахаридов: арабинозы, ксилозы, маннозы, глюкозы, галактозы, рамнозы. Параллельно для каждой стадии биоделигнификации в исследуемых образцах определяли остаточный лигнин сернокислотным способом.

Кроме целлюлозы, вторым, наиболее вероятным источником глюкозы в древесине может являться глюкоманнан. В связи с тем, что содержание глюкоманнана в древесине лиственных пород сравнительно невысоко, для интерпретации результатов исследования можно соотнести общее содержание глюкозы и маннозы в контрольном образце с содержанием этих углеводов в образце после обработки грибами (табл. 1).

Таблица 1. Содержание углеводов и лигнина в образце древесины, % от а.с.с.

Показатели	Контроль	P. sanguinea	C. subvermispora
Потери массы	0,00	15,60	14,70
Арабиноза	0,89	0,58	0,60
Ксилоза	12,87	9,14	8,99
Манноза	5,24	4,72	4,24
Глюкоза	44,99	43,38	34,56
Галактоза	1,29	0,80	0,88
Рамноза	0,77	0,70	0,67
Лигнин	19,42	3,79	12,01

Таблица 2. Потери углеводных компонентов и лигнина древесины осины после обработки грибами делигнификаторами, % от а.с.с.

Показатели	*P. sanguinea*	*C. subvermispora*
Потери массы	15,6	14,7
Арабиноза	45,00	42,49
Ксилоза	40,06	40,42
Манноза	23,98	30,98
Глюкоза	18,62	34,48
Галактоза	47,66	41,81
Рамноза	23,27	25,78
Лигнин	83,54	39,90

Гриб *C. subvermispora*, исследуемый в Forest Products Laboratory (USA, Madison, FPL) и рекомендованный для использования в целлюлозно-бумажном производстве, не показал в эксперименте ожидаемых результатов. Концентрации моносахаридов арабинозы, ксилозы, маннозы, галактозы и рамнозы в обработанных культурами грибов образцах существенно не различались. По-видимому, исследуемые грибы имеют схожий характер разрушения гемицеллюлоз в осиновой древесине. По параметрам, характеризующим эффективность лигинразрушающего гриба, *C. subvermispora*, культивированного на осиновой древесине, существенно уступает *P. sanguinea*. При потере массы образца 15,6% (табл. 2) *P. sanguinea* удалил из древесины существенное количество лигнина, при этом потери глюкозы составили лишь половину от потерь глюкозы, вызванных *C. subvermispora.*

Эффективность применения *C. subvermispora* исследуется в FPL в основном на породах, имеющих коммерческое значение в США. Так как параметры химических превращений в древесине во многом определяются субстратом, исследованный в работе штамм этого гриба может оказаться не подходящим для предобработки древесных пород эндемиков нашей страны, чем и может объясняться его неудовлетворительное разрушение лигнина. Одновременно в работе показана способность *P. sanguinea* к преимущественному разложению лигнина при минимальных потерях глюкозы (целлюлозы), что оправдывает его дальнейшее изучение, и поиск путей применения его лигиниразрушающих свойств в различных технологиях.

ЛУБЯНОЕ СЫРЬЕ – ИСТОЧНИК ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А.Н. Прусов[1], С.М. Прусова[1], А.Е. Голубев[2], О.И. Иванова[1]

[1]Институт химии растворов РАН, Иваново (Россия) E-mail: anp@isc-ras.ru

[2]ФГУП «Государственное испытательно-контрактное предприятие «РИТМ», Москва (Россия)

Традиционно существует проблема использования короткого льняного волокна, которое не пригодно для переработки в текстильной промышленности. Вследствие этого оно реализуется по незначительным ценам в других отраслях промышленности или утилизируется.

Однако экономическая и экологическая ситуация, а также необходимость обеспечения России стратегически важными источниками сырья диктуют необходимость вовлечения в производство целлюлозы ранее не используемых сырьевых ресурсов и создания новых технологий для их переработки.

Использование короткого льняного волокна как альтернативы древесине и хлопку для производства целлюлозы наиболее целесообразно, поскольку в нем содержится до 85% целлюлозы.

В данной работе исследована возможность получения качественной целлюлозы из короткого льняного волокна №3 со следующими характеристиками: длина волокна – 35÷45 мм, влажность 9÷10%; содержание костры – 23÷25%.

Первой операцией процесса получения целлюлозы из льноволокна являлось его механическое разволокнение и очистка от костры. Для этой цели использовали различные комбинации из существующего промышленного оборудования (ТОМ-Л2, МРЛ-1, МЧМТ, РО и т.д.).

В результате декортикации короткого льноволокна содержание в нем костры составляло 1,5÷2%. Однако оборудование ударно-отражательного принципа действия имеет большую производительность, чем традиционно используемое (ТОМ-Л2, МРЛ-1, МЧМТ, РО и т.д.).

В процессе механических обработок нарушается монолитность и целостность срединных пластинок, состоящих из пектиновых веществ и лигнина и соединяющих друг с другом одиночные элементарные волоконца. Вследствие этого в срединных пластинках возникают многочисленные трещины, разломы, а волоконца льна утончаются и усредняются по толщине, но полного расщепления его до элементарных волоконец не происходит. Кроме этого, в ходе механических обработок из волокна удаляется значительное количество костры, пыли и грязи.

В результате механической обработки короткого льняного волокна №3 получали волокно с содержанием костры около 2% (рис. 1). В зависимости от места произрастания и зрелости льняное волокно отличалось по своему химическому составу (табл.).

Повышенное содержание лигнина в коротком льняном волокне (Омская и Тверская обл.) свидетельствует о поздних сроках его уборки. В «перестоявшем» льне произошло одревеснение срединных пластинок. Проведенные микроскопические исследования этого волокна показали наличие на волоконцах отложений остатков срединных пластинок в виде разнообразных «бляшек» с рваными и острыми краями, ткани коровой паренхимы и эпидермиса на пучках из элементарных волоконец, а также «вязкой» костры в виде длинных веточек.

Полученные результаты физико-химических исследований гетерогенных систем волокно–раствор позволили решить ряд технологических задач по получению льняной целлюлозы. Установлено, что большое значение имеет зрелость волокна, влияющая на химический состав льноволокна, состав варочных растворов, последовательность технологических операций. Наличие на волоконцах отложений остатков срединных пластинок и ткани коровой паренхимы и эпидермиса на пучках из элементарных волоконец, а также «вязкой» костры усложняет химический процесс обработки полимера.

В процессе экспериментальных исследований установлено, что повышение температуры варочных растворов выше 85–100 °С не способствует более интенсивному удалению органических веществ из льноволокна. При этом возрастает расход едкого натра, в основном, за счет процессов нейтрализации продуктов гидролиза.

Проведение химической обработки льняного сырья с реверсивной циркуляцией химических растворов позволило уменьшить время промывок, щелочных и щелочно-перекисных обработок. В зависимости от качества короткого льняного волокна суммарное время всех химических обработок, включая разогрев аппарата и промывки, не превышало 6–7 ч.

Введение специальных веществ в щелочной и щелочно-перекисный растворы, промывные воды, оптимальный температурно-временной режим обработки позволяют увеличить выход целлюлозы до 80%.

Следует отметить, что, несмотря на очень высокое содержание лигнина в исходном льняном сырье (4–8%), по сравнению с хлопковым, где содержатся лишь следы данного компонента, целевой продукт включает не более 0,4–1,0% лигнина. Достаточно мягкие условия обработки льняного сырья способствуют максимальному разрушению и удалению сопутствующих трудно удаляемых веществ и предотвращению потемнения целлюлозы вследствие ее окисления.

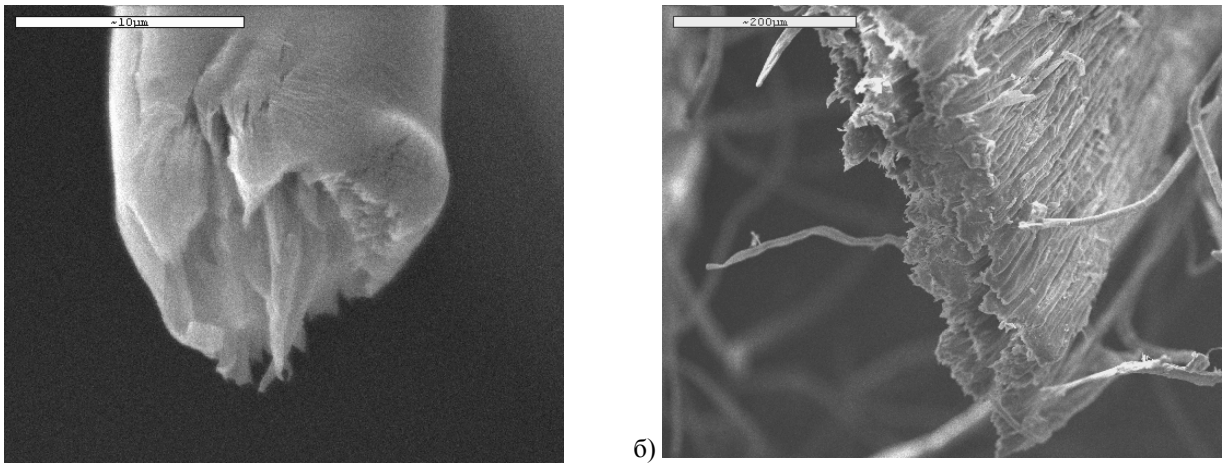
После отжима полученной целлюлозы необходимо проводить ее рыхление, так как разрыхленное волокно легче высыхает и не образует жгутиков. Сушку льняной целлюлозы проводят при температуре не выше 85 °С.

При получении целлюлозы изо льна предусмотрена возможность осуществления постадийного экспресс-контроля параметров процесса, что обеспечивает высокое качество целевого продукта.

В результате проделанной работы разработан способ получения целлюлозы из льняного сырья, включающий следующие основные стадии: механическое разволокнение и очистку от костры, химическую обработку волокна в аппарате с реверсивной циркуляцией растворов, отжим, рыхление во влажном виде, сушку, рыхление. В отличие от известных способов получения целлюлозы из хлопка и древесины в разработанном способе не используются вредные серо- и хлорсодержащие вещества.

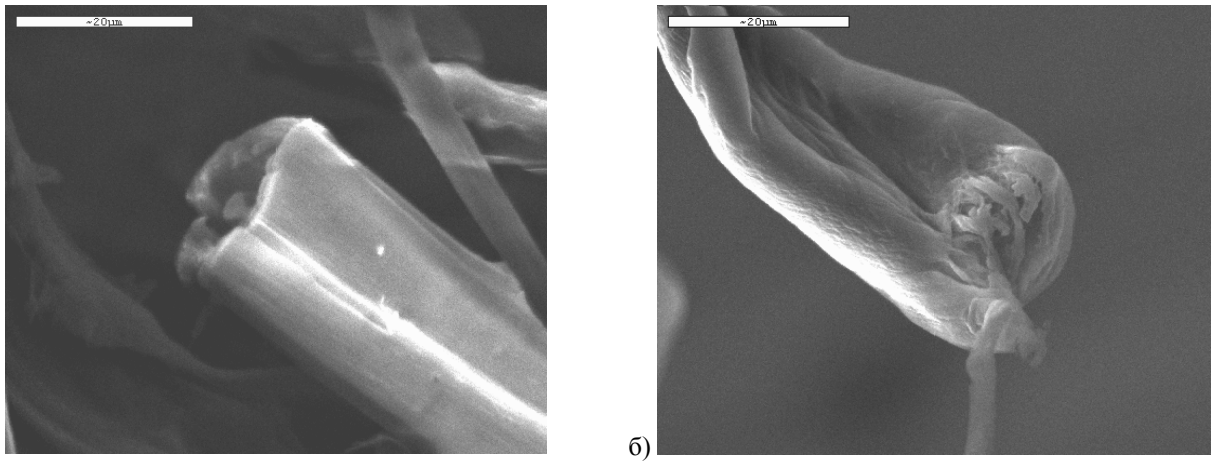
Химический состав короткого льняного волокна в % от массы

Место произрастания	Содержание α-целлюлозы	Содержание гемицеллюлоз	Содержание лигнина	Содержание воскообразных веществ
Омская область	78,7	7,9	8,1	6,9
Белоруссия	83,2	8,5	4,7	4,9
Тверская область	79,2	7,6	9,5	5,3



а) б)

Рис. 1. Электронные фотографии (микроскоп JSM-5300LV фирмы «Jeol»): а) исходное льняное волокно; б) костра льняного волокна



а) б)

Рис. 2. Электронные микрофотографии льняной (а) и хлопковой (б) целлюлозы

Технические и технологические решения, заложенные в новую гибкую технологию, позволяют изготовить из короткого льняного волокна льняную целлюлозу с массовым содержанием, %: α-целлюлозы – 93÷96; гемицеллюлоз – 4,2÷2,2; массовое содержание золы, % – 0,1÷0,2; массовое содержание лигнина, % – 0,4÷0,6; степень полимеризации от 800÷4000.

Приведенная на рисунке 2а электронная микрофотография среза льняной целлюлозы свидетельствует о том, что очищенные от примесей волокна льняной целлюлозы представляют собой округлую толстостенную клетку с небольшим каналом и имеют гладкую, блестящую поверхность, в отличие от волокон хлопковой целлюлозы (рис. 2б).

Возможность получения качественной целлюлозы из короткого льноволокна по разработанному способу успешно проверена при производстве опытной партии льняной целлюлозы на Яковлевском льнокомбинате. Получено положительное решение о выдаче патента на способ получения льняной целлюлозы. Наработаны опытные образцы нитроцеллюлозы со степенью замещения 13,2% по азоту и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (степень полимеризации от 1000 до 2500, степень замещения 0,8–1,2).

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА МИСКАНТУСА

В.В. Будаева, Г.В. Сакович

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия) E-mail: ipcet@mail.ru, budaeva@ipcet.ru

Мискантус (*Miscanthus*), род многолетних травянистых растений семейства злаков. Около 25 видов, распространенных от тропической и Южной Африки до Восточной и Юго-Восточной Азии. В бывшем СССР три вида: мискантус сахароцветковый (*Miscanthus sacchariflorus*), мискантус краснеющий (*Miscanthus purpurascens*), мискантус китайский (*Miscanthus sinensis*). В последние годы биомасса мискантуса в связи с ее хорошей урожайностью (сухой тростник 10–30 т/га в год), засухоустойчивостью и зимостойкостью активно рассматривается как сырьевой источник целлюлозы. Результаты определения химического состава зарубежных видов мискантуса подтверждают содержание целлюлозы в пределах 40–44% и лигнина 18–23%.

Самыми перспективными из химических методов переработки мискантуса за рубежом названы щелочная делигнификация, использование органических катализаторов и обработка органическими растворителями и разбавленными водными кислотами (органосолв-процессы) [1]. Предприняты попытки химической модификации целлюлозы мискантуса [2]. Достигнуты определенные успехи в изучении продуктов ферментации биомассы мискантуса после обработки аммиаком [3].

Цель работы –исследование условий химической переработки биомассы авторской формы ИЦиГ СО РАН мискантуса китайского.

Экспериментальная часть

Мискантус китайский урожая 2008 г. выращен на плантации Института цитологии и генетики СО РАН и предоставлен в ИПХЭТ СО РАН.

Мискантус был измельчен на электрической соломорезке.

Химическая переработка мискантуса проведена несколькими способами. Один из них включает в себя предварительную обработку 0,7%-ным раствором соляной кислоты, затем делигнификацию 3%-ным раствором гидроокиси натрия (ЩД) при атмосферном давлении и отбелку перекисью водорода в щелочной среде. Другой способ предполагает обработку 3%-ным раствором азотной кислоты. Третий способ заключается в последовательном проведении щелочной делигнификации и обработки 3%-ным раствором азотной кислоты.

Кроме того, проведены щелочная делигнификация сырья в автоклаве 4%-ным раствором гидроокиси натрия при температуре 140 °С (ЩД – 140 °С) и гидротропная делигнификация 30%-ным раствором бензоата натрия при температуре 160 °С (ГД – 160 °С).

Анализ полученных волокнистых продуктов и целлюлозы проводили по методикам [4].

ИК-спектры целлюлозы и лигнина снимали на ИК-Фурье спектрометре «Инфралюм ФТ-801». Дифференциально сканирующую калориметрию (ДСК) целлюлозы проводили на термоанализаторе Shimadzu-DSC60 в атмосфере воздуха до температуры 700 °С. Образцы продуктов химической обработки мискантуса исследованы на растровом электронном микроскопе JSM-840 фирмы «Jeol» с рентгеновским микроанализатором Link–860 серии II. Удельная поверхность и пористость структуры беленой целлюлозы определены на приборе «Micromeritics» ASAP 2000.

Обсуждение результатов

Сырье авторской формы ИЦиГ мискантуса представляет собой полноценное растение без корня (срезано с помощью серпа на 30 см от почвы), а именно: стебель – соломину – внизу коленчатый, с частично заполненной сердцеви-

ной, длиной 160 см и толщиной не более 0,4 см; узкие плоские листья, хорошо выраженные и твердые междоузлия, соцветие – метелку длиной до 20 см, мелкие черные семена. Масса одного растения в среднем составляет 10 г при влажности 35% (сентябрь 2008 г). В процессе естественной сушки метелки становятся пушистыми, при этом семена легко отделяются и высыпаются, листья становятся хрупкими, соломина приобретает прочность.

Основные характеристики биомассы: влажность 7–9%, зольность (на а.с.с.) 5,0%, массовая доля кислотонерастворимого лигнина (на а.с.с.) 19,4 %. Результаты фракционирования измельченного мискантуса приведены в таблице 1.

Наличие фракции размером 1–4 мм в количестве 70% и отсутствие мелочи (пыли) предполагают благоприятные условия для химической переработки сырья.

Массовая доля веществ, растворимых в 0,7%-ной соляной кислоте при кипячении, в свежем сырье в пересчете на абс. сухое вещество составляет 18,5%. Гидролизат представляет собой жидкость с красноватым оттенком и приятным запахом. В составе гидролизата из свежего сырья – растворимая зола, редуцирующие сахара, фенольные соединения, пектиновые вещества, гемицеллюлозы.

Химическую обработку мискантуса проводили в оптимальных условиях переработки соломы и шелухи злаков [5, 6]. Выход и характеристики целлюлозосодержащих продуктов переработки мискантуса приведены в таблице 2.

Результаты, представленные в таблице, позволяют сделать вывод, что использование 3%-ного раствора гидроокиси натрия в качестве делигнифицирующего агента при атмосферном давлении позволяет получить волокнистый продукт с выходом 40% и удовлетворительными качественными характеристиками, а именно: с зольностью 2,4% и остаточным лигнином 8,7%. Продукт после делигнификации в автоклаве характеризуется большей зольностью 5,1%, но остаточный лигнин в нем в два раза меньше 4,1%. Обработка азотной кислотой сырья приводит к лигноцеллюлозному материалу с выходом 69,0%, при этом остаточный лигнин составляет 19,0%. Следует обратить внимание, что только последовательная ЩД при атмосферном давлении и обработка азотной кислотой позволяют получить волокнистый продукт с самым низким значением зольности 0,4% и удовлетворительным остаточным лигнином 6,6%.

Время полного растворения продукта переработки мискантуса в 72%-ной серной кислоте косвенно характеризует способность образца к химическому гидролизу. Самым реакционноспособным из представленных в таблице 2 продуктов является именно продукт, полученный последовательной ЩД при атмосферном давлении и обработкой азотной кислотой.

С целью получения беленой целлюлозы с наименьшим остаточным лигнином была проведена отбелка волокнистого продукта (ЩД – 140 °С) без сушки и последующая затем обработка спиртом. Исключение операции сушки между стадиями (ЩД – 140 °С) и отбелки позволило значительно улучшить характеристики беленой целлюлозы, в частности, снизить зольность с 5,2 до 4,7% и остаточный лигнин с 4,0 до 1,9% (табл. 2 и 3).

Таблица 1. Фракционный состав измельченного мискантуса

№ сита, мм	12	8	4	2,5	2	1	0,63	поддон	потери
Относительная массовая доля, %	13,36	9,04	46,84	3,96	7,86	12,16	2,50	2,54	1,74

Таблица 2. Выход и характеристики целлюлозосодержащих продуктов Мискантуса

Наименование образца (способ получения)	Выход, % на а.с.с.	Влажность, %	Зола, %	Лигнин, % на а.с.с.	Время, мин*
Волокнистый продукт (после предгидролиза и ЩД при атм. давлении)	40,0	5,0	2,4	8,7	130
Волокнистый продукт (после ЩД – 140 °С в автоклаве)	40,0	5,6	5,1	4,1	20
Беленая целлюлоза (после ЩД – 140 °С в автоклаве и отбелки)	42,0	3,8	5,2	4,0	30
Лигноцеллюлозный материал (после обработки азотной кислотой в одну стадию)	69,0	5,0	4,8	19,0	110
Волокнистый продукт (после ЩД при атм. давлении и обработке азотной кислотой в две стадии)	34,3	5,0	0,4	6,6	10

*Время полного растворения 1 г образца в 90 мл 72%-ной серной кислоты при температуре 23 °С в условиях определения массовой доли кислотонерастворимого лигнина.

Таблица 3. Выход и характеристика беленой целлюлозы мискантуса (ЩД – 140 °С)

Наименование образца (способ получения)	Выход, % на а.с.с.	Влажность, %	Зола, %	Лигнин, % на а.с.с.	Удельная поверхность, $м^2/г$
Беленая целлюлоза (ЩД – 140 °С без сушки и отбелка	41,4	3,3	4,7	1,9	1,8
Беленая целлюлоза (ЩД – 140 °С без сушки и отбелка + обработка спиртом	41,4	3,1	4,4	1,3	8,0

Введение операции обработки спиртом дополнительно снизило зольность до 4,4% и остаточный лигнин до 1,3%. Результаты исследования образцов целлюлозы до и после обработки спиртом методами ДСК и ЭСМ [7, 8] подтвердили факты увеличения доли волокон с температурой разложения 333–360 °С и удаления аморфного вещества, состоящего из двух компонентов с температурами разложения 417–511 и 520–600 °С. ИК-спектр целлюлозы из мискантуса по основным характеристическим частотам соответствует стандартам целлюлозы [9]. Анализ пористости структуры выявил увеличение в 4 раза удельной поверхности образцов (с 1,8 до 8,0 $м^2/г$) и объема пор (с 0,005 до 0,02 $см^3/г$).

В качестве альтернативной щелочной делигнификации была проведена гидротропная варка в автоклаве и затем отбелка с дополнительным введением операции «кисловки». В результате получена целлюлоза с меньшей зольностью 1,6%, но остаточный лигнин больше, чем в способе с щелочной делигнификацией (табл. 4).

Таблица 4. Выход и характеристика беленой целлюлозы мискантуса (ГД – 160 °С)

Наименование образца (способ получения)	Выход, % на а.с.с.	Влажность, %	Зола, %	Лигнин, % на а.с.с.
Беленая целлюлоза (ГД – 160 °С, отбелка, кисловка)	–	4,1	1,8	5,5
Беленая целлюлоза (ГД – 160 °С, отбелка, кисловка, обработка спиртом)	37,4	4,0	1,6	4,7

Лигнин мискантуса – целевой продукт щелочной делигнификации мискантуса, выделенный после нейтрализации щелока концентрированной соляной кислотой с выходом 6,9%. ИК-спектр переосажденного лигнина имеет общие характеристические частоты со спектрами лигнинов соломы и шелухи злаков. Следует обратить внимание на более низкий выход лигнина в сравнении с выделением лигнина из соломы и шелухи злаков (9–13 %) [10, 11]. Полагаем, что лигнин мискантуса более водорастворим (является более низкомолекулярным полимером), поэтому при выделении и промывки осадка большая часть лигнина остается в растворе.

Выводы

Впервые исследованы условия получения продуктов химической переработки авторской формы ИЦиГ СО РАН мискантуса китайского. Определены некоторые технологические характеристики нового вида недревесного целлюлозосодержащего сырья. Исследованы физико-химические свойства целлюлозы и лигнина нового вида мискантуса китайского.

Список литературы

1. Miscanthus: For Energy and Fibre. By Michael B. Jones, Mary Walsh. Contributor Michael B. Jones, Mary Walsh. Published by Earthscan, 2001. 192 p.
2. Daiyong Ye, Daniel Montané, Xavier Farriol Preparation and characterisation of methylcelluloses from Miscanthus sinensis // Carbohydrate Polymers. 2005. V. 62. P. 258–266.
3. Masahiro Kurakake Pretreatment with Ammonia Water for Enzymatic Hydrolysis of Curn Husk, Bagasse, and Switchgrass // Applied Biochemistry and Biotechnology. 2001. V. 90. P. 251–259.
4. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
5. Сакович Г.В., Ильясов С.Г., Василишин М.С., Будаева В.В., Егоров В.Ю. Результаты комплексной переработки биомассы // Ползуновский вестник. 2008. №3. С. 259–266.
6. Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В. Изучение условий получения целлюлозы из недревесного растительного сырья // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Мат. IV Всерос. конф. Барнаул, 2009.
7. Усманов Х.У., Разиков Л.Х. Световая и электронная микроскопия структурных превращений хлопка. Ташкент, 1974. 300 с.
8. Алешина Л.А., Глазкова В.С. и др. Современные представления о строении целлюлоз (обзор) // Химия растительного сырья. 2001. №1. С. 5–36.
9. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура целлюлозы. Минск, 1972. 254 с.
10. Золотухин В.Н., Василишин М.С., Будаева В.В. Совершенствование технологии выделения лигнина из соломы злаковых культур // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Мат. III Всерос. конф. Барнаул, 2007. Кн. 3. С. 42–46.
11. Золотухин В.Н., Будаева В.В., Бычин Н.В. Продукты химической переработки шелухи овса // Химия XXI век: новые технологии, новые продукты: Докл. X Междунар. науч.-практ. конф. Кемерово, 2007. С. 47–49.

СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВАРКОЙ ДРЕВЕСИНЫ ЕЛИ В СИСТЕМЕ ПЕРОКСИД ВОДОРОДА – УКСУСНАЯ КИСЛОТА – ВОДА

Г.А. Пазухина, Ю.В. Шабанов

Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия) E-mail: gamide@yandex.ru

В последнее время достаточно большое внимание уделяется вопросу делигнификации древесины пероксидом водорода в водных растворах уксусной кислоты. Повышенный интерес к этим методам не случаен, так как производство как уксусной кислоты, так и пероксида водорода в больших масштабах широко освоено промышленностью, а стоимость этих веществ на международном рынке постоянно снижается. В то же время технология получения целлюлозы обладает высокой экологической надежностью, а качество целлюлозы отвечает большинству требований при производстве различных видов бумаги.

Однако в основной массе опубликованных в этом направлении работ и патентов, как правило, в качестве катализаторов используют минеральные вещества (неорганические кислоты, диоксид титана и др.), что существенно затруднит регенерацию или использование отработанного варочного раствора. Кроме того, большинство предлагаемых способов являются ступенчатыми и высокотемпературными, что потребует дополнительных капитальных вложений.

В СПбГЛТА разработан способ варки древесины в системе пероксид водорода – уксусная кислота – вода, который включает предварительную низкотемпературную пропитку древесины щепы смесью концентрированной уксусной кислоты и пероксида водорода, отбор пропиточной жидкости с понижением жидкостного модуля, и варку при температуре ниже 100 °С, т.е. без избыточного давления.

Цель данного исследования – изучение физико-механических свойств целлюлозы, полученной низкотемпературной варкой древесины ели в системе пероксид водорода – уксусная кислота – вода.

Для исследования была использована здоровая спелая древесина ели (*Pisea excelsa*), заготовленная в Ленинградской области. Компонентный состав этой древесины был следующим (%): целлюлоза Кюршнера-Хоффера – 49,5; лигнин – 26,9; пентозаны – 9,4; вещества, растворимые в этиловом спирте – 2,1; вещества, растворимые в горячей воде – 1,9; зола – 0,15. Для варки брали щепу длиной 25–30 мм и толщиной 0,2–0,4 мм.

В результате по разработанному режиму варки была получена целлюлоза с выходом 54% и содержанием лигнина в виде следов. Целлюлоза имела высокую (91%) и устойчивую белизну (Рс = 1,0).

Физико-механические свойства целлюлозы определяли после размола на мельнице ЦРА по ГОСТ 14.363-89 до необходимой степени помола. Отливки бумаги изготавливали на аппарате Рапид-Кеттен массой 75 г/м^2. Степень помола у исходной целлюлозы (без размола) оказалась равной 16^0 ШР. Результаты испытаний представлены на рисунках 1 и 2.

Как видно из рисунка 1, исследуемая целлюлоза до 35° ШР размалывается за 10 мин., после чего процесс размола резко ускоряется и за 7 мин. была достигнута степень помола 91° ШР. Это свидетельствует о том, что для достижения глубокой степени помола потребуется низкий расход энергии. Как показано на рисунке 2, с самого начала размола целлюлоза быстро наращивает разрывную длину (кривая 1), достигая максимума в 9,5 км при степени помола 60° ШР, и сопротивление излому (кривая 2) с максимумом 1500 ч. д. п. при степени помола 50° ШР. По достижении максимума оба показателя начинают понижаться. Однако при степени помола 90° ШР сохраняют высокие значения.

Сопротивление продавливанию (кривая 3) непрерывно и почти прямолинейно возрастает с увеличением степени помола, тогда как сопротивление раздиранию (кривая 4) имеет прямо пропорциональную противоположную тенденцию. Одновременно с увеличением степени помола постоянно возрастает плотность бумажного листа (кривая 5). При этом воздухопроницаемость (кривая 6) быстро снижается до степени помола 60° ШР, после чего этот показатель уменьшается значительно медленнее. Однако при степени помола 90° ШР воздухопроницаемость достигает очень низкой величины – 5 см^3/мин.

Анализируя полученные результаты исследования, можно заключить, что низкотемпературная делигнификация древесины ели в системе пероксид водорода – уксусная кислота – вода обеспечивает получение беззольной целлюлозы с высокой устойчивой белизной, не требующей дальнейшей отбелки, с повышенным выходом, легко поддающейся размолу до глубоких степеней помола, с быстрым развитием до максимальных значений таких показателей механической прочности, как разрывная длина, сопротивление излому и продавливанию. При высокой степени помола целлюлоза образует полупрозрачный плотный лист с низкой воздухопроницаемостью.

Отсутствие минеральных веществ в технологическом процессе, низкая температура варки, позволяющая использовать варочное оборудование, работающее без избыточного давления, исключение процесса многоступенчатой отбелки при получении целлюлозы высокой и устойчивой белизны, а также газо-пылевых и других выбросов вредных веществ в окружающую среду свидетельствуют о перспективности данного способа получения целлюлозы.

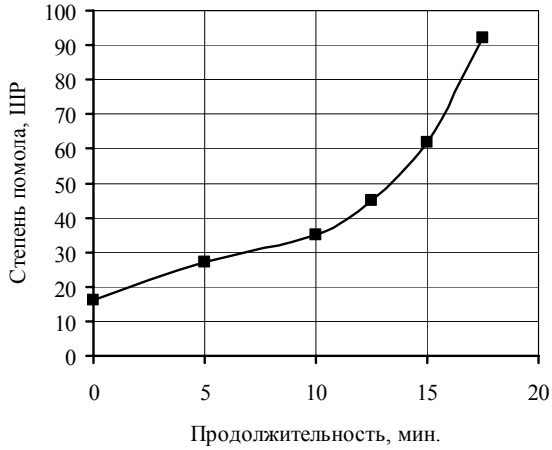


Рис. 1. Влияние продолжительности размола на степень помола целлюлозы

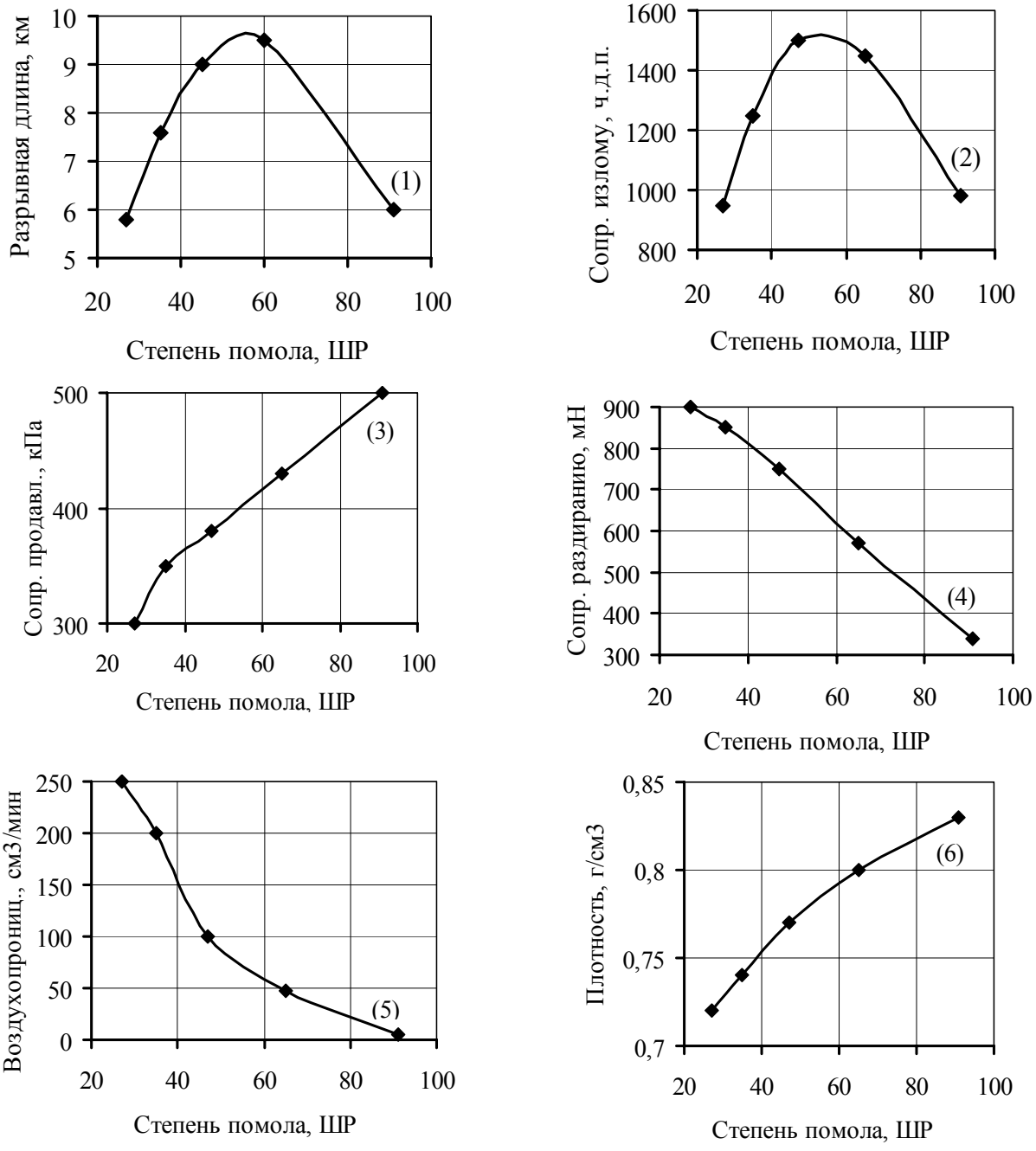


Рис. 2. Изменение разрывной длины (1), сопротивления излому (2), продавливанию (3), раздиранию (4), а также воздухопроницаемости (5) и плотности бумажного листа (6) в зависимости от степени помола целлюлозы

О ВОЗДЕЙСТВИИ ГИДРАЗИНА И АНТРАХИНОНА НА ДРЕВЕСИНУ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКЕ ГИДРОКСИДОМ КАЛИЯ

К.С. Давляшин, Г.А. Пазухина

(Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия, Институтский пер, 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия) E-mail: Gay_Lussac@mail.ru

Механизму воздействия антрахинона и восстановителей, в том числе гидразина, на процесс натронной и сульфатной варки древесины посвящено достаточно большое количество научных исследований, в результате которых установлено, что введение данных веществ ускоряет делигнификацию, уменьшает расход щелочи на варку, повышает выход, получаемой целлюлозы. Для достижения примерно одинаковых эффектов антрахинон используют в чрезвычайно малых количествах (0,05…1,00% к массе абс. сухой древесины), тогда как расход гидразина оказывается значительно больше (до 10% к массе абс. сухой древесины). Объясняется это интенсивным разложением гидразина на N_2 и H_2 в условиях обычной сульфатной и натронной варки по достижении температуры 110–120 °С.

Одним из возможных путей уменьшения расхода гидразина на варку является обработка древесины щелочным раствором, содержащим гидразин, при пониженной температуре. Существует ряд возможных решений для снижения конечной температуры щелочной варки. В частности, еще в 1937 г. Ларок и Маас [1] установили, что при варке щепы черной ели константа скорости делигнификации в растворе гидроксида калия в 1,13 раза выше, чем в растворе гидроксида натрия. Позднее Ю.Н. Непенин и Л.Н. Выборнова [2] подтвердили эти результаты при натронной варке щепы древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.)

Ю.Н. Непениным, Г.А. Пазухиной и Т.Н. Прошкиной [3] была разработана модификация сульфатной варки целлюлозы из древесины сосны с предварительной пропиткой щепы белым сульфатным щелоком высокой концентрации с последующей варкой пропитанной щепы с водой. Такая модификация позволила в 1,5…3 раза сократить продолжительность варки без ущерба для качества целлюлозы, уменьшить расход щелочи на варку на 1,5…3% в ед. Na_2O от массы абс. сухой древесины и повысить выход целлюлозы примерно на 1,5%.

В данном исследовании обработке подвергали спелую древесину сосны обыкновенной с содержанием по массе 55% ядровой и 45% заболонной древесины в виде опилок размером 0,2…0,4 мм. В качестве щелочного раствора использовали водный раствор гидроксида калия с концентрацией 120 г/л, в который в одной серии варок вводили гидразин в количестве от 0 до 30% от массы абс. сухой древесины, а в другой серии - к этим же расходам гидразина добавляли антрахинон в количестве 0,1% от массы абс. сухой древесины. Обработку проводили при температуре 95 °С.

В результате выполненных исследований было установлено, что введение гидрозина в количестве 5% к массе абс. сухой древесины заметно ускоряет делигнификацию и растворение древесины в целом (выход древесного остатка понижается на 6% по сравнению с обработкой только раствором гидроксида калия). Увеличение количества добавляемого гидразина 10% не способствовало углублению делигнификации, но дополнительно стабилизировало углеводы с одновременным уменьшением расхода гидроксида калия на реакции с древесиной. Более высокие расходы гидразина оказывают слабое положительное влияние на выход древесного остатка и расход гидроксида калия.

Введение только антрахинона в раствор гидроксида калия в количестве 0,1% к массе абс. сухой древесины практически не оказывает какого-либо существенного воздействия на процесс делигнификации и выход древесного остатка, как можно предположить, вследствие его низкой растворимости в исследованных условиях.

При совместном воздействии гидразина и антрахинона и невысоком расходе гидразина (5% к массе абс. сухой древесины) отмечается значительное увеличение выхода древесного остатка (на 3%) за счет стабилизации углеводных компонентов с одновременным снижением расхода гидроксида калия на реакции с древесиной, т.е. имеет место синергетический эффект. По мере дальнейшего повышения расхода гидразина введение антрахинона не влияет на выход древесного остатка и степень его делигнификации, но дополнительно снижает расход гидроксида калия на химические реакции с древесиной и тем в большей мере, чем выше расход гидразина.

Список использованной литературы

1. Larocque G.L. The influence of penetration in the alkaline delignification of wood // Canadian Journal of Research. 1937. V. 15. Sect. B. №3. P. 89–97.
2. Непенин Ю.Н., Выборнова Л.Н. Калиево-сульфатная целлюлоза // Журнал прикладной химии. 1959. Т. 32, вып. 6. С. 1332–1340.
3. Непенин Ю.Н., Пазухина Г.А., Прошкина Т.Н. Возможность интенсификации сульфатной варки путем предварительной пропитки белым щелоком // Intern. Journal Cellulose chemistry and technology. 1978. V. 12, №4. P. 483–491.

ВЫХОД ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ СЫРЬЯ ПРИ ВЗРЫВНОМ АВТОГИДРОЛИЗЕ

Е.В. Веприкова, М.Л. Щипко, Е.Н. Чунарев

Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: shchipko@krsk.info

В настоящее время возобновился интерес к процессу взрывного автогидролиза в связи с перспективой его применения в схемах производства из древесины химических реагентов, биотоплив и прессованных материалов [1–4]. Он основан на кратковременной обработке древесины перегретым водяным паром под давлением с последующим резким сбросом давления до атмосферного. При этом происходят сложные химические превращения, сопровождающиеся деструкцией основных компонентов древесины, и физико-механические изменения, обусловленные разрушением морфологической структуры древесины. Влияние температуры, времени, давления на этот процесс исследовано достаточно полно. В отличие от этого влияние размера частиц исходного сырья изучено не достаточно.

Поэтому цель данной работы состояла в исследовании влияния размера частиц древесины осины на содержание основных компонентов в твердом продукте взрывного автогидролиза.

Процесс взрывного автогидролиза (ВАГ) проводили в следующих условиях: температура 220±10 °С, продолжительность обработки 60 с, давление от 1,0 до 2,0 МПа. В исходной древесине и твердых продуктах определяли содержание следующих компонентов: ЛГП – легкогидролизуемых полисахаридов, ТГП – трудногидролизуемых полисахаридов, ЭКВ – экстрактивных веществ (экстракция проводилась спирто-толуольной смесью 1 : 2), лигнина по Комарову [5]. Характеристики обрабатываемой осины приведены в таблице.

Глубину термохимических превращений в зависимости от размера частиц обрабатываемой осины характеризовали по изменению содержания в твердых продуктах перечисленных компонентов. Предполагается, что эти компоненты отвечают за прочностные свойства прессованных материалов. В предварительных экспериментах было установлено, что удаление водорастворимых компонентов из продукта ВАГ не приводит к ухудшению прочностных свойств прессованного материала. В этом случае устраняется эффект пригорания в пресс-форме, поэтому содержание водорастворимых веществ не оценивали.

Данные на рисунке 1 показывают наличие четкой связи между размером частиц обрабатываемого материала и содержанием компонентов в твердом остатке ВАГ.

Например, большим содержанием ТГП характеризуются твердые продукты обработки осины фракций 0,5–1,0 и 0,25–0,5 мм. Максимальное содержание ЛГП в твердом продукте отмечено для фракции исходной осины 0,25–0,5 мм. С уменьшением размера частиц обрабатываемого сырья наблюдается монотонное снижение содержания кислотонерастворимого лигнина в твердых продуктах ВАГ. Существенное увеличение содержания ЭКВ в этом случае наблюдается только при отработке мелкой фракции осины – 0–0,25 мм. По содержанию ЛГП и ТГП твердые продукты переработки фракций 1,0–3,0 и 0–0,25 мм практически не отличаются.

При повышении давления взрывного автогидролиза до 2,0 МПа содержание ЛГП в твердых остатках от размера частиц исходного материала практически не зависит (рис. 2).

Свойства исходной древесины осины

Фракция, мм	Влажность, %	Зола, %	ЛГП,%	ТГП, %	ЭКВ, %	Лигнин. %
1,0–3,0	7,3	0,7	7,51	36,92	2,71	26,58
0,5–1,0	7,2	0,6	7,83	36,63	2,82	26,67
0,25–0,5	6,7	0,5	7,54	37,39	2,78	25,79
0–0,25	6,9	0,7	7,62	36,87	2,83	26,12

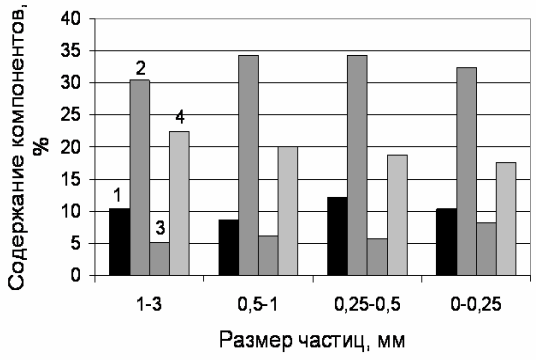


Рис. 1. Содержание компонентов твердого остатка ВАГ в зависимости от размера частиц обрабатываемой осины (давление 1,0 МПа): 1 – ЛГП; 2 – ТГП; 3 – ЭКВ; 4 – лигнин

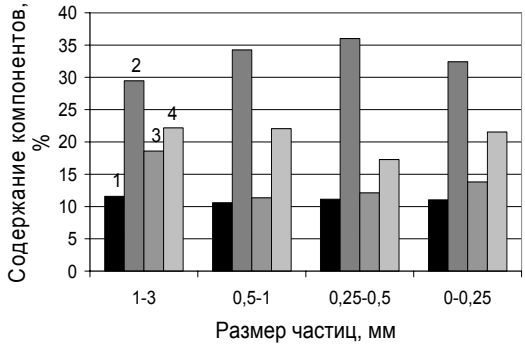


Рис. 2. Содержание компонентов твердого остатка ВАГ в зависимости от размера частиц обрабатываемой осины (давление 2,0 МПа): 1 – ЛГП; 2 – ТГП; 3 – ЭКВ; 4 – лигнин

Зависимость содержания ТГП от размера обрабатываемого сырья имеет четкий характер с максимальным содержанием данного компонента для твердого продукта обработки фракции 0,25–0,5 мм. Как видно из сравнения рисунков 1 и 2 повышение давления ВАГ от 1 до 2 МПа сопровождается изменением характера зависимостей содержания ЭКВ и лигнина в твердом продукте от размера обрабатываемых фракций. Следует отметить, что при увеличении давления в указанном интервале наблюдается значительное повышение содержания ЭКВ в твердых остатках для всех исследованных фракций осины. Существенного изменения содержания остальных компонентов при этом не происходит.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

– существует выраженная зависимость между содержанием проанализированных компонентов в твердом остатке ВАГ от размера исходного сырья. Особенно это характерно для ТГП, ЭКВ и лигнина;

– установлено, что характер исследованных зависимостей для ЛГП, ЭКВ и лигнина изменяется при увеличении давления. Характер зависимости содержания ТГП от размера частиц исходной осины сохраняется в целом, максимум содержания компонента сдвигается в сторону фракции 0,25–0,5 мм.

Полученные результаты позволяют целенаправленно регулировать содержание компонентов в твердом остатке взрывного автогидролиза за счет рационального выбора размера обрабатываемого материала.

Список литературы

1. Базарнова Н.Г., Галочкин А.И., Глебов П.Ю. Прессованные материалы из гидротермически обработанной древесины и ангидридов дикарбованных кислот // Химия растительного сырья. 1997. №2. С. 15–22.
2. Трофимов А.Н., Белоусов А.М. Моделирование процесса повышения энергетической кормовой ценности целлюлозосодержащего сырья методом «автогидролиз–взрыв» в опытно-промышленных условиях // Химия растительного сырья. 2003. №4. С. 65–68.
3. Левданский В.А. Получение кверцетина в процессе обработки древесины лиственницы в условиях взрывного гидролиза в присутсвии бисульфита магния // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Сб. тр. III Всерос. конф. Барнаул, 2007. Кн. 2. С. 62–66.
4. Ершов Д.В., Идельсон Е.В., Рудковский А.В. и др. Получение прессованных материалов из древесины осины с использованием взрывного автогидролиза // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Сб. тр. III Всерос. конф. Барнаул, 2007. Кн. 2. С. 52–56.
5. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.

МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА. ОТ ОТКРЫТИЯ ДО НОВЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Н.Е. Котельникова

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой пр., 31, Санкт-Петербург, 199004 (Россия) E-mail:Nkotel@mail.ru

Тонкая структура целлюлозы является предметом дискуссий до настоящего времени. Между тем именно она определяет такие важные для теории и практики свойства природной целлюлозы, как ее реакционная способность, взаимодействие с водой и т.п. Основной структурный элемент природной целлюлозы – ее наиболее упорядоченная часть, которая составляет так называемую микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ). МКЦ получают путем гидролиза природной целлюлозы до так называемой «предельной» степени полимеризации (СП). При этом удаляют аморфную часть и получают порошкообразный остаток с 85–90%-ным выходом, который является наиболее упорядоченной частью целлюлозы, имеющей структуру кристаллического полимера. В воде, а также в низших алифатических спиртах этот остаток способен под влиянием механических или ультразвуковых воздействий диспергироваться с образованием гелеобразной суспензии микрочастиц, сохраняющих свое высококристаллическое строение. Эти свойства объясняют возникновение термина «микрокристаллическая целлюлоза», который впервые ввел в употребление О. Баттиста в 1960-х гг. [1]. С этого же времени начались систематические фундаментальные исследования получения и свойств МКЦ в Институте высокомолекулярных соединений РАН в Санкт-Петербурге. Исследования выявили ряд структурных особенностей этой целлюлозы, доказали ее высокую реакционную способность в химических реакциях и показали свойства производных, полученных при ее модификации [2, 3]. Благодаря этим исследованиям в настоящее время МКЦ приобрела большое практическое значение, она используется в различных областях и выпускается промышленностью. К числу основных фирм, производящих МКЦ за рубежом, относятся FMC (США), JRS (ФРГ), VN Pharma – NB Entrepreneurs (Индия), Asahi Chemical Industry Co., Ltd. (Япония), Blanver (Бразилия), в России — ООО «МК-центр», «Полиэкс» и др.

Интерес к исследованию МКЦ не ослабевает до настоящего времени. Так в последнее десятилетие появилось значительное количество публикаций, не только развивающих более ранние исследования, но и таких, в которых представлены новейшие данные о структуре этой целлюлозы и показывающие новые перспективные направления ее модификации. Структурные исследования, в основном, базируются на получении различных образцов МКЦ из новых природных источников, что диктуется современными политическими реалиями, например, из льна и других не древесных растений, и выявлении их структурных особенностей в сравнении с изученными ранее традиционными образцами, получаемыми из хлопка и древесины. В настоящее время эти исследования проводятся на более высоком инструментальном уровне, чем ранее, и дают ценную информацию о возможностях применения МКЦ в новых областях. Более обширная часть исследований посвящена модификации этой целлюлозы или получению материалов на ее основе, обладающих перспективными свойствами. Остановлюсь на исследованиях, проводимых в ИВС РАН в последнее десятилетие.

Большое внимание было уделено исследованию биологически активных полимерных систем на основе целлюлозы, целлюлозных волокон и целлюлозных материалов с синтетическими водорастворимыми биологически активными веществами (БАВ), такими, как поливинилпирролидон (ПВП), комплексы ПВП и четвертичного аммониевого основания, а также с белками (трипсин, альбумин), получаемых путем адсорбционного взаимодействия [4, 5]. Было показано, что определяющими факторами этого взаимодействия являются концентрация растворов БАВ, температура процесса и природное происхождение, кристалличность и морфология целлюлозной матрицы. При десорбции существенную роль играют величины pH растворов среды. Это позволило управлять скоростью выделения БАВ и обеспечить контролируемое дозированное поступление биологических веществ в зону действия. Было установлено, что такие комплексы обладают широким спектром антимикробного действия.

К числу впервые проведенных относятся исследования получения и свойств нанокомпозитов на основе целлюлозы и переходных металлов. Получение наносистем на основе полимеров переживает настоящий бум в мировой науке, что определяется особыми свойствами, которые приобретают полимеры при введении в них наночастиц. В последнее время возрос интерес к использованию природных полимеров в качестве матриц для наночастиц. В большинстве случаев эти исследования проводятся большими коллективами, поскольку требуют применения современного оборудования высокого уровня. Наши исследования, начиная с 1995 г., посвящены получению нанокомпозитов целлюлозы, в том числе МКЦ, и таких металлов, как серебро, медь, платина, палладий, никель и кобальт. Нами впервые установлены особенности и закономерности восстановления ионов металлов непосредственно в целлюлозной матрице, образования наночастиц металлов и их стабилизации в матрице [6–9]. Изучение свойств нанокомпозитов проводились самыми современными физическими методами, поэтому они основаны на весомой доказательной базе. Было показано, что нанокомпозиты МКЦ и серебра или меди обладают бактерицидными свойствами, а нанокомпозиты МКЦ и никеля или кобальта являются ферромагнетиками.

Таким образом, исследования целлюлозы, в том числе МКЦ, в последние годы продемонстрировали новые возможности в изучении этого природного полимера и перспективности его применения.

Список литературы

1. Battista O. Encyclopedia Polym. Sci. Technol. N.-Y., 1967. P. 285–299.
2. Петропавловский Г.А., Котельникова Н.Е., Шевелев В.А., Васильева Г.Г., Волкова Л.А. Взаимодействие микрокристаллической целлюлозы с водой // Cellul. Chem. Technol. 1976. V. 4, №10. P. 391–399.
3. Петропавловский Г.А. Микрокристаллическая целлюлоза // Химия древесины. 1979. №6. С. 3–21.
4. Kotelnikova N.E., Panarin E.F., Puchek Yu.M., Kudina N.P., Zaikina N.A., Vylegzhanina M.E., Gribanov A.V., Yongfa Hou. Adsorption properties of flax and cotton fibres and materials with respect to biologically active compounds // Cellul. Chem. Technol. 2001. V. 35, №1–2. P. 25–44.
5. Котельникова Н.Е., Михайлова С.А., Власова Е.Н. Иммобилизация протеолитических ферментов трипсина и α-химотрипсина на целлюлозной матрице // Журнал прикладной химимии. 2007. Т. 80, №2. С. 323–330.
6. Патент 2256675 РФ. Способ получения серебросодержащих целлюлозных материалов / Н.Е. Котельникова, О.В. Лашкевич, Е.Ф. Панарин // БИ. 2005. № 20.
7. Vainio U., Pirkkalainen K., Kisko K., Goerigk G., Kotelnikova N.E., Serimaa R. Copper and copper oxide nanoparticles in a cellulose support studied using anomalous small-angle x-ray scattering // Europ. J. Phys. 2007. D. 42. P. 93–101.
8. Kotelnikova N., Vainio U., Pirkkalainen K., Serimaa R. Novel approaches to metallization of cellulose by reduction of cellulose-incorporated copper and nickel ions // Macromol. Symp. 2007. V. 254. P. 74–79.
9. Котельникова Н.Е., Лысенко Е.Л., Serimaa R., Pirkkalainen K. и др. Целлюлоза как нанореактор для получения наночастиц никеля // Высокомолекулярные соединения. 2007. Т. 49, №9. С. 1530–1539.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТИРОВАННОЙ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ОПИЛОК ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ И ПИХТЫ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ АНТИКОАГУЛЯНТНОЙ АКТИВНОСТИ

С.А. Кузнецова[1,2], Н.Н.Дрозд[3], Н.Ю. Васильева[2], А.В. Левданский[1], О.В. Яценкова[1], Г.П. Скворцова[1], Н.Т. Мифтахова[3], В.А. Макаров[3]

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: ksa@icct.ru

[2]Сибирский федеральный университет, Свободный пр., 79, Красноярск, 660041 (Россия)

[3]Гематологический научный центр РАМН, Новый Зыковский проезд, 4а, Москва, 125167 (Россия)

Используемый в клинической практике антикоагулянт прямого типа действия – нефракционированный гепарин (НФГ), получаемый из животного сырья, обладает рядом вредных побочных эффектов. В настоящее время возрастает интерес к использованию в качестве нетоксичных противотромботических и лизирующих тромбы средствах «мягкого» действия растительных экстрактов и веществ, выделяемых из травянистых и древовидных растений [1].

Цель данной работы – разработка метода получения сульфатированной микрокристаллической целлюлозы из древесных опилок и определение их антикоагулянтной активности.

В качестве исходного сырья использовали измельченные до фракции 2–5 мм опилки древесины осины и пихты, состав которых представлен в таблице 1.

Ранее было показано, что волокнистые продукты с низким содержанием остаточного лигнина, полученные каталитической делигнификацией древесины смесью уксусной кислоты и пероксида водорода в изученных условиях, могут использоваться для химической переработки в микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) и термообратимые гели [2, 3].

Применяемые технологии производства МКЦ из древесины являются многостадийными и основаны на использовании вредных серо- и хлорсодержащих реагентов. Разработанный нами экологически безопасный процесс получения МКЦ включает стадию получения волокнистого продукта каталитической делигнификацией древесных опилок в среде уксусной кислоты (23,6–25,8%) и пероксида водорода (4,2–6,4%) и стадию завершающей делигнификации в среде уксусной кислоты и пероксида водорода в отсутствии катализатора.

Влияние условий получения микрокристаллической целлюлозы из опилок древесины осины и пихты на выход МКЦ и степень ее полимеризации иллюстрируется данными, представленными в таблице 2.

В качестве катализатора делигнификации древесины осины использовали 2% H_2SO_4, а для делигнификации древесины пихты – катализатор 0,5% TiO_2. Установлено, что кристаллическая ячейка образцов МКЦ, полученных из опилок осины и пихты, идентична моноклинной решетке целлюлозы I.

Рассчитанные из рентгенографических данных индексы кристалличности образцов МКЦ из опилок осины и пихты (0,65-0,74) близки к значениям индексов кристалличности промышленной МКЦ (0,64–0,80).

Сульфатирование МКЦ проводили по модифицированной методике, описанной в статье [4]. 1 г МКЦ суспендировали в 30 мл пиридина при комнатной температуре в течение 3–9 дней. К набухшей МКЦ при перемешивании и температуре 0–5 °С прикапывали 2,5 г хлорсульфоновой кислоты, затем смесь нагревали до 80–90 °С и выдерживали 2 ч при этой температуре. По окончании выдержки декантировали пиридин, твердый продукт промывали 20 мл ацетона, растворяли в 50 мл 40%-ного раствора NaOH. Образовавшуюся натриевую соль сульфата целлюлозы осаждали 150 мл этанола. Осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водно-этанольной смесью и ацетоном. Высушивали на воздухе. Определяли выход и содержание серы.

В ИК-спектрах Na-МКЦ появляются новые полосы поглощения в области 1238–1258 $см^{-1}$ валентных колебаний S=O и –$COSO_3$ связей и в области 800–802 $см^{-1}$ колебаний OSO-групп. ИК-спектр образца 4 (ν, $см^{-1}$): 1238 (S=O); 802 (OSO). ИК-спектр образца 6 (ν, $см^{-1}$): 1258 (S=O); 800 (OSO).

Таблица 1. Содержание основных компонентов в древесине осины и пихты

Вид древесины	Состав, % а.с.д.			
	Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы и уроновые кислоты	Экстрактивные вещества
Осина обыкновенная (*Populus tremula L.*)	46,3	21,8	24,5	7,8
Пихта сибирская (*Abies sibirica Ledeb.*)	50,3	27,7	15,4	6,8

Примечание: а.с.д. – от массы абсолютно сухой древесины.

Таблица 2. Влияние условий получения МКЦ из древесных опилок на ее выход и степень полимеризации

Вид древесины	Стадии делигнификации						Выход МКЦ	СП $_{МКЦ}$
	каталитическая			завершающая				
	Т, °С	ГМ	τ, ч	Т, °С	ГМ	τ, ч		
Осина ($C_{H_2SO_4}$ 2%)	120	12	2,0	120	15	2,0	90,9/30,5	127
	130	15	2,0	100	15	1,0	76,9/31,7	218
Пихта (C_{TiO_2} 0,5%)	130	15	2,0	120	15	1,0	82,0/35,4	246
	130	15	2,0	120	15	2,0	78,4/31,0	140

Примечание: в числителе – выход МКЦ, % на а.с. в.п., в знаменателе – выход МКЦ, % на а.с. д.; СП$_{МКЦ}$ – степень полимеризации

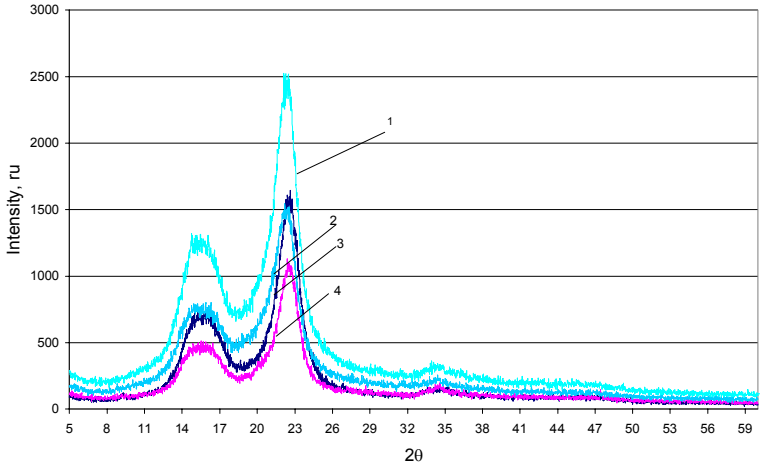


Рис. 1. Дифрактограммы образцов МКЦ, полученных из березы (1), лиственницы (2), осины (3), пихты (4)

Средняя молекулярная масса сульфатированной МКЦ осины составила 29400, с учетом значения содержания серы в образце степень полимеризации ~93, что соответствует степени полимеризации исходных образцов МКЦ.

Для определения антикоагулянтной активности образцов *in vitro* использовали лиофильно высушенную плазму крови человека (НПО «Ренам»). Влияние образцов на активность внутреннего пути свертывания исследовали в тесте активированного частичного тромбопластинового времени (аЧТВ, НПО «Ренам») [5] . Способность образцов нейтрализовать активированный фактор X (Xa) в плазме определяли с помощью наборов РеаКлот-гепарин (НПО «Ренам») [6]. Для расчета специфических антитромбиновых (антифактор IIa, aIIa) и анти-фактор Xa (aXa) активностей использовали калибровочные кривые 5-го Международного стандарта НФГ (нефракционированный гепарин). Для статистической обработки данных применяли пакет программ «Biostat».

Известно, что антикоагулянтная активность сульфатированных полисахаридов увеличивается с возрастанием количества серы [7]. Образцы сульфатированной МКЦ из древесины пихты и осины проявили существенную удельную антитромбиновую и антикоагулянтную активности, причем их активность также оказалась зависимой от содержания серы в образце (табл. 3).

Образцы сульфатированной микрокристаллической целлюлозы из древесины осины не влияли на внешний путь свертывания крови человека, о чем свидетельствует отсутствие удлинения времен свертывания плазмы в тесте ПВ. Наши данные совпадают с результатами Wang ZM и др. [8], получившими полусинтетический сульфат Na-целлюлозы (NA-MCS) [8] со степенью замещения 1,10–1,70 и средней ММ 1,1–3,5·10^4 Да. NA-MCS демонстрировал высокую АК активность, удлинял тромбиновое время в меньшей степени, чем гепарин, и не влиял на протромбиновое время.

Сульфатированные МКЦ из древесины пихты по статье Международной фармакопеи [9] могут претендовать на статус антикоагулянтного средства для лечения и профилактики тромбозов после токсикологических и клинических испытаний.

Таблица 3. Антикоагулянтная активность образцов сульфатированной микрокристаллической целлюлозы выделенных из древесины осины и пихты

№ образца	Наименование	Содержание серы, %	aIIa, ЕД/мг	aXa, ЕД/мг	aXa/aIIa
1	Сульфатированная МКЦ из древесины осины	2,3	51±5,2	14,5±3,3	0,28
2	Сульфатированная МКЦ из древесины пихты	3,6	134 ± 8	34,8±2,7	0,26

Список литературы

1. Ляпина Л.А. Новости науки и техники. Сер.: Медицина. Вып.: Гематология. 1997. №3, II-VI.
2. Патент РФ № 2203995. Способ получения микрокристаллической целлюлозы / Данилов В.Г., Яценкова О.В., Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н. // БИ №13. 10.05.2003,
3. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V. Catalytic properties of TiO_2 in wood delignification by acetic acid – hydrogen peroxide mixture // React. Kinet. Catal. Lett. 2008. V. 94, №2. P. 311–318.
4. Торлопов М.А., Демин В.А. // Химия растительного сырья. 2007. №3. С. 55–56.
5. Баркаган З.С., Момот А.П. Диагностика и контролируемая терапия нарушений гемостаза. М., 2001. С. 38–57.
6. Колмен Р.У. Нарушения реакций образования тромбина. М., 1988. С. 175–208.
7. Yang J., Du Y., Huang R., Wan Y., Wen Y. // Int. J. Biol. Macromol. 2005. V. 36(1-2). P. 9–15.
8. Wang Z.M., Li L., Zheng B.S., Normakhamatov N., Guo S.Y. // Int. J. Biol. Macromol. 2007. V. 41(4). P. 376–382.
9. The International Pharmacopoeia, Fourth edition, World Health Organization (2006), CD-ROM version [E].

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА НАБУХАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВОДЕ*

И.В. Люханова, Л.А. Алешина

Петрозаводский государственный университет, пр. Ленина, 33, Петрозаводск, Республика Карелия (Россия) E-mail: luhanova@yandex.ru

В ходе данного исследования были получены дифракционные картины образцов хлопковой (Н), бисульфитной кондопожской (К), сульфатной финской (F) и сульфатной светогорской (С) целлюлоз, исходных (в сухом состоянии) и набухших в воде до полного насыщения. Рентгенографический эксперимент выполнен на установке ДРОН-4, излучение FeK_α (λ=1,93728 Å) в геометриях на прохождение и на отражение.

Элементный состав образцов, набухших в воде, определялся исходя из разности масс образца в исходном состоянии и после набухания в воде.

В таблице 1 приведены значения массового коэффициента поглощения μm, плотности ρ, толщины t и массы m образцов, число молекул целлюлозы $N_{целл.}$ и число молекул воды NH_2O в образцах и элементный состав (число атомов С, О и Н в формульной единице) образцов.

Из данных таблицы 1 следует, что наиболее сильно набухает в воде хлопковая целлюлоза, наименьшее количество воды впитывают в себя сульфатные целлюлозы.

Следует отметить, что за время рентгенографирования всего интервала углов рассеяния 3–145° (S=0,3–6,15 $Å^{-1}$) изменение массы набухших в воде образцов не превышало 3% и не приводило к изменению картин рассеяния.

На рисунке 1 представлены кривые распределения интенсивности $I_{эксп}$ (рис. 1а) и $I_{норм.}$ (рис. 1б) для образцов бисульфитной К целлюлозы, набухших в воде.

Анализ распределений интенсивности $I_{эксп}$ (рис. 1а, после введения поправки на поглощение в образце) показывает, что у образцов, набухших в воде, отражения, соответствующие кристаллической фазе, резко ослабляются по интенсивности. Уменьшение интенсивности брэгговских отражений сопровождается появлением интенсивного диффузного максимума в области значений длины дифракционного вектора S от 1,35 до 2,48$Å^{-1}$ ($2\theta_{Fe}$ от 15 до 35º). Нормированные значения интенсивности в эл. ед. на формульную единицу соединения осциллируют около кривых независимого рассеяния $I_{нез.}(S) = \sum_j f_j^2(S)$, где fj (S) – функция атомного рассеяния j-элемента, суммирование ведется по элементному составу формульной единицы соединения, приведенному в таблице 1.

Таблица 1. Значения массового коэффициента поглощения μm, плотности ρ, толщины t и массы m образцов, число молекул целлюлозы $N_{целл.}$ и число молекул воды N_{H_2O} в образцах и элементный состав образцов

Образец	μ_m, $см^2/г$	ρ, $г/см^3$	t, см	m, г	$N_{целл.}$, 10^{20}	N_{H_2O}, 10^{20}	$\frac{N_{H_2O}}{N_{целл}}$	C	O	H
бисульфитная (К) исх.	14,791	0,34	0,044	0,07	3			6	5	10
с H_2O	18,634	1,63	0,044	0,34	3	90	30	6	35	70
сульфатная (F) исх.	14,791	0,81	0,045	0,21	8			6	5	10
с H_2O	17,421	1,23	0,061	0,43	8	75	10	6	15	30
сульфатная (С) исх.	14,791	0,66	0,039	0,15	6			6	5	10
с H_2O	18,058	1,57	0,049	0,44	6	98	17	6	22	44
хлопковая (Н) исх.	14,791	0,2	0,048	0,05	2			6	5	10
с H_2O	19,163	2,1	0,038	0,425	2	125	63	6	68	136

* Работа поддержана грантом РФФИ «Север» (проект №08-02-98802).

На рисунке 2 приведены кривые распределения интенсивности рассеяния образцом хлопковой целлюлозы в исходном состоянии и после набухания в воде.

Из сравнения рисунков 1, 2 следует, что для образцов хлопковой целлюлозы на кривых распределения интенсивности изменения, происходящие при набухании образца в воде качественно аналогичны таковым для образцов бисульфитной целлюлозы: в обоих случаях не только резко возрастает диффузный фон, но и уменьшаются интенсивности брэгговских отражений. Фактически на рентгенограммах набухших в воде бисульфитных и хлопковой целлюлоз сохраняется только ослабленная в несколько раз линия (004), от остальных отражений остаются лишь слабые следы.

На рисунке 3 представлены кривые распределения интенсивности рассеяния для образцов сульфатных F и C целлюлоз, набухших в воде.

Видно, что на рентгенограммах сульфатных C и F (рис. 3) целлюлоз также появляется интенсивный диффузный максимум, но на его фоне сохраняются, хотя и уменьшенные по интенсивности, но все наблюдаемые в исходном состоянии брэгговские отражения целлюлозы.

При исследованиях в геометрии на отражение появление диффузного максимума на рентгенограммах набухших образцов не сопровождается уменьшением интенсивности брэгговских отражений. Типичная картина рассеяния приведена на рис. 4а, б.

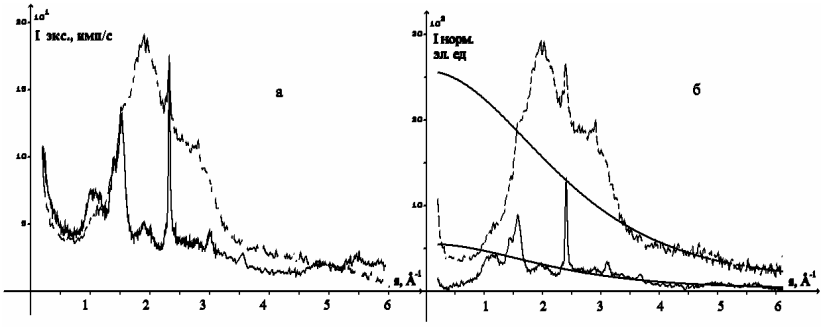


Рис. 1. Кривые распределения интенсивности рассеяния для образцов: исходной (—) и набухшей в воде (– –) бисульфитной К целлюлозы. Геометрия на прохождение

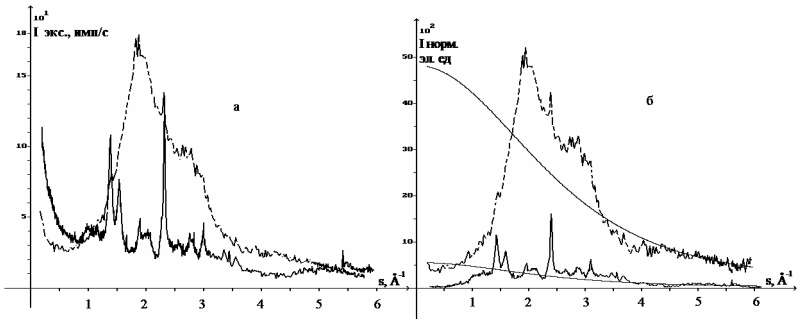


Рис. 2. Кривые распределения интенсивности рассеяния: для исходных (—) и набухших в воде (– –) образцов хлопковой целлюлозы. Геометрия на прохождение

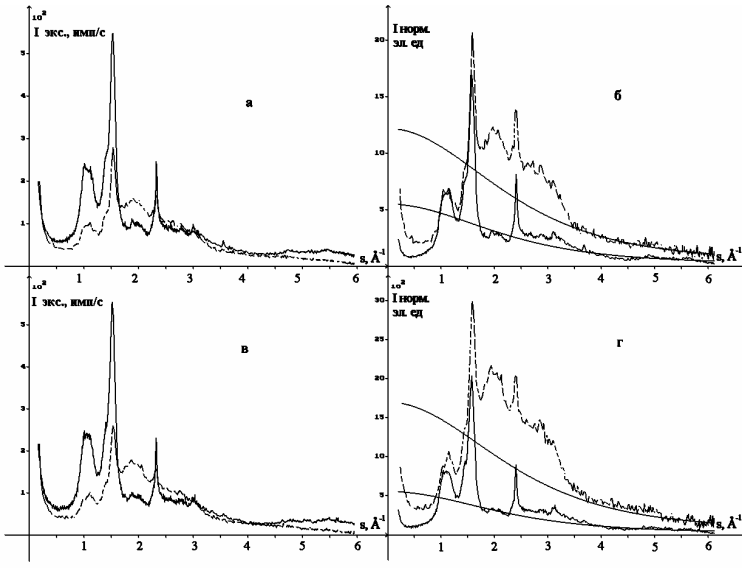


Рис. 3. Кривые распределения интенсивности рассеяния для образцов целлюлозы: а, б – сульфатной F; в, г – сульфатной C. (—) исходные; (– –) набухшие в воде. Геометрия на прохождение

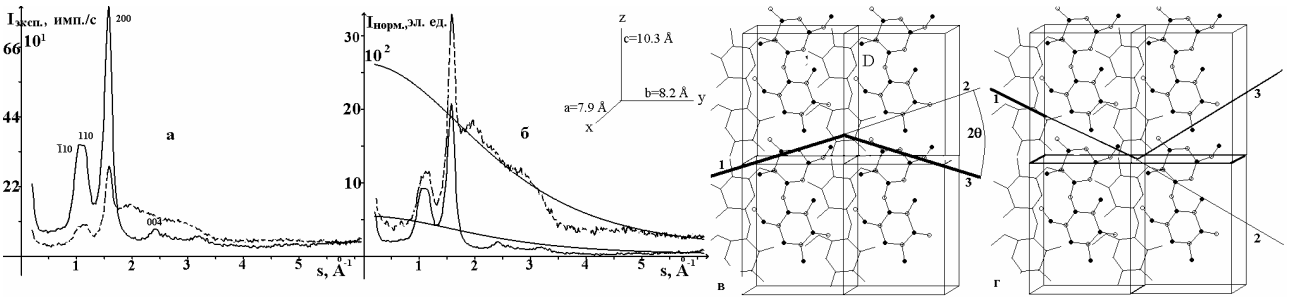


Рис. 4. Типичные кривые распределения интенсивности рассеяния $I_{эксп}$ (а) и $I_{норм.}$ (б) для исходных (—) и набухших в воде (– –) образцов хлопковой целлюлозы. Геометрия на отражение. Схемы хода лучей в случаях: геометрии на отражение (в) и на прохождение (г). 1, 2, 3 – падающий, прошедший и рассеянный лучи соответственно

Расчет межплоскостных расстояний показал, что при набухании в воде не происходит изменений в их величине. Этот результат согласуется с данными работ [1, 2].

Известно [3], что вода, поглощаемая целлюлозой при набухании, подразделяется на кристаллизационно-, адсорбционно- и капиллярно-связанную. Диффузный максимум, появляющийся на рентгенограмме набухших в воде образцов, обусловлен рассеянием капиллярно и адсорбционно-связанной водой.

Привлекает внимание тот факт, что при исследованиях набухших образцов в геометрии на прохождение интенсивности брэгговских отражений целлюлозы наблюдается их резкое ослабление, а при исследованиях в геометрии на отражение данный эффект не имеет места..

На рисунках 4в, г показаны геометрии исследования на отражение и просвет. При исследованиях в геометрии на отражение целлюлозные цепочки ориентированы параллельно поверхности образца и соответственно лежат в отражающих плоскостях (рис. 4в, отражающие плоскости параллельны плоскости рисунка). В геометрии на просвет отражающими плоскостями являются плоскости, перпендикулярные цепочкам (рис. 4г, отражающие плоскости перпендикулярны плоскости рисунка).

Резкое ослабление интенсивностей брэгговских отражений набухших образцов целлюлозы при исследованиях их в геометрии на прохождение свидетельствует о том, что длина микрофибрилл уменьшается. При этом не меняется их поперечный размер, так как при исследованиях, выполненных в геометрии на отражение, нет уменьшения интенсивностей линий.

Список литературы

1. Якунин Н.А., Завадский А.Е., Морыганов А.П. Изменение надмолекулярной структуры хлопковых волокон при сорбции паров воды // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2003. Т. 45, №5. С. 767–772.
2. Якунин Н.А., Завадский А.Е. Изменение структуры аморфной фазы хлопковой целлюлозы при взаимодействии с парами воды // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2004. Т. 46, №6. С. 1023–1029.
3. Кленкова Н.И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л., 1976.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ*

И.В. Люханова, Л.А. Алешина

Петрозаводский государственный университет, пр. Ленина, 33, Петрозаводск, Республика Карелия (Россия) E-mail: luhanova@yandex.ru

Исследовались образцы древесной массы (Кондопожский ЦБК) различной степени помола, полученные методом механического дефибрирования. Исследовались четыре группы образцов, отличающихся между собой степенью помола, разрывной длиной и сопротивлением раздиранию. Информация о механических характеристиках образцов (табл. 1, рис. 1) предоставлена ОАО «Кондопожский ЦБК».

Из данных таблицы 1 следует, что с уменьшением степени помола разрывная длина образцов падает. Сопротивление раздиранию проходит через максимум при степени помола 74% (рис. 1), а удельная энергия поглощения выходит на насыщение (рис. 1).

* Работа поддержана грантом РФФИ «Север» (проект №08-02-98802).

Таблица 1. Механические характеристики образцов древесной массы

Группа образцов	Степень помола (%)	Разрывная длина (м)	Сопротивление раздиранию (мН)	Удельная энергия поглощения (Дж/м^2)
I	76	3405±25	291±1	156±1
II	75	3222±54	309±5	152±3
III	74	3260±40	322±2	157±7
IV	73	3170	317	155
V	72	3107±10	315±5	142±5

На рисунке 2 представлены дифракционные картины, полученные от древесной массы в исходном состоянии (влажном) и от того же образца после высушивания.

Анализ рентгенограмм показал, что в исходном состоянии вследствие того, что древесная масса не высушена, на рентгенограммах остаются только слабые следы отражений, соответствующих кристаллической фазе. Рентгенограммы высушенной древесной массы имеют вид, характерный для рентгенограмм целлюлоз различного происхождения, но четко прослеживается, что с возрастанием степени помола уменьшается интенсивность рассеяния брэгговских отражений ($\bar{1}10$), (110), (200).

По рентгенограммам, полученным от образцов в высушенном состоянии, были определены степень кристалличности и размеры ОКР, рассчитанные из ширины отражения (200) (кристаллографическое направление [100]). Показано, что степень кристалличности и размеры ОКР для всех исследованных образцов древесной массы одинаковы в пределах погрешности и составляет (63±5)%, (40±7) Å соответственно. Поскольку период элементарной ячейки **a** – это величина, равная ≈8 Å, то, следовательно, толщина упорядоченных участков элементарных фибрилл составляет 5 элементарных ячеек.

Так как характеристики кристаллической составляющей целлюлоз древесной массы оказались недостаточно чувствительны к условиям приготовления, то была предпринята попытка проанализировать структуру древесной массы как некристаллического материала.

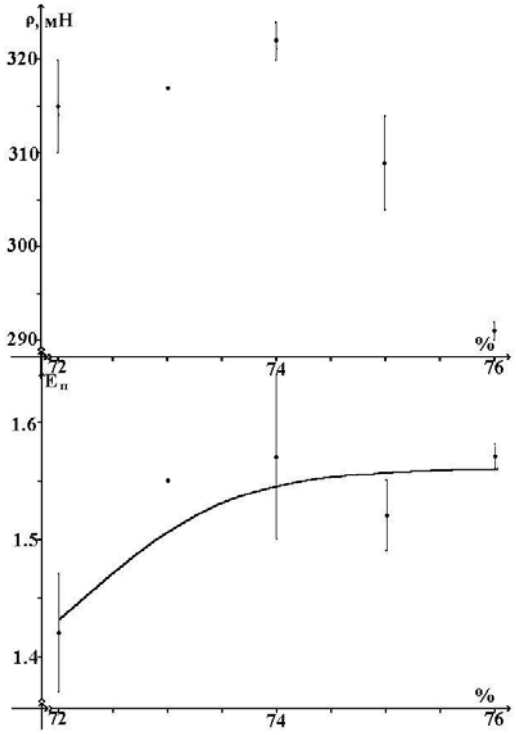


Рис. 1. Зависимости сопротивления раздиранию ρ и удельной энергии поглощения от степени помола

Известно, что основными характеристиками структуры некристаллических материалов являются функции радиального распределения атомов W(r), рассчитываемые из экспериментально найденной кривой распределения парных функций D(r).

На рисунке 3 приведены кривые распределения парных функций D(r) и кривые радиального распределения атомов W(r), рассчитанные для образцов с различными степенями размола.

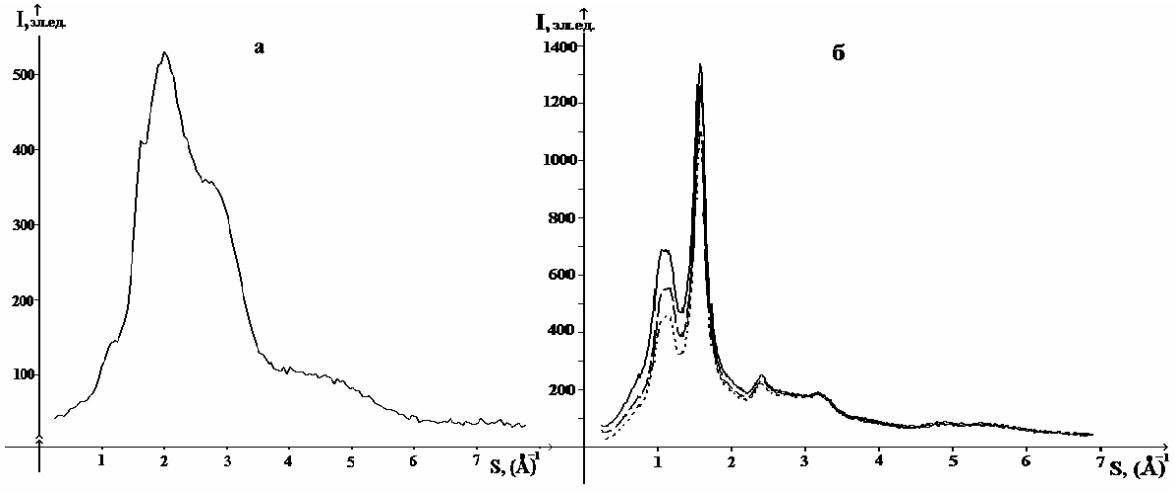


Рис. 2. Кривые распре·деления интенсивности рассеяния для древесной массы в исходном состоянии (а) и для образцов высушенной древесной массы (б) со степенями размола: — 72%, – – –74%, - - - - - 76%

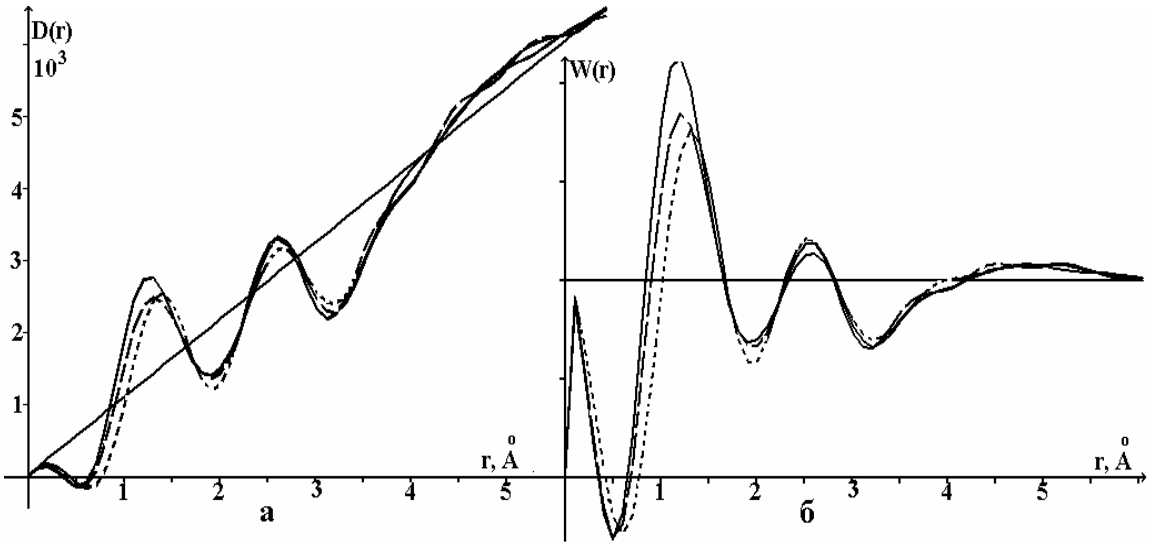


Рис. 3. Кривые распределения парных функций D(r) и функции радиального распределения атомов W(r) для образцов со степенями размола: —72%, – – – 74%, - - - - - 76%

Из рисунка 3 следует, что на кривых распределения парных функций D(r) и функций радиального распределения атомов W(r) ярко выражены только 2 максимума. В первый из них вносят вклад пары атомов O–C(1), C–C(1) (табл. 2) и пары CH и OH. Кратчайшие расстояния для двух последних пар – величины порядка 1 Å. С возрастанием степени размола площадь под первым максимумом сокращается за счет уменьшения вклада пар с наименьшими межатомными расстояниями: наблюдается заметное смещение первого пика в сторону возрастания межатомных расстояний с ростом степени размола (рис. 3), т.е. при размоле уменьшается число связей атомов C и O с водородом. Положение и форма второго максимума практически не изменяются. В площадь под ним вносят вклад пары атомов O–C(2) и O–O(2) (табл. 2).

Таким образом, с увеличением степени помола в объеме древесной массы возрастает число оборванных связей CH и OH. Как результат, возрастает удельная энергия поглощения и разрывная длина образца. В дальнейшем планируется получение количественных характеристик структуры материала на основе метода Финбака-Уоррена.

Таблица 2. Радиусы координационных сфер r_{ij}, координационные числа N_{ij} и разброс значений расстояний между атомами σ_{ij} в структурах целлюлоз $\alpha 1$ и $\beta 1$.

	Целлюлоза $\alpha 1$			Целлюлоза $\beta 1$ с антипараллельным расположением цепочек		
пары	r_{ij},A	N_{ij},ат	σ_{ij},A	r_{ij},A	N_{ij},ат	σ_{ij},A
O–C(1)	1,43	1,4	,002	1,42	1,4	,004
C–C(1)	1,53	1,7	,002	1,52	1,7	,004
O–O(1)	2,27	0,4	,04	2,26	0,4	,005
O–C(2)	2,39	2,7	,05	240	2,7	0,03
C–C(2)	2,51	1,33	,02	2,5	1,33	0,06
	2,76	1,4	,02			
O–O(2)				2,85	3,57	0,01
	2,89	1,77	,02			
O–C(3)	3,206	1,05	,001	2,98	0,5	0,03
				3,12	0,65	0,07
				3,20	0,35	0,06
O–O(3)	3,36	0,6	,04	3,34	1,06	0,03
O–O(4)	3,57	1,8	,05	3,64	3,37	0,05
C–C(3)	3,65	2,83	,01			
O–C(5)	3,765	2,17	,005	3,72	1,77	0,03

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ РАСПАДА ПРИ ГИДРОЛИЗЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

А.А. Атаханов, А.А. Сарымсаков

Институт химии и физики полимеров АН РУз, ул. А. Кадыри, 7б, Ташкент, 100128 (Узбекистан)
E-mail: a-atakhanov@yandex.ru

Одним из методов исследования строения того или иного типа деструктированной целлюлозы является полный гидролиз целлюлозы или ее производного и выделение из гидролизата таких мономерных соединений, по которым можно сделать однозначные выводы о строении исходного материала. До настоящего времени исследования продуктов распада целлюлозы в основном проводились химическими методами. Возможности одного из известных методов анализа – хромато-масс-спектрометрии, совмещенного с двумя методами: газовой хроматографии и масс-спектрометрии, а также с идентификацией по фрагментационным ионам веществ по базе библиотеке масс-спектров при изучении строения, структуры целлюлозы и ее гидролизатов ранее не рассматривались.

С целью изучения структуры и природы веществ, образующихся в процессе гидролиза целлюлозы азотной кислотой при классическом и сверхвысокочастотных (СВЧ) излучений методах и в экстрактах при СВЧ и ультразвуковом (УЗ) обработке, нами применен метод хромато-масс-спектрометрии. Исследования провели с использованием прибора хромато-масс-спектрометра AT GC 6890/MSD 5973 с применением полярной капиллярной колонки HP-PFAFF по программе «Cellulo.M». Скорость газа-носителя гелия 2,0 мл/мин, программный режим температуры от 50 до 200 °С без деления потока.

Исследованы гидролизаты и экстракты различных образцов МКЦ: $МКЦ_1$ – МКЦ, полученная классическим способом; $МКЦ_2$ – МКЦ, полученная при СВЧ-излучении; $МКЦ_3$ – МКЦ, многократно обработанная в СВЧ поле; $МКЦ_4$ – МКЦ, многократно обработанная УЗ; $МКЦ_5$ – МКЦ, многократно обработанная в СВЧ поле и УЗ.

На хромато-масс-спектре экстракта $МКЦ_4$ при продолжительности УЗ диспергировании 5 мин выявлен пик со временем удерживания 9.95 мин с осколочными ионами 39; 51; 67 и 96, характерный для 2-фуранкарбоксиальдегида в количестве 2,81% от объема. При продолжительности УЗ диспергирования того же образца 15 мин и $МКЦ_3$ также выявлен пик со временем удерживания 9,95 мин с осколочными ионами 39; 51; 67 и 96, характерный для 2-фуранкарбоксиальдегида, но в количествах 10; 27; 30 и 86% от общего объема соответственно.

На хромато-масс-спектре экстракта $МКЦ_5$ выявлены в основном пики со временами удерживания 9,59; 10,00; 11,88 и 12,84 мин, которые по своим индивидуальным фрагментационным ионам характерны для 5-метил-2-(3Н)-фуранона, 2-фуранкарбоксиальдегида, 2-фуранметанола и 2(3Н)-фуранона и в количествах 4,46; 2,68; 41,12 и 9,23% от общего объема, соответственно.

На хромато-масс-спектре экстракта $МКЦ_1$ пиков со временами удерживания, характерных для вышеперечисленных соединений, не было обнаружено.

На хромато-масс-спектре гидролизата $МКЦ_1$ выявлены в основном пики со временами удерживания 14,40; 14,73; 15,76; и 18,91 мин, которые по своим индивидуальным фрагментационным ионам характерны для бис-(2-этилгексиловый) эфира гександикарбоновой кислоты, 2-(4-метоксифенил) этанола, 5-гидроксиметил-2-фуранкарбоксиальдегида и триэтиленгликоля.

На хромато-масс-спектре гидролизата $МКЦ_2$ выявлены в основном пики со временами удерживания 14,4; 14,73; 15,76 мин, которые по своим индивидуальным фрагментационным ионам характерны для 2,3-дигидро-3,5-ди-4Н-пиранону; 2-(4-метоксифенил) этанолу; 5-гидроксиметил-2-фуранкарбоксиальдегиду соответственно.

Таким образом, по результатам вышеприведенных исследований следует, что в процессе гидролиза в составе гидролизатов $МКЦ_1$ и $МКЦ_2$ выявляется 5-гидроксиметил-2-фуранкарбоксиальдегид, который образуется от разрыва пиранозного цикла (между атомами (С2) и (С3)). В составе экстрактов $МКЦ_4$ выделяется 2-фуранкарбоксиальдегид и в зависимости от времени экстракции количество его увеличивается. В экстракте $МКЦ_3$ также обнаружен 2-фуранкарбоксиальдегид, но количеством в три раза больше, чем в экстракте $МКЦ_4$. В экстракте $МКЦ_5$, кроме 2-фуранкарбоксиальдегида, экстрагировались 5-метил-2-(3Н)-фуранон, 2-фуранметанол и 2(3Н)-фуранон.

Кроме этого, при гидролизе образуется ряд сложных полярных соединений. Для установления механизма образования этих структур требуются более углубленные исследования с использованием взаимодополняющих спектральных методов анализа.

О ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А.А. Атаханов

Институт химии и физики полимеров АН РУз, ул. А. Кадыри, 7б, Ташкент, 100128 (Узбекистан)
E-mail: a-atakhanov@yandex.ru

Благодаря своим уникальным свойствам микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) все больше и больше находит применения в различных отраслях промышленности. В частности, в фармацевтической промышленности МКЦ используется как наполнитель, связующий, стабилизатор эмульсий или как матрица для лекарственных препаратов таблеточной формы. Вместе с этим МКЦ способна поглощать токсины и шлаки и выводить их из организма.

Данная работа посвящена отработке технологического процесса получения МКЦ из хлопковой целлюлозы путем кислотного гидролиза, предназначенной для получения лекарственной формы.

В качестве гидролизирующего агента использовалась азотная кислота. Было изучено влияние различных факторов процесса гидролиза (концентрация кислоты, температура, продолжительность процесса, модуль ванны и т.п.) на качество получаемой МКЦ.

Оптимальными условиями получения МКЦ, пригодной для таблетированной формы являются: концентрация азотной кислоты – 4%, температура кипения раствора, продолжительность 60 мин, модуль ванны 1 : 10. Полученная при этих условиях МКЦ имеет следующие качественные характеристики: внешний вид – белый, мелкий, кристаллический порошок; без запаха и вкуса; степень полимеризации – менее 250; массовая доля золы – менее 0,1%; массовая доля воды – менее 6,0%; размер частиц – 100–400 мкм; белизна – более 80%; практически не растворима в воде, в других органических растворителях, растворима в медно-аммиачном растворе, кадоксене.

На основе полученной МКЦ были выпущены таблетки «микроцелл», содержащие 0,5 г микрокристаллической целлюлозы и 0,01 г картофельного крахмала.

Проведены клинические испытания микроцелла и получены положительные результаты.

Микроцелл действуют на организм человека двумя путями: механическим и сорбционным. В желудке впитывают жидкость и разбухают, создают ощущение сытости, избавляя человека от чувства голода при любых диетах.

Микроцелл очищает механическим путем тонкий кишечник от «грязевой» пленки, доводя процесс всасывания пищевых веществ до конца. Помимо этого, на протяжении всего желудочно-кишечного тракта таблетки сорбируют вредные для организма вещества. Микроцелл используют при отравлении (вместо активированного угля); в целях нормализации пищеварения; при диабете; атеросклерозе; гастроэнтерологических заболеваниях; для профилактики и приостановления роста новообразований, образования камней в желчном пузыре, почках и др., а также для профилактического ежегодного очищения организма и избавления от лишнего веса.

Разработаны технические условия и временный технологический регламент на производство МКЦ. Получены фармакопейная статья на таблетки «микроцелл» и свидетельство о возможности применения лекарственного препарата в медицинской практике.

ПОЛИСАХАРИДЫ, ВЫДЕЛЕННЫЕ ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ГРЕЧИХИ И ПОДСОЛНЕЧНИКА

Л.А. Земнухова[1], Е.Д. Шкорина, А.В. Ковехова[2], С.В. Томшич[3]

[1]Институт химии ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток, 690068 (Россия)

[2]Дальневосточный государственный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток, 690950 (Россия)

[3]Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН, Владивосток (Россия)
E-mail: shkorina_e@mail.ru

Растительные полисахариды образуют большую и весьма важную группу природных соединений – углеводов и представляют собой быстровоспроизводимые ресурсы органических веществ с уникальными физико-химическими и биологическими свойствами, привлекающими внимание химиков, фармакологов, токсикологов и других специалистов. Свойства полисахаридов определяются их моносахаридным составом и молекулярной массой. Наиболее полно изучены полисахариды из морских водорослей и высших лекарственных растений, обладающих широким спектром фармакологических свойств. Большое внимание в настоящее время уделяется

также созданию композиционных материалов, включающих разные полисахариды, которые обеспечивают биологическую совместимость материалов с живым организмом [1, 2].

Сырьем для промышленного получения растительных полисахаридов могут быть многотоннажные отходы сельскохозяйственных культур, прежде всего тех, которые образуются на предприятиях при очистке зерна от плодовых оболочек (например, гречихи, риса и подсолнечника) [3]. Однако сведения о свойствах углеводов такого происхождения в литературе немногочисленны. Ранее нами были выделены полисахариды (ПС) последовательной экстракцией водой, оксалатом аммония и щелочью из отходов производства риса, гречихи и подсолнечника, выращенных на территориях Приморского, Красноярского, Алтайского и Краснодарского краев, определен их моносахаридный состав, изучено молекулярно-массовое распределение в них фракций (белково-полисахаридного комплекса (БПК), полисахаридов (ПС) и низкомолекулярных соединений (НС)) методом высокоэффективной эксклюзионной хроматографии (ВЭЭХ) [4, 5]. Установлено также ингибирующее действие углеводов из шелухи риса на опухолевые клетки человека (линии К562) [6], а водных, оксалатных и щелочных экстрактов шелухи риса и гречихи – на коррозию стали [7].

Настоящая работа является продолжением исследований физико-химических характеристик углеводов, полученных из плодовых оболочек гречихи и подсолнечника, и посвящена сравнительному анализу их состава и строения по данным методов ВЭЭХ и ИК-спектроскопии.

Согласно [4, 5], ПС, полученные водной и оксалатной экстракцией ряда образцов шелухи и соломы гречихи (ГШ и ГС), отличаются повышенным содержанием глюкозы. Полисахариды из шелухи подсолнечника (ПШ) в отличие от ПС гречихи, имеют более разнообразный моносахаридный состав, который зависит от сорта растения, способа выделения и содержит значительные количества галактуроновой кислоты.

Исследование растворов полисахаридов из отходов гречихи и подсолнечника с помощью ВЭЭХ [5] показало, что в их состав входят, кроме полисахаридной фракции, белковые примеси и низкомолекулярные вещества. В таблице представлены сравнительные характеристики по выходу полисахаридных фракций из отходов производства гречихи и подсолнечника. Полученные данные показывают, что в ПС из водных экстрактов шелухи подсолнечника, в отличие от ПС шелухи гречихи, содержится значительно меньше низкомолекулярных примесей. Их диапазон изменяется в зависимости от сорта растения: для ГШ – 4,8–31,2%, а для ПШ – 2,1–13,3%. Состав фракций ПС оксалатной экстракции заметно отличается от ПС водных экстрактов: содержание в них высокомолекулярного БПК зависит от сорта растения и достигает для ГШ – 11,9–20,1%, ПШ – 68,8–84,2%. Основной составляющей ПС щелочных экстрактов шелухи гречихи и подсолнечника является полисахаридная фракция, при этом ее содержание колеблется в интервале для ГШ от 10,6 до 34,9%, а для ПШ – от 39,5 до 52,8%.

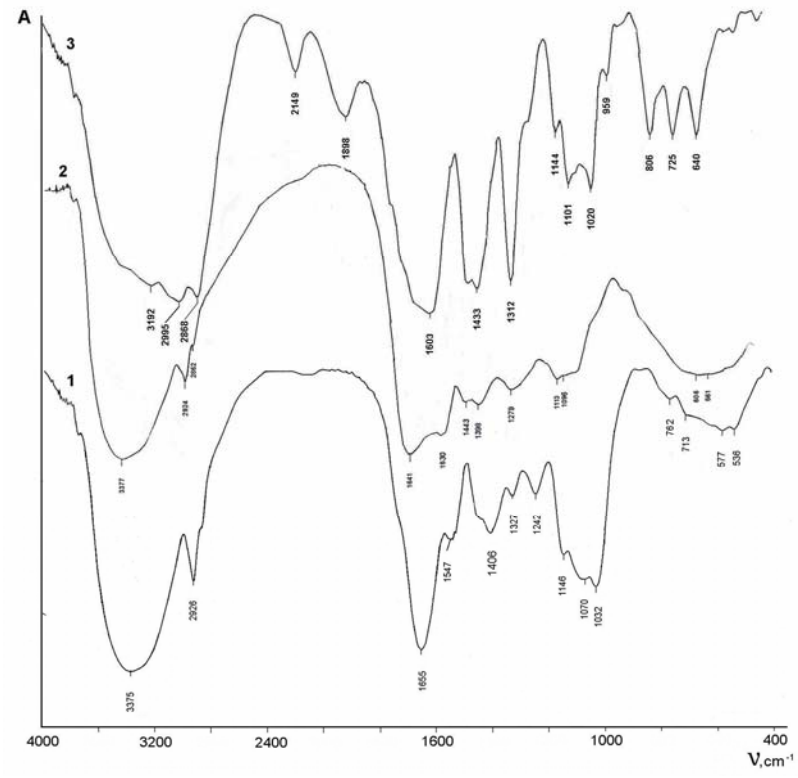
Структурные особенности полученных полисахаридов были изучены методом ИК-спектроскопии, в диапазоне частот 400–4000 $см^{-1}$ на спектрофотометре Shimadzu (Япония) с точностью определения частот ±0,5 $см^{-1}$. ИК спектры поглощения ПС из отходов производства гречихи характеризуются группами полос разной интенсивности в областях 3600–2800, 1800–1500, 1500–1200, 1200–1000 и 800–400 $см^{-1}$, что типично для спектров ПС из растений, в том числе и из ПШ [8]. Однако сопоставление спектров между собой (рис.) показывает, что по виду расщепления полос поглощения их можно разделить на три группы, которые объединяют полисахариды по способу их выделения из разных видов сырья. Водные, оксалатные и щелочные ПС, выделенные из отходов гречихи, отличаются друг от друга моносахаридным и фазовым составом (аморфным, кристаллическим и аморфно-кристаллическим) [4], поэтому спектральные особенности углеводов каждой группы отличаются друг от друга. Так, например, в ИК спектрах поглощения всех полисахаридов водной и щелочной экстракции на участке 3600–2800 $см^{-1}$, где проявляются валентные колебания групп ОН и СН полисахаридов, наблюдаются две полосы: широкая интенсивная – при 3388±9$см^{-1}$ и узкая средней интенсивности – при ~2927 $см^{-1}$, а у ПС оксалатной экстракции происходит значительное уширение интенсивной полосы с нечетко выраженными максимумами. Характерная особенность ИК-спектров полисахаридов оксалатной экстракции – появление полос средней интенсивности при 2144±6 и 1890±8 $см^{-1}$, которые пока не идентифицированы. Интенсивность и ширина полос поглощения в ИК спектрах полисахаридов оксалатной экстракции в области 1602–1633 $см^{-1}$ возрастает по сравнению с аналогичной полосой в спектрах водных ПС, а в спектрах ПС щелочной экстракции в области 1800–400 $см^{-1}$ спектры поглощения имеют более диффузный, размытый вид с нечетко выраженными максимумами. Спектры ПС оксалатной экстракции в интервале 1149–1022 $см^{-1}$ близки к спектрам поглощения углеводов водной экстракции, однако при этом наблюдается ряд специфических особенностей, связанных с появлением новых полос на этом участке за счет более четкого разрешения линий. Все оксалатные ПС имеют более интенсивные, чем водные, полосы поглощения в области 960–925 $см^{-1}$. В диапазоне частот 800–400 $см^{-1}$ вид ИК-спектров полисахаридов оксалатной экстракции, в отличие от спектров ПС водной экстракции, имеет отчетливое разрешение полос поглощения, а их интенсивность заметно увеличена.

Таким образом, анализ ИК спектров поглощения полисахаридов из отходов гречихи и подсолнечника показывает возможность применения данного метода для быстрой оценки полисахаридного состава при промышленной переработке отходов. Для экспресс-анализа можно использовать наиболее информативные колебания растительных полисахаридов в области 1000–1600 $см^{-1}$.

Молекулярно-массовое распределение фракций полисахаридов из плодовых оболочек гречихи и подсолнечника

Сырье	Выход ПС, %	Молекулярно-массовое распределений фракций, %								
		БПК			ПС			НС		
		вод.	окс.	щелоч.	вод.	окс.	щелоч.	вод.	окс.	щелоч.
ГШ	3,2–6,3	5,7–22,4	5,3–20,1	8,0–47,0	6,7–7,4	2,6–11,1	10,6–34,9	4,8–31,2	3,4–36,4	2,2–9,2
ПШ	1,46–10,5	9,9–29,3	5,7–84,2	9,8–24,0	8,9–14,8	1,9–2,9	39,5–52,8	2,1–13,3	0,3–9,2	1,9–18,0

Примечание: ПС – полисахариды; БПК – белково-полисахаридный комплекс; НС – низкомолекулярные соединения; вод. – водная экстракция; окс. – оксалатная; щелоч. – щелочная.



ИК-спектры поглощения полисахаридов, выделенных из ГШ: 1 – ПС водной экстракции; 2 – ПС щелочной экстракции; 3 – ПС оксалатной экстракции

Список литературы

1. Оводов Ю.С. // Биоорганическая химия. 1998. Т. 24, №7. С. 483–501.
2. Усов А.И., Иванова Е.Г., Элашвили М.Я. // Биоорганическая химия. 1989. Т. 15, №9. С. 1259–1267.
3. Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василюк Н.В. // Российский химический журнал. 2004. Т. 48, №3. С. 116–124.
4. Земнухова Л.А., Томшич С.В., Шкорина Е.Д., Клыков А.Г. // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77, Вып. 7. С. 1192–1196.
5. Земнухова Л.А., Суховерхов С.В., Шкорина Е.Д., Ковехова А.В., Томшич С.В. // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80, Вып. 12. С. 1972–1977.
6. Мамонтова В.А., Томшич С.В., Командрова Н.А., Земнухова Л.А. // Медико-социальная экология личности: состояние и перспективы: мат. III междар. конф. Минск, 2005. Ч. 2. С. 132–135.
7. Харченко У.В., Макаренко Н.В., Сафронов П.П., Карабцов А.А. и др. // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, Вып. 9. С. 1484–1489.
8. Земнухова Л.А., Томшич С.В., Ковехова А.В., Гребень Л.Ю. // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80, Вып. 7. С. 1200–1205.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С РАСТВОРИТЕЛЯМИ

А.Н. Прусов, М.В. Радугин, С.М. Прусова, Т.Н. Лебедева, А.Г. Захаров

Институт химии растворов РАН, Иваново (Россия) E-mail: anp@isc-ras.ru

При переработке целлюлозы химические, физико-химические процессы, в том числе гетерофазные химические реакции протекают с участием жидкостей. В связи с этим актуальны работы, посвященные выяснению механизма взаимодействия растворителей с целлюлозой, изучению физического состояния сорбата и его сольватирующей способности.

В результате термохимических исследований установлено, что тепловые эффекты взаимодействия воды с целлюлозой существенно зависят от начального содержания растворителя в полимере (рис. 1). Судя по характеру экспериментальной кривой, при содержании воды в исходном образце до ~4% (масс.) имеет место фазовый переход первого рода.

Сделано предположение, что при сорбции первых молекул воды имеет место их локализация в элементах застеклованных аморфных областей целлюлозы, имеющих внутренние напряжения. В результате возникает сегментальная подвижность макромолекул в этих наиболее напряженных участках полимера. Вследствие этого аморфная целлюлоза переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Благодаря возникновению сегментальной подвижности макромолекул полимера за счет сорбции молекул воды во внутренне напряженных областях целлюлозы происходит и завершение кристаллизационных процессов, о чем свидетельствует изменение наклона экспериментальной кривой (рис. 1).

Повышение степени кристалличности происходит до пределов, которые отвечают типичной структуре закристаллизованного полимера с наличием переходных цепей между отдельными кристаллитами и других дефектов.

При этом переход аморфной целлюлозы из стеклообразного в высокоэластическое состояние идентифицируется как фазовый переход второго рода, который не сопровождается отдачей или поглощением энергии.

Структурные изменения, происходящие в целлюлозе при ее взаимодействии с водой, связаны с влагопоглощением, которое происходит в основном в ее аморфных частях, т.е. аморфную часть целлюлозы будет характеризовать предельная сорбционная способность полимера.

Показано, что оценить степень аморфности (СА) можно используя формулу:

$$CA = n_s^{\infty} \cdot (n_s)^{-1}, \quad (1)$$

где n_s^{∞} – предельное число молей растворителя, которое сорбируется полностью аморфной целлюлозой и приходится на 1 моль глюкозидных звеньев; n_s – предельное число молей растворителя, которое сорбируется целлюлозой с данной степенью кристалличности и приходится на 1 моль глюкозидных звеньев.

С помощью эффузионного и калориметрического методов определено предельное количество воды, взаимодействующей с гидроксильными группами аморфной части полимера.

Исходя из этих данных, определено число молей воды, связанных при гидратационном взаимодействии 1 молем глюкозидных звеньев (табл. 1).

Согласно данным таблицы 1 с учетом степени аморфности целлюлозы число молей воды, присоединяющихся к 1 глюкозидному звену, лежит в пределах 4,5–5.

Если в первом приближении считать, что тепловой эффект взаимодействия глюкозидного звена для полностью аморфной целлюлозы обусловлен присоединением 5 или 4,5 молекул воды, то уравнение 1 превращается в уравнение 2 и 3 соответственно:

$$СК = 100 - 1{,}8 \cdot \omega \quad (2)$$

и

$$СК = 100 - 2 \cdot \omega, \quad (3)$$

где ω – предельная величина сорбции растворителя в адсорбционной фазе; СК – степень кристалличности.

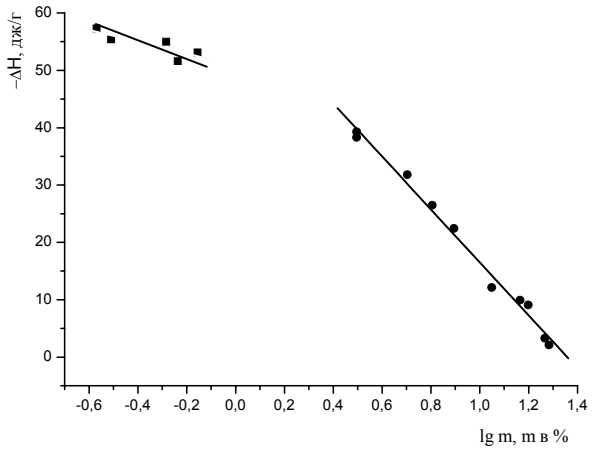


Рис. 1. Зависимость тепловых эффектов взаимодействия воды с древесной целлюлозой, обработанной в экструдере, от количества содержащейся воды в исходном образце

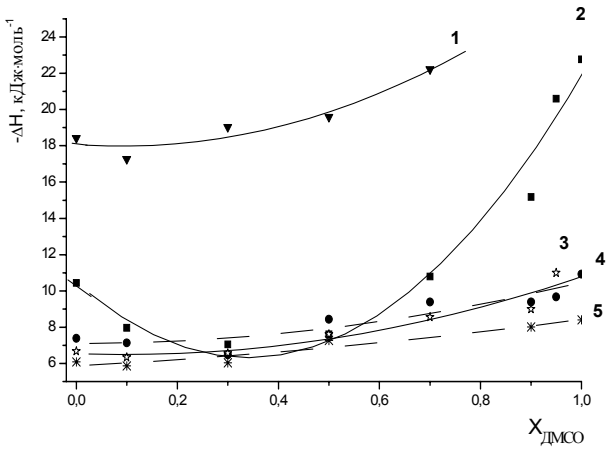


Рис. 2. Зависимость тепловых эффектов взаимодействия крахмала (1), древесной целлюлозы, обработанной в экструдере (2), льняной МКЦ (3), древесной МКЦ (4), хлопковой МКЦ (5) от состава смешанного растворителя

Таблица 1. Физико-химические характеристики образцов целлюлозы и крахмала

Полисахарид	ω, предельная величина сорбции воды на 1 кг полисахарида, %	ν, H_2O моль·звено$^{-1}$ (в аморфной области)	ν, H_2O моль·звено$^{-1}$ (полностью аморфный полимер)	Степень кристалличности (рентг.)	Степень кристалличности (уравнение 3)	Степень кристалличности (уравнение 4)
Древесная целлюлоза (исходная)	17,7	1,59	4,54	65,0	68,0	64,6
Льняная целлюлоза	20,1	1,82	4,58	60,3	64,0	59,8
МКЦ (льняная)	13,0	1,17	4,42	73,5	76,6	74,0
МКЦ (древесная)	14,9	1,34	4,70	71,5	73,2	70,2
Хлопковая целлюлоза	14,9	1,34	4,32	68,9	73,2	70,2
МКЦ (хлопок)	12,0	1,08	4,54	76,2	78,4	76,0

Исходя из данных таблицы 1 величины СК, рассчитанные по уравнению 3, наиболее близки к величинам, определенным рентгенографическим методом. Некоторое расхождение экспериментальных величин СК, определенных двумя методами, связано с погрешностью в их определении. При этом для оценки СК выбор уравнения 2 или 3 принципиального значения не имеет, так как любое из них дает сравнительную характеристику образцов целлюлозы по СК, имея в виду, что данные уравнения характеризуют в первую очередь степень доступности матрицы целлюлозы к растворителю. Степень же доступности растворителя к матрице целлюлозы зависит не только от СК, но и наличия тех или иных примесей.

Наличие экзотермического минимума при м.д. ДМСО ~ 0,3 связано с возрастанием доли ассоциатов из молекул ДМСО, сольватированных молекулами воды (рис. 2, кривая 2). Последнее обстоятельство способствует уменьшению сольватирующей способности смешанного растворителя.

Дальнейшее повышение содержания ДМСО до ~0,6 м.д. приводит к появлению кластеров, представляющих собой молекулы воды, окруженные ассоциатами ДМСО. Это способствует росту экзотермичности процесса взаимодействия растворителя с полимером. При содержании ДМСО более 0,6 м.д. образуется структура смешанного растворителя, содержащая ассоциаты, которые наблюдаются в чистом ДМСО. Благодаря такой структуре смешанного растворителя резко возрастает экзотермичность процесса взаимодействия смешанного растворителя с целлюлозой.

Следует ожидать, что изменение сольватирующей способности смешанного растворителя различного состава по отношению к полимеру должно отразиться на степени доступности структуры и набухания целлюлозы.

В предположении о сохранении стехиометрии адсорбционных центров поверхности целлюлозы мы полагали, что число молей растворителя абсорбированного целлюлозным полимером и способного образовывать водородные связи, связано с числом молей воды, взаимодействующей с полимером:

$$n_s \cdot (n_{aq})^{-1} = M_{aq} \cdot (M_s)^{-1}, \quad (4)$$

где, n_s и n_{aq} – число молей растворителя и воды, которые образуют насыщенный раствор в данном образце целлюлозы; M_{aq} и M_s – молярные массы воды и растворителя. При этом число молей воды, образующей насыщенный раствор в 1 моле глюкозидных звеньев полностью аморфной целлюлозы равно 5 или 4,5.

Исходя из вышеизложенного для оценки степени доступности (СД) полимерной матрицы целлюлозы к растворителю вполне пригодны уравнения 2 или 3.

С помощью уравнения 3, используя термохимические и сорбционные данные, были рассчитаны величины изменения степени доступности полимерной матрицы и тепловых эффектов взаимодействия смешанного растворителя в зависимости от содержания его в полимерной матрице (табл. 2).

Данные таблицы 2 наглядно показывают влияние состава растворителя и природы целлюлозы на доступность полимерной матрицы к сорбату. Следовательно, тепловой эффект взаимодействия смешанного растворителя с целлюлозой объясняется доступностью структуры целлюлозы к растворителю.

Таблица 2. Тепловые эффекты взаимодействия целлюлозы, обработанной в экструдере со смесью вода–ДМСО

Полисахарид	Древесная Ц, обработанная в экструдере				МКЦ, древесная			
Содержание растворителя в полимере, $X_{ДМСО}$	ω, % растворителя в 1 г целлюлозы	n молей растворителя на 1 моль глюкозидных звеньев	$-\Delta H$, кДж·г$^{-1}$ целлюлозы	СД	ω, % растворителя в 1 г целлюлозы	n молей растворителя на 1 моль глюкозидных звеньев	$-\Delta H$, кДж·г$^{-1}$ целлюлозы	СД (уравнение 3)
0	19,4	1,75	64,41	38,8	14,9	1,34	45,57	29,8
0,1	14,91	1,34	49,22	29,8	13,35	0,277	44,07	26,7
0,3	13,18	0,273	43,5	26,4	12,13	0,251	40,02	24,3
0,5	14,22	0,295	46,91	28,4	15,79	0,327	52,11	31,6
0,7	20,18	0,419	66,58	40,4	17,57	0,364	57,97	35,1
0,9	28,38	0,589	93,65	56,8	17,52	0,363	57,91	35,0
0,95	38,58	0,8	127,13	77,2	18,11	0,376	59,76	36,2
1	42,2	0,875	140,48	84,4	20,5	0,425	67,45	41,0

ТРЕХМЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

Я.В. Казаков

Архангельский государственный технический университет, наб. Северной Двины,17, Архангельск, 163002 (Россия) E-mail: kazakov@agtu.ru

Компьютерное моделирование – перспективный и популярный метод познания, открывающий широкие возможности для поиска путей получения целлюлозно-бумажных материалов с заданными свойствами.

В трехмерной структуре бумаги большинство волокон распределено в направлении, параллельном ее плоскости. Для количественной оценки структурной анизотропии бумаги используют характеристики отдельных волокон (средняя длина *l*, средний угол ориентации волокна к определяющему направлению α, степень их искривленности – фактор формы *f*) и стохастические свойства структуры (распределение по длине волокна, распределение величины угла ориентации волокна, распределение величины фактора формы волокна). При этом ключевую роль приобретают характеристики отдельных волокон, образующих стохастическую структуру [1].

При моделировании трехмерной структуры листа бумаги первым и необходимым шагом является моделирование отдельных волокон. При этом требуется более подробная информация не только об общей и усредненной степени искривленности волокон, но и о расположении волокон и траектории их изгиба в плоскости структуры листа. Трехмерная модель строится на основании информации о траектории волокна, описываемой кривой линией (рис. 1), и информации о поперечном сечении волокна, имеющего форму эллипса с различной величиной сплющенности (рис. 2).

Проведенные ранее исследования на лабораторных образцах бумаги из хвойной и лиственной беленой целлюлозы с различной степенью помола, с применением усовершенствованной методики автоматизированного анализа изображения бумажной отливки, содержащей окрашенные волокна [2], показали, что траектория расположения волокна хорошо описывается полиномом 3 степени [4]. Поскольку в ряде случаев имеют место нефункциональные зависимости, то для моделирования траектории волокон мы использовали параметрически задаваемые кривые Безье третьего порядка (рис. 3), которые строятся по четырем точкам (0..3) и отвечают зависимости:

$$x(t) = a_x t^3+b_x t^2+c_x t+x_0$$

$$y(t) = a_y t^3+b_y t^2+c_y t+y_0,$$

где a_x; b_x, c_x и a_y; b_y, c_y – коэффициенты, определяемые через координаты x_i,y_i точек 0..3.

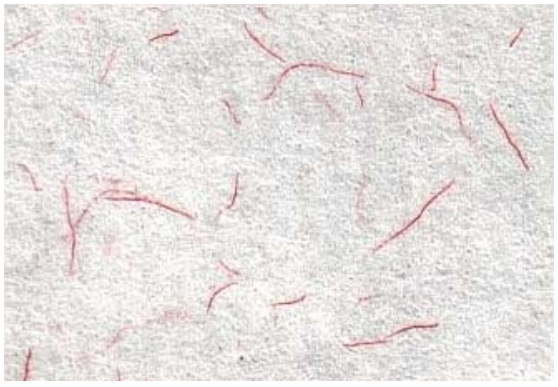


Рис. 1. Участок отливки бумаги с окрашенными волокнами [2]

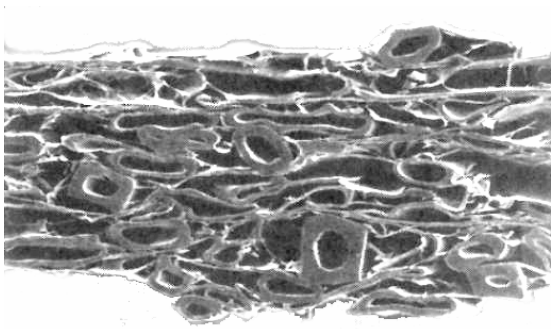


Рис. 2. Микрофотография поперечного сечения бумаги [3]

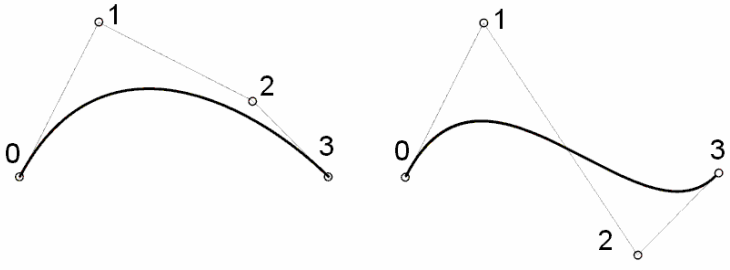


Рис. 3. Построение кривой Безье по базовым точкам 0…3

Для проведения моделирования разработана программа для ЭВМ, алгоритм включает в себя три этапа: 1) расчет траектории волокна в плоскости; 2) расчет поперечного сечения волокна; 3) трехмерное представление образа волокна. Исходными данными для моделирования траектории расположения волокна в плоскости листа являются: длина волокна, l, мм; фактор формы f (кривизна); угол к определяющему направлению α; координаты (x_c,y_c) центра волокна. Координаты базовых точек кривой Безье $(x_i,y_i$, где i=0..3) подбираются по разработанному алгоритму, чтобы длина и кривизна кривой соответствовали заданию. Варьируя число звеньев в ломаной линии, составляющей кривую Безье, можно добиться заданной гладкости кривой.

Примеры моделирования траектории волокна хвойной целлюлозы в плоскости листа представлены на рисунке 4. Длина волокна принята постоянной – 3 мм, фактор формы f и угол ориентации α изменяются в пределах, определенных экспериментально [4]. Форма моделей соответствует изображениям волокон, получаемых при визуальном анализе формы окрашенных волокон в листе, на рисунке 2 [2]. Это подтверждает корректность подхода при использовании кривых Безье, а установленные ранее параметры стохастической структуры с использованием законов распределения открывают путь к моделированию трехмерной структуры бумаги.

Исходные данные для моделирования поперечного сечения (профиля) волокна: ширина волокна b, мкм, толщина стенки волокна δ, мкм и степень сплюснутости t, %. В качестве геометрической основы принят многоугольник в форме эллипса с числом ребер n от 4 до 36. Результаты моделирования профиля волокна представлены на рисунке 5. Форма моделей соответствует изображениям, полученным на микрофотографии поперечного сечения бумаги (рис. 2).

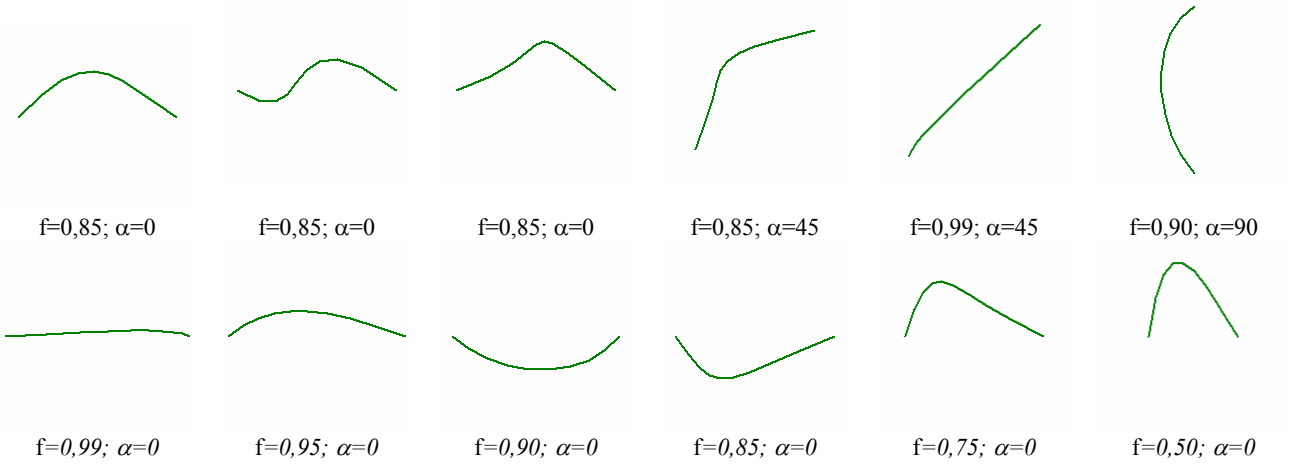


Рис. 4. Результаты моделирования траектории волокон с использованием кривой Безье

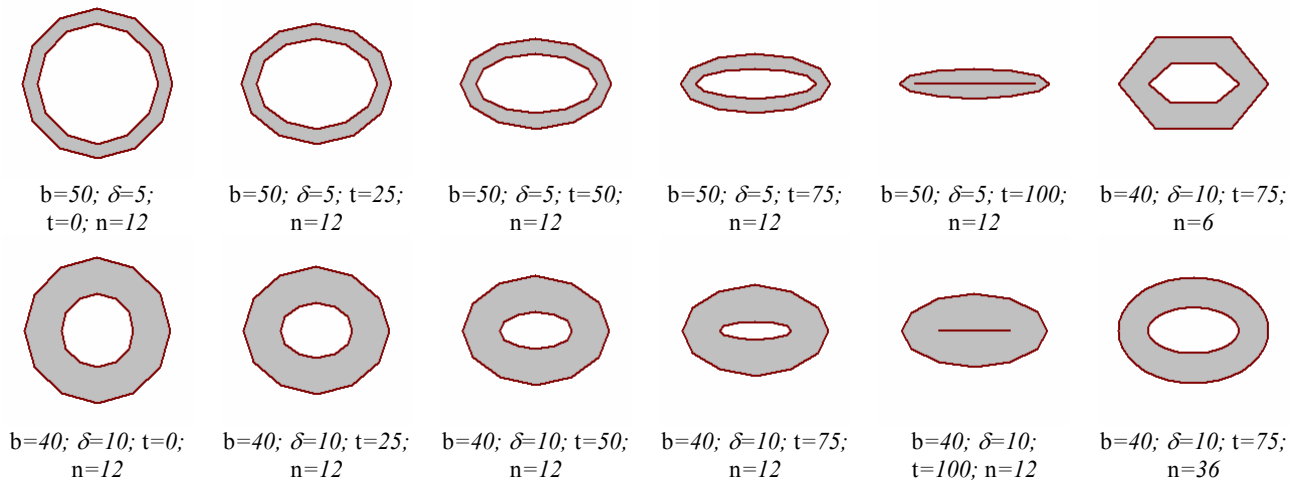
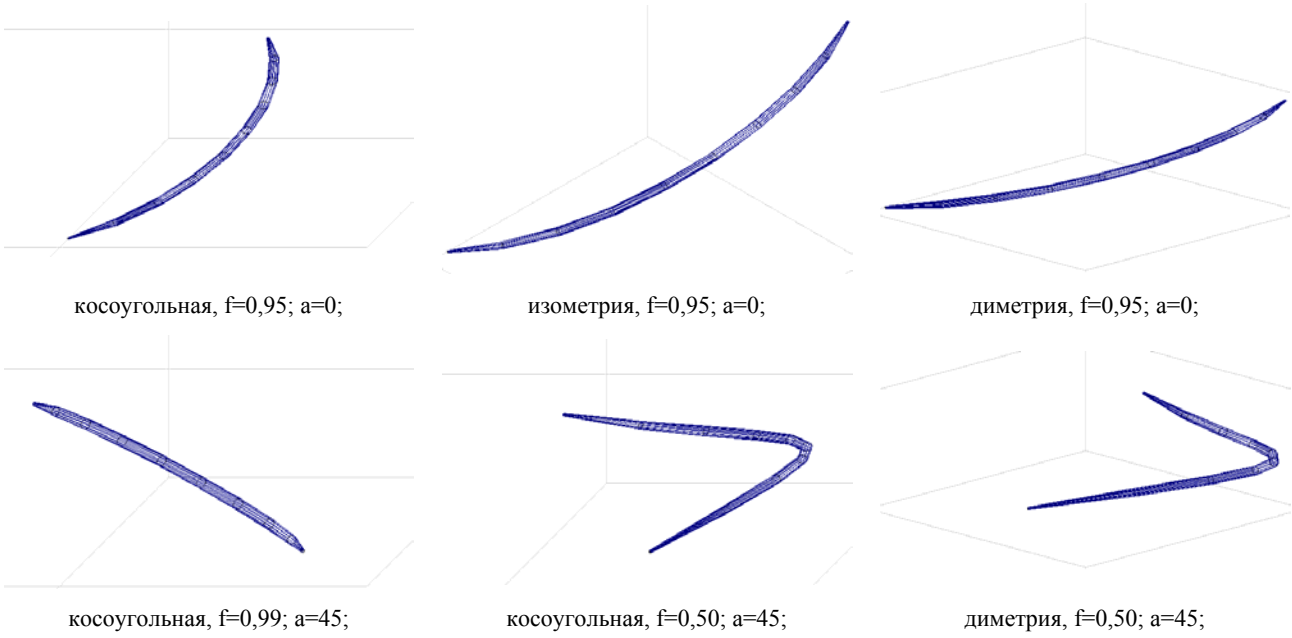


Рис. 5. Результаты моделирования профиля волокон

При построении трехмерного образа волокна в виде многогранника выполняется расчет координат его вершин в трехмерном пространстве. Количество граней зависит от принятого числа звеньев траектории волокна и числа ребер эллипса поперечного сечения. Концы волокон моделируются за счет уменьшения размеров сечения волокна. При получении плоского изображения трехмерного тела используются аффинные преобразования координат и построение проекций выбранного типа – косоугольной, изометрии или диметрии. Результаты моделирования хвойных волокон с длиной l=2,9 мм, шириной b=50 мкм и с различным фактором формы f и углом ориентации α к оси X представлены на рисунке 6.



косоугольная, f=0,95; a=0; изометрия, f=0,95; a=0; диметрия, f=0,95; a=0;

косоугольная, f=0,99; a=45; косоугольная, f=0,50; a=45; диметрия, f=0,50; a=45;

Рис. 6. Результаты трехмерного моделирования целлюлозных волокон

Заключение. Предложен метод получения трехмерной модели целлюлозных волокон различных размеров, формы и ориентации волокон. Разработан и реализован алгоритм моделирования трехмерного изображения волокна. Это позволяет визуально оценить волокно с заданными морфологическими и геометрическими характеристиками. Подготовлен математический аппарат и программное обеспечения для моделирования трехмерной структуры бумаги.

Список литературы

1. Niskanen Kaarlo, Kajanto Isko, Pakariner Pekka. Papermaking Science and Technology. Paper physics. Otaniemi, 1998. V. 16. 324 p.
2. Казаков Я.В., Зеленова С.В., Комаров В.И., Чухчин Д.Г., Майоров И.С. Автоматизированный метод определения структурно-ориентационного состояния целлюлозных волокон в бумажном листе // Академическая наука и ее роль в развитии производительных сил в северных регионах России: Мат. Всерос. конф. Архангельск, 2006. Опт. диск (CD-ROM).
3. Размол при низкой концентрации [Электронный ресурс] // Семинар фирмы Andritz 11 мая 2005 г. Архангельск, 2005. Опт. диск (CD-ROM).
4. Зеленова С.В., Казаков Я.В., Комаров В.И. Анализ формы целлюлозных волокон в структуре бумажного листа // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Мат. II Всерос. конф. Барнаул, 2005. Кн. I. С. 40–48.

ЛЬНЯНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ И СЕРЕБРА

А.М. Михаилиди[1], Н.Е. Котельникова[2], Н.П. Новоселов[1]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Б. Морская ул., 18, Санкт-Петербург, 191186 (Россия)

[2]Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой пр., 31, Санкт-Петербург, 199004, (Россия) E-mail: amikhailidi@yahoo.com

В последние годы исследователи проявляют интерес к получению и изучению свойств материалов на основе полимеров, содержащих наночастицы металлов. Это связано с тем, что металлополимеры приобретают уникальные свойства благодаря присутствию в них частиц металлов нанометровых размеров, имеющих особые характеристики [1–3]. В последние несколько лет проводятся исследования диффузионно-восстановительного способа введения наночастиц металлов в природные полимеры, такие как целлюлоза и ее производные [3–5]. В данном докладе представлены результаты исследования получения и изучения свойств материалов на основе льняных волокон (ЛМ) и наночастиц серебра или меди. В качестве ЛМ были использованы отбеленные льняные волокна, льняная ткань и нетканый материал. С точки зрения кристаллографической структуры, определенной методом широкоуглового рентгеновского рассеяния, льняные волокно и ткань, состоящие в основном из целлюлозы, были отнесены к струк-

турной модификации целлюлозы I, нетканый материал, состоявший из смеси льняных и гидратцеллюлозных волокон, представлял собой смешанный тип структуры целлюлозы I и целлюлозы II*.

Диффузионно-восстановительный способ получения композитов металл–полимер состоял из двух последовательных этапов: диффузии ионов металлов из растворов их солей $AgNO_3$ (в присутствии водного раствора аммиака 0,5–15,0 об.%) или $Cu(CH_3COO)_2$ в щелочной среде) в полимерную матрицу и химического восстановления ионов металла. При взаимодействии аммиачного комплекса серебра с материалами происходила координация иона $[Ag(NH_3)_2]^+$ с гидроксильными группами макромолекулы целлюлозы, вслед за которой – восстановление ионов серебра до Ag(0), индуцированное видимым светом и слабым нагреванием, т.е. за счет редуцирующих свойств альдегидных групп самой матрицы. Целлюлоза в этом случае играла роль восстановителя. При этом содержание серебра в материалах не превышало 2.0 масс. %. При изменении экспериментальных условий и использовании восстановителей было достигнуто содержание серебра до 17.5 масс. %. Для восстановления ионов меди использовали восстановитель $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$. Температуру реакции варьировали от 25 до 95 ºС, pH от 7 до 10, продолжительность реакции от 1 до 3 ч, молярное соотношение восстановитель/металл от 4 до 30.

Содержание металла в полученных материалах, определенное с помощью элементного анализа, составляло от 0,2 до 17,5 масс. % серебра, или от 1,2 до 2,2 масс. % меди.

Методом широкоуглового рентгеновского рассеяния было также показано, что восстановленные серебро и медь присутствуют в объеме в виде Ag(0) или Cu (0) и Cu_2O, а целлюлозная матрица в процессе диффузионно-восстановительного процесса не изменяла кристаллическую структуру. Методом сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что на поверхности волокон матриц льняных материалов и в их объеме содержались наночастицы серебра (в случае восстановления ионов серебра) или меди (в случае восстановления ионов меди) (табл.). Как видно из таблицы, частицы металлической меди или оксида меди присутствовали как в виде наночастиц, так и в виде микрочастиц, размеры которых существенно превышали размеры наночастиц. Тем не менее фракция наночастиц являлась достаточно высокой.

Содержание серебра или меди в льняных материалах и размер наночастиц

Образцы	Содержание металла, масс. %	Диапазон размеров частиц на поверхности, нм
Льняная ткань+Ag	0,6–17,5	15–65
Льняная ткань+Cu	1,2	60–875
Нетканый материал+Cu	2,2	25–1875

Серебросодержащие льняные материалы даже при содержании в них металлического серебра 0,2–1,0 масс. % обладают высоким уровнем антимикробной активности по отношению к широкому ряду различных штаммов бактерий. Такие материалы могут быть использованы в качестве бактерицидных перевязочных средств, для производства медицинской одежды, нижнего и постельного белья, предметов гигиены [4].

Наночастицы металлической меди также способны проявлять антимикробные свойства [6]. В настоящее время проводятся исследования антимикробной активности полученных медьсодержащих льняных материалов.

Список литературы

1. Беданоков А.Ю., Микитаев А.К., Борисов В.А., Микитаев М.А. Полимерные нанокомпозиты: современное состояние вопроса // Международный форум по нанотехнологиям Rusnanotech 08 (http://www.rusnanoforum.ru/cgi-bin/show.pl?option=show_smcat&id=35)
2. Kapoor S., Gopinathan C. Reduction and aggregation of silver, copper and cadmium ions in aqueous solutions of gelatin and carboxymethyl cellulose // Radiation Physics and Chemistry. 1998. V. 53. P. 165–170.
3. Vainio U., Pirkkalainen K., Kisko K., Goerigk G., Kotelnikova N.E., Serimaa R. Copper and copper oxide nanoparticles in a cellulose support studied using anomalous small-angle x-ray scattering // European Journal of Physics. 2007. D. 42. P. 93–101.
4. Патент 2256675 РФ. Способ получения серебросодержащих целлюлозных материалов / Котельникова Н.Е., Лашкевич О.В., Панарин Е.Ф. // БИ. 2005. № 20.
5. Котельникова Н.Е., Демидов В.Н., Вегенер Г., Виндайзен Е. Механизм диффузионно-восстановительного взаимодействия микрокристаллической целлюлозы с ионами серебра // Журнал общей химии. 2003. Т. 73, Вып. 3. С. 456–464.
6. Патент 2171693 РФ. Повязка для лечения инфицированных ран / Фарберова Е.А., Вольхин В.В., Кислых Ф.И., Комлев В.В. и др. // БИ. 2001. №22.

* Некоторые образцы льняных материалов были любезно предоставлены к.т.н., ст.н.с. Института химии растворов РАН В.Н. Галашиной

АКТИВАЦИЯ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ ЕЕ ВЫДЕЛЕНИЯ

А.С. Сидиков, Г.Р. Рахманбердиев

Ташкентский химико-технологический институт, ул. Навои, 32, Ташкент, 100011 (Узбекистан)
E-mail: sidikov_a@mail.ru

Одним из основных условий, обеспечивающих высокое качество материалов, получаемых из целлюлозы и ее производных, является качество исходной целлюлозы. Получение легко перерабатываемой целлюлозы из хлопкового линта сопряжено со значительными трудностями. Она должна быть очень чистой при определенной средней степени полимеризации и обладать высокой реакционной способностью. Реакционная способность и чистота целлюлозы во многом зависят как от качества линта и технологии ее получения, так и от добавления активирующего агента в одной из стадии технологического процесса.

В технологических процессах получения целлюлозы, наряду с удалением нецеллюлозных примесей, происходит также и ряд структурных изменений в целлюлозных волокнах. В связи с этим нами проводились широкие исследования надмолекулярной структуры целлюлозы на каждых этапах технологического процесса с добавлением аминов в качестве активатора с использованием методов электронной микроскопии, рентгенографии, ИК-спектроскопии, сорбции паров воды и определение плотности.

Проведены нами также эксперименты по повышению реакционной способности целлюлозы, путём добавления моноэтаноламина (МЭА) на стадиях варки линта или в стадии щелочения целлюлозы. Опыты показали, что введение МЭА как в процессе варки, так в процессе щелочения приводит к существенному увеличению реакционной способности целлюлозы, причем наилучший эффект наблюдается при добавке МЭА на стадии щелочения. Поэтому для получения высококачественной целлюлозы МЭА добавлялся далее только в стадии щелочения. При этом были проведены опыты, в которых применяющийся раствор МЭА использовался многократно.

Для оценки реакционной способности полученных образцов целлюлозы были получены их триацетаты и определены показатели качества (ПК). Полученные данные приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, добавление МЭА в стадии щелочения не влияет на содержание α-целлюлозы и на степень полимеризации (СП). При ацетилировании целлюлозы, облагороженной, в присутствии МЭА сокращается время ацетилирования, улучшается фильтруемость и соответственно ПК целлюлозы. Так, если исходная целлюлоза имеет ПК=6,7, то использование для щелочения 1%-ного раствора МЭА значение ПК повышается до 9,4–10,8; а при использовании 3%-ного раствора МЭА повышается до 16–17,6. Повторное использование раствора для щелочения приводит к повышению реакционной способности целлюлозы, особенно в случае 3%-ного раствора МЭА (ПК-17,6). Изучение капиллярной структуры и плотности полученных образцов целлюлозы показало, что с увеличением показателя качества образцов наблюдается уменьшение их плотности, увеличения радиуса капилляров и их объемы (табл. 2).

Как видно из таблицы 2, с уменьшением плотности целлюлозы, увеличением эффективного радиуса капилляров и их объемов (от 260 до 12000) наблюдается возрастание показателей качества целлюлозы. Так, если в контрольном образце целлюлозы объем капилляров радиусом 260–1000 Å составлял всего 0,0064 см^3, то в образце, полученном с добавкой МЭА в стадии щелочения, – 0,0141 см^3/г. В контрольном образце, отсутствуют поры радиусом 1000–4000 Å. В то же время у целлюлозы с ПК-9,4 объем капилляров составляет 0,0044 см^3/г, а с ПК-16 – 0,0157 см^3/г. Подобная же зависимость наблюдается и с капиллярами с радиусом 4000–12000 Å.

Таблица 1. Влияние концентрации МЭА при щелочении на реакционную способность целлюлозы

Концентрация МЭА, %	СП целлюлозы	α-целлюлоза, %	Время ацетилирования, мин	Реакционная способность		
				Прозрачность, %	Фильтруемость, см^3 / 70мин	ПК
-	1070	99,8	21	90,0	350	6,7
1	1094	99,8	18	90,5	450	9,4
1*	1090	99,7	19	90,5	540	10,8
3	1150	99,7	17	99,5	700	16,0
3*	1080	99,8	19	94,5	850	17,6

* Повторное использование раствора для щелочения.

Таблица 2. Распределение капилляров в различных препаратах целлюлозы

ПК	Плотность, г/см^3	Радиус капилляров, А°				
		35–100	100–260	260–1000	1000–4000	4000–12000
		Объем капилляров, см^3/г				
6,7	1,5467	0,0148	0.0110	0.0064	–	–
9,4	1,5400	0,0283	0,0083	0.0141	0,0044	0,0201
16,0	1,5375	0,0134	0,0139	0,0141	0,0157	0,0231

В процессе указанных обработок происходит существенное изменение морфологической и надмолекулярной структуры как поверхностного слоя, так и внутренних фибриллярных участков целлюлозного волокна.

Поверхностная структура линта характеризуется наличием складок, расположенных под острым углом к оси волокна (рис. 1а). В процессе натронной варки в результате набухания и частичного удаления жиро-восковых и пектиновых веществ уменьшаются складки, но фибриллярная структура первичного слоя волокна не выявляется (рис. 1б). После гипохлоритной отбелки и обработки 2%-ным раствором щелочи, при 70 °С, а также добелки двуокисью хлора и кисловки полностью растворяются остатки нецеллюлозной массы. Поэтому на поверхности образца выявляются обрывки фибриллярной структуры первичной стенки, а в отдельных участках волокно можно обнаружить, даже фибриллярную структуру первого слоя (S_1) вторичной стенки (рис. 1в).

Добавления МЭА в процессе щелочения приводят к значительному набуханию фибриллярной структуры поверхностного слоя целлюлозы (рис. 1г).

Исследуя реплику поверхности указанных выше образцов целлюлоз, можно заключить, что в результате процессов облагораживания происходит удаление кутикулы с поверхности волокна. В результате раскрывается фибриллярная структура первичной стенки, даже в отдельных участках волокна проявляется первый (S_1) слой вторичной стенки. Добавление МЭА вызывает набухание фибриллярной структуры поверхности.

Интересные результаты были получены при исследовании ультратонких поперечных срезов указанных выше образцов.

Из рисунка 2а легко заметить, что поперечный срез линта, как и в случае хлопкового волокна, состоит из первичной, вторичной и третичной стенки, а также из центрального канала. Наибольшую массу волокна составляет его вторичная стенка, которая имеет слоистую плотноупакованную фибриллярную структуру. После натронной варки на поперечных срезах ясно виден эффект набухания структурных элементов – диаметр фибриллярных пучков увеличивается (рис. 2б). После гипохлоритной отбелки и обработки 2%-ным раствором щелочи, а также добелки двуокисью хлора и кисловки имеет место некоторое набухание и расслоение микрофибрилл целлюлозы. Добавление МЭА в процессе щелочения приводит к повышению эффекта набухания структурных элементов целлюлозы (рис. 2в).

Как было замечено выше, при щелочении с МЭА происходит усиление эффекта набухания фибриллярных элементов и расслоение внутренней структуры (рис. 2г).

Далее, чтобы установить глубины происходящих структурных изменений целлюлозы в условиях проведенных технологических обработок, нами были изучены кристаллиты микрофибрилл, полученных гетерогенным кислотным гидролизом раствором серной кислоты (рис. 3).

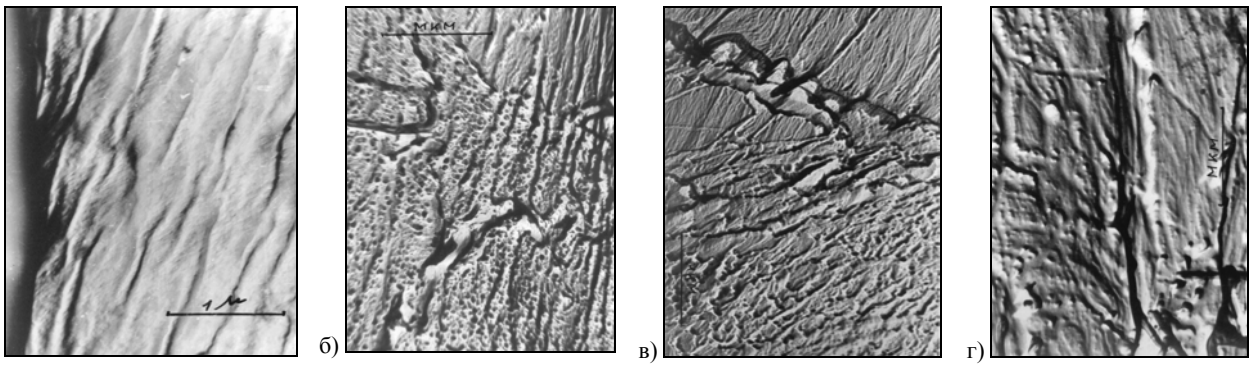


Рис. 1. Электронные микрофотографии реплик поверхности: исходного хлопкового линта (а) и после натронной варки (б), после гипохлоритной отбелки и кисловки (в), шелочения с добавкой МЭА. Волокно можно обнаружить, даже фибриллярную структуру первого слоя (S_1) вторичной стенки (рис. 1в)

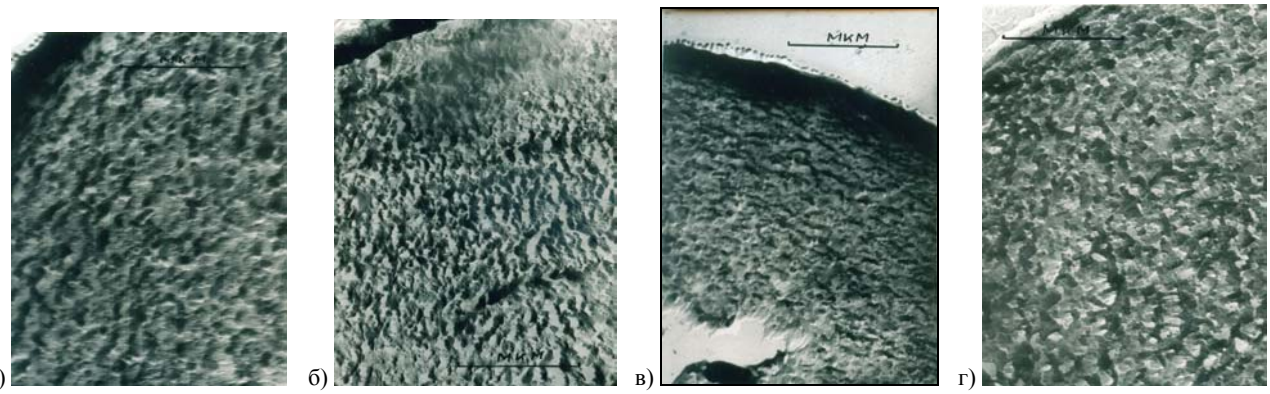


Рис. 2. Электронные микрофотографии ультратонких поперечных срезов: исходного хлопкового линта (а) и после натронной варки (б), после гипохлоритной отбелки и кисловки (в), шелочения с добавкой МЭА

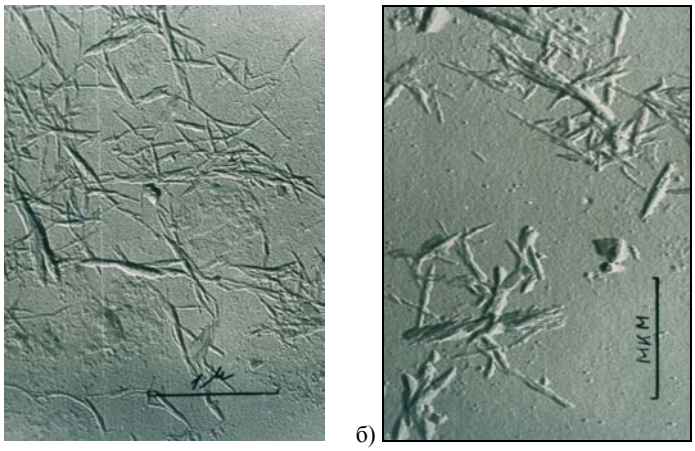


Рис. 4. Электронные микрофотографии кристаллитов микрофибриллы целлюлозы: исходного хлопкового линта (а) и после натронной варки, гипохлоритной отбелки, кисловки, шелочения с добавкой МЭА (б)

При гидролизе хлопкового линта обнаруживаются фибриллы длиной до нескольких десятков мкм (рис. 3а). Очевидно, содержание нецеллюлозных веществ оказывает защитное действие при гидролизе и предохраняет микрофибриллы от глубокого распада, до предельной СП.

Ширина кристаллитов линта ниже, чем у хлопкового волокна, и колеблется в пределах у 36–40 $\mathring{A}$, тогда как у хлопка 57 $\mathring{A}$. После натронной варки при гидролизе образуются более короткие анизодиаметричные частицы (рис. 3б).

Последующие стадии процесса облагораживания не приводит к существенным изменениям кристаллических участков микрофибрилл целлюлозы.

Можно заключить, что активационные обработки хлопковой целлюлозы в технологических процессах ее выделения из линта с добавлением МЭА в стадии шелочения приводят только к межфибриллярному набуханию и разрыхлению их взаимной упаковки, в результате которых улучшается доступ молекул этирифицирующих реагентов к гидроксильным группам макромолекулы.

ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКИ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДРОЖЖЕВЫХ И РАСТИТЕЛЬНЫХ КЛЕТОК

А.Л. Бычков[1], К.Г. Королёв[2], Е.И. Рябчикова[3], О.И. Ломовский[1]

[1]Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, E-mail:issch@solid.nsc.ru

[2]Новосибирский государственный университет, Научно-образовательный центр молекулярного дизайна и экологически безопасных технологии

[3]Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор», Новосибирск

Методом просвечивающей электронной микроскопии изучено влияние механической обработки (стесненного удара) на морфологию клеточной стенки. В качестве примеров рассмотрены клетки *Saccharomyces cerevisiae,* низколигнифицированные клетки злаковых и высоколигнифицированные клетки многолетних растений *Elaeis guineensis*. Для выявления изменений надмолекулярной структуры клеточной стенки использованы обработка осмиевой кислотой и контрастирование серебром с последующим микроскопическим исследованием клеток и их срезов.

Основное содержание доклада. Механическая активация [1] признана одним из эффективных методов повышения реакционной способности твердых фаз и многофазных систем, например, минерального сырья. Значительный практический интерес представляют методы, позволяющие получать активированные гетерогенные системы. Области применения таких систем разнообразны, имеется множество удачных технологических решений, например, в фармации [2, 3].

Сведения о физико-химических основах механохимических методов в переработке биогенного сырья носят отрывочный характер. К основным факторам, ответственным за повышение реакционной способности, относят механическое разрушение клеток, уменьшение размера частиц, увеличение границы раздела реагирующих фаз. Принципиальное отличие растительного сырья от минерального – структурирование на уровне тканей, клеток, клеточных стенок – определяет актуальность проблемы.

В докладе рассмотрены физико-химические изменения, которые претерпевает в ходе механической активации клеточная стенка – основа биологического материала. Ниже в качестве примеров рассмотрены клеточные стенки дрожжей растений.

На рисунке 1 представлены микрофотографии исходных дрожжевых клеток, обработанных аммиачными комплексами серебра (1-а), и ультратонкий срез клеток, обработанных реагентом на белки осмиевой кислотой (1-г). На срезе стенка слабо контрастирована, преимущественно контрастирован внешний слой, при большем увеличении отслеживается известная морфология стенки, клетки имеют свойственную дрожжам морфологию [4, 5].

Для клеток, обработанных серебром, наблюдается незначительное восстановление серебра компонентами клетки (рис. 1-а). Восстановление серебра преимущественно протекает внутри клетки. Клеточная стенка слабо контрастирована ввиду низкой концентрации центров зародышеобразования. В нативной стенке полисахариды формируют устойчивые структуры, в которых содержание доступных восстанавливающих центров невелико.

После механической обработки клетки имеют искаженную форму, целостность большинства клеток нарушается (рис. 1-д). Электронно-плотное вещество в основном представлено детритом. Стенки имеют вид лент, слабо контрастированных осмиевой кислотой. Контрастирование в основном затрагивает клеточный детрит (рис. 1-д, е).

Для клеточной стенки дрожжей, подвергнутых механической обработке, отмечена бо́льшая проницаемость по отношению к серебру (рис 1-б). Встречаются истонченные фрагменты клеточных стенок, эти фрагменты содержат наночастицы серебра, что свидетельствует о нарушении надмолекулярной организации глюкана, которое сопровождается повышением содержания доступных центров зародышеобразования, на них и протекает восстановление серебра.

Установлено, что в ходе механической обработки реакционная способность глюкана стенки по отношению к ферментативному гидролизу глюканазами значительно увеличивается. По-видимому, имеет место нарушение взаимодействий между структурными элементами клеточной стенки – внешним и внутренним маннанопротеиновым и средним глюкановым слоями. Диффузионные ограничения при взаимодействии дефектных структур с растворами ферментов в значительной степени снимаются. На рисунке 1-в представлена фотография активированных клеток, которые обработаны раствором глюканазы, а затем серебра. Существенное повышение числа центров зародышеобразования связано с активацией полисахаридов клеточной стенки по отношению к ферментативному гидролизу. В основе этого эффекта, вероятно, лежит как нарушение связей между поверхностным слоем маннанопротеинов и глюканом, так и снижение степени упорядочения (кристалличности) самого глюкана в ходе механической обработки.

На рисунке 2 представлены ультратонкие срезы высоколигнифицированных растительных клеток *Elaeis guineensis*. Показано, что в процессе механической обработки растительное сырье данного типа ведет себя отличным от дрожжевой клеточной стенки образом. Механическая активация приводит преимущественно к фрагментации материла посредством образования крупных осколков. Формирование осколков происходит через распространение трещин вдоль силикатных каналов. Данные осколки отделяются (отслаиваются) от протяженных целлюлозных элементов. Показательным для данного вида сырья является то, что после механической активации не наблюдается разупорядочения слоев ультраструктуры клеточной стенки. До механической активации были различимы слои порядка 50–100 нм, после механической активации слои порядка 30 нм также различимы. Наиболее вероятный механизм этого эффекта заключается в скольжении слоев друг относительно друга. Разупорядочение структуры самого слоя, по-видимому, при этом не происходит.

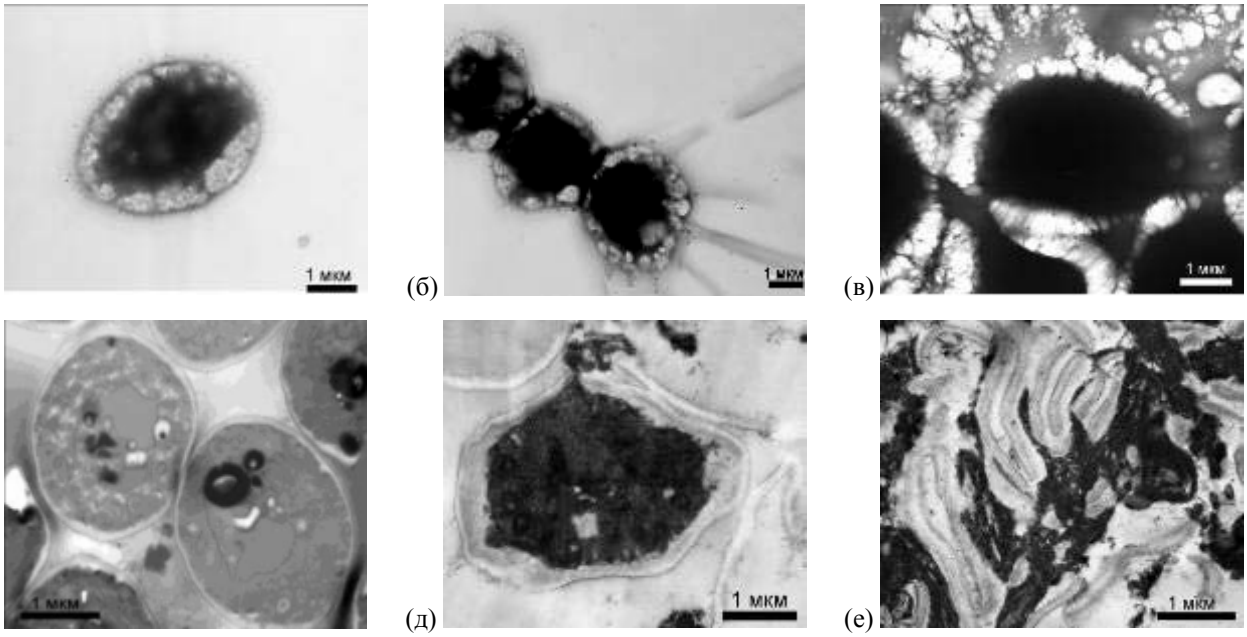


Рис. 1. Препараты дрожжевых клеток, обработанных аммиачными комплексами серебра (*а–в*), ультратонкие срезы препаратов, контрастированных осмиевой кислотой (*г–е*)

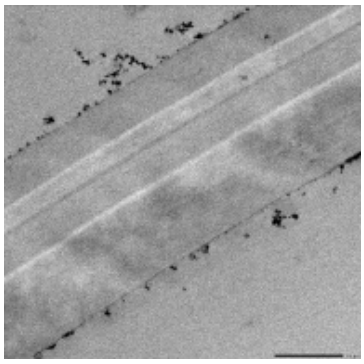
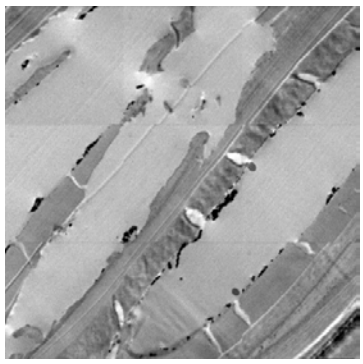
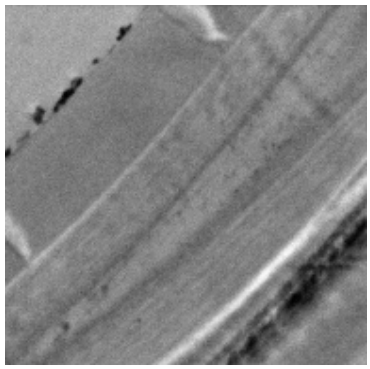
а)  б)  в) 

Рис. 2. Ультратонкие срезы препаратов высоколигнифицированных дрожжевых клеток: *а* – исходные клетки, *б* – клетки после механической активации, *в* – увеличенный фрагмент *б*. Масштабная линейка – 1 мкм

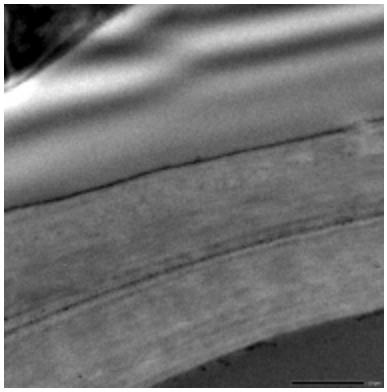
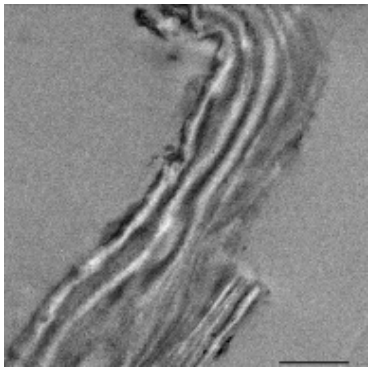
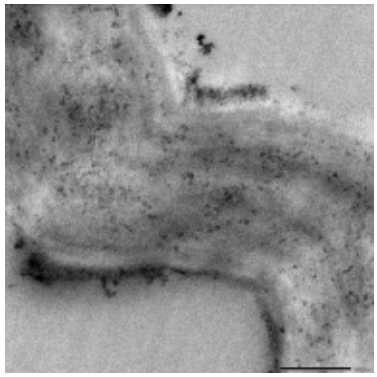
а)  б)  в) 

Рис. 3. Ультратонкие срезы препаратов низколигнифицированных дрожжевых клеток: *а* – исходные клетки, *б* – клетки после механической активации, *в* – увеличенный фрагмент *б*. Масштабная линейка – 1 мкм

На рисунке 3 представлены ультратонкие срезы низколигнифицированного растительного сырья – соломы злаковых. Как и в предыдущем случае, клеточная стенка состоит из чередующихся тонких слоев, но в тех же условиях активация приводит не только к фрагментации материала, но и к существенному изменению ультраструктуры клеточной стенки. Нарушается сплошность слоев, наблюдается их существенное утолщение и заметное разделение. Для некоторых частиц отмечается выраженный диффузный характер слоев, вплоть до перемешивания компонентов. Подобные изменения приводят к существенному повышению реакционной способности. Существенно возрастает сорбционная емкость материала по отношению к низкомолекулярным соединениям. Найдено, что увеличивается растворимость неструктурированных полисахаридов и лигнина.

Заключение. Механическая активация биогенного сырья позволяет увеличить реакционную способность клеточной стенки благодаря ее механическому разрушению, разупорядочению надмолекулярной структуры, образованию композитов. Вклад каждого из перечисленных процессов зависит от типа сырья, степени лигнификации, структурных особенностей клеточной стенки.

Список литературы

1. Boldyrev V.V., Tkačova K. Mechanochemistry of solids: Past, Present, and Prospects // *J. materials synthesis and processing.* 2000. №8. С. 121–132.
2. Shakhtshneider T.P., Boldyrev V.V. In Reactivity of Molecular Solids / Ed. E. Boldyreva and V. Boldyrev, John Wiley & Sons, LTD, England, 1999. P. 271–311.
3. Ломовский О.И. Прикладная механохимия: Фармацевтика и медицинская промышленность // Обработка дисперсных материалов и сред. Одесса, 2001. №11. С. 81–100.
4. Калебина Т.С., Кулаев И.С. Роль белков в формировании молекулярной структуры клеточной стенки дрожжей // Успехи биологической химии. 2001. №41. С. 105–130.
5. Бирюзова В.И. Ультраструктурная организация дрожжевой клетки. М., 1993. 224 с.

НОВЫЙ ЛЕКАРСТВЕННЫЙ ПРЕПАРАТ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

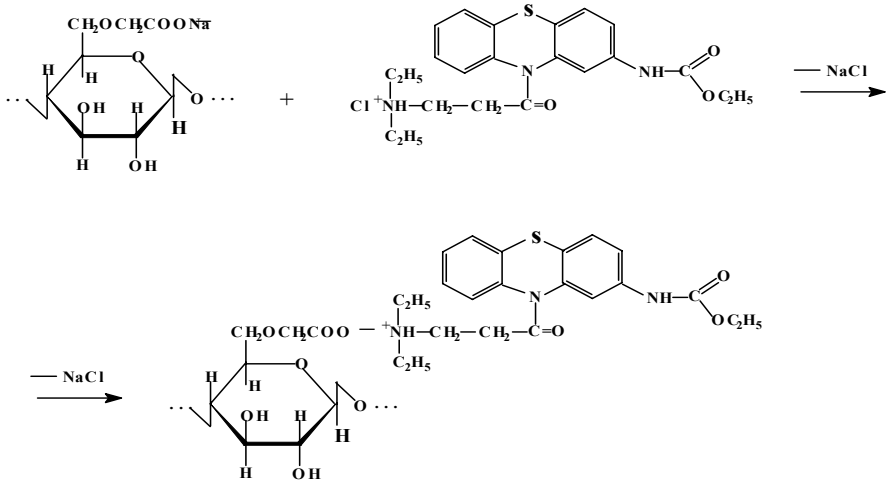
С.Б. Хайтметова, Ш.А. Шомуротов, М.Ю. Мухамеджанова, А.С. Тураев

Институт биоорганической химии им. акад. А.С. Садыкова АН Республики Узбекистан, ул. М. Улугбека 83, Ташкент, 100125 (Узбекистан) E-mail: xsb75@mail.ru

В последние годы ведутся интенсивные исследования по созданию новых комплексных лекарственных препаратов с улучшенными физико-химическими и фармакологическими свойствами на основе модифицированных природных полимерных носителей.

Целлюлоза и ее производные используются в качестве вспомогательных веществ для создания лекарственных форм с пролонгирующим действием, обладают рядом ценных свойств: биосовместимостью, возможностью биодеградации, отсутствием острой и хронической токсичности, аллергенности, доступностью и дешевизной сырья препаратов на их основе. В этом отношении применение производного целлюлозы – натрий карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) – как носителя для лекарственных препаратов имеет важное значение, поскольку из-за наличия карбоксильных групп в ее макромолекулярной матрице этот полимер способен вступать в реакцию ионообмена и формировать комплексные лекарственные препараты с заданными фармакологическими свойствами.

С целью получения пролонгирующего препарата, обладающего антиаритмическим действием, изучено взаимодействие Na-КМЦ с известным антиаритмическим препаратом этацизин гидрохлоридом (ЭГ). При взаимодействии Na-КМЦ с ЭГ идет ионообменная реакция между ионом натрия и функциональными группами этацизина:



Протекание данной реакции доказано ИК- и УФ-спектроскопическими методами, элементным анализом. В ИК спектре продукта реакции сохраняется с малой интенсивностью полоса поглощения при 1560–1620 $см^{-1}$ относящаяся к поглощению вторичных аминных группы этацизина гидрохлорида в солевой форме. Также имеется полосы поглощения слабой интенсивности при 1740–1750 $см^{-1}$, происходящие от колебаний групп $–COO^{–}$.

В спектре также имеются характерные полосы поглощения КМЦ при 3400, 3000 $см^{-1}$относящиеся к свободным –ОН и при 2820 $см^{-1}$ –ОН группам, связанным водородной связью. Также имеются полосы поглощения при 1120 $см^{-1}$, относящиеся к первичным и при 1220 $см^{-1}$ вторичным ОН группам.

Полученные комплексные лекарственные соединения, имеющие различные молекулярные массы (ММ) полимерной матрицы КМЦ, содержат определенные близкие количества связанного ЭГ. Реакцию проводили при мольном соотношении Na-КМЦ : ЭГ = 1 : 0,1. Результаты приведены в таблице.

Установлено, что содержание ионно-связанного ЭГ в препарате при одинаковых условиях реакции практически не зависит от молекулярной массы Na-КМЦ.

Зависимость содержания этацизина от молекулярной массы исходного образца КМЦ

№	Молекулярная масса КМЦ	Содержание ионносвязанного этацизина		Выход, %
		в %	в моль %	
1.	12190	14,56	7,39	65,7
2.	36800	12,69	7,48	76,65
3.	54280	13,55	8,02	70,64
4.	72680	11,55	6,71	85,84
5.	90390	12,82	7,56	78,65

Были проведены медико-биологические исследования острой, хронической токсичности и антиаритмических свойств комплексных лекарственных соединений.

Опыты по определению острой токсичности были поставлены на белых, нелинейных мышах обоего пола, массой 18–20 г, которым внутрибрюшинно вводили препараты в одинаковой концентрации, но в разных объемах. Вводимые объемы не превышали максимально допустимых. Исследуемые вещества были введены животным в дозах 400, 560, 630 и 790 мг/кг (по 5 мышей на каждую дозу). За животными, находящимися в условиях вивария лаборатории на обычном рационе питания, наблюдали в течение 14 дней. Полученные результаты обрабатывали по методу Литчфилда и Уилкоксона.

При внутрибрюшинном введении комплексных лекарственных соединений в дозах 1–20 мг/кг видимых признаков отравления не проявляется. В дозах от 100 до 200 мг/кг отмечается некоторая заторможенность животных: менее подвижны, но реакции на внешние раздражения сохранены. У части мышей расслабление скелетной мускулатуры (миорелаксантное действие) сменяется клиническими судорогами. В дозе 300 мг/кг вскоре после введения развивается атаксия, миорелаксация – мыши лежат, распластавшись и положив голову на пол, дыхание редкое, угнетенное. Периодически клинические судороги сменяются повторной миорелаксацией. Установлено, что изученные препараты относятся к классу малотоксичных соединений и в 20 раз менее токсичны, чем препарат «этацизин». Комплексный лекарственный препарат, содержащий в составе этацизин гидрохлорид и Na-КМЦ – 15:85 (в массовых соотношениях), обладает выраженным антиаритмическим действием, по активности равен этацизину, но значительно превышает его по фармакологической широте.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А.Н. Родионова, О.В. Алексеева, О.В. Рожкова, В.А. Падохин

Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1, 153045, Иваново (Россия) E-mail: ova@isc-ras.ru

Настоящая работа посвящена изучению влияния интенсивных механических воздействий на совместимость, вязкостные и структурные свойства водных растворов простых эфиров целлюлозы: натрийкарбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) и гидроксиэтилцеллюлозы (ГОЭЦ).

Водные растворы исходных полимеров и их смесей обрабатывали на установке роторно-импульсного типа с различной конструкцией ротора активатора. Скорость вращения ротора активатора варьировали в пределах от 200 до 2000 об/мин. Время обработки растворов полимеров составило 30 сек.

Методами спектра мутности, вискозиметрии и реологии изучены структурные и вязкостные характеристики механически обработанных и исходных растворов полимеров в интервале температур 293–318 К. Показана возможность совмещения систем ГОЭЦ и Na-КМЦ во всем диапазоне соотношения компонентов с образованием стабильных однородных растворов. На основании температурных зависимостей вязкости были рассчитаны термодинамические параметры вязкого течения исходных и механически обработанных водных растворов полисахаридов.

Обнаружено, что вязкостные свойства как индивидуальных растворов полимеров, так и их смесей зависят от скорости вращения и конструкции ротора активатора. Увеличение скорости вращения ротора от 200 до 2000 об/мин приводит к незначительному уменьшению значений вязкости, что свидетельствует о протекании слабых деструктивных процессов в растворах. При этом механохимическое воздействие способствует изменению параметров микрогетерогенности (уменьшение размера частиц и увеличение числа их в 1 $см^3$) обработанных раствором полимеров.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ТРАНСПОРТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ДОСТАВКИ С КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ, ГИДРОФОБНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

М.А. Торлопов

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167000 (Россия) E-mail: Matorlopow@mail.ru

Сульфатированные полисахариды природного происхождения – гепарин, фукоиданы, пектины, а также их полусинтетические аналоги – производные декстрана, целлюлозы, пуллулана составляют большую группу полимеров широко применяемых в практической медицине в виде самостоятельных лекарственных средств или проявляющих совокупность свойств, позволяющих рассматривать эти полисахариды в качестве потенциальных

лекарственных агентов. Благодаря высокой гидрофильности макроцепи биополимеров, помимо собственной активности в отношении биологических объектов различных уровней организации, могут выполнять функции доставщиков низкомолекулярных органических молекул ограниченно либо полностью не растворимых в воде. Создание гидрофильных транспортных комплексов водорастворимый полимер – гидрофобный низкомолекулярный агент возможно на базе ковалентных, ионных связей и других механизмов взаимодействия.

Ранее нами были синтезированы несколько типов полифункциональных сульфатированных производных целлюлозы, содержащих дополнительно карбоксильные (сульфат карбоксиметилцеллюлозы – СКМЦ), амидные или фосфатные группы [1, 2]. В содружестве с учреждениями РАН, РАМН была показана способность этих сульфатированных производных ингибировать факторы свертываемости крови, проявлять гиполипидимические и другие свойства, позволяющие утверждать о широкой и разнообразной биологической активности этих полимеров.

Сульфатированные производные целлюлозы, содержащие дополнительно карбоксильные или фосфатные группы в Н-форме, а также пектины, применены нами для получения водорастворимых полисолей с гидрофобными аминометилтерпенофенолами различного строения (рис. 1). Особенную перспективу этой работе придают полученные данные о специфическом биологическом действии аминометилтерпенофенолов (АМТФ). В то же время использование АМТФ для медицинских целей частично ограничено их нерастворимостью в воде как в свободном виде, так и в виде солей с низкомолекулярными органическими и неорганическими кислотами.

На основании проведенных исследований предлагается метод получения водорастворимых полисолей: анионный полимер – АМТФ, с содержанием от одного до четырех терпенофенольных фрагментов на десять элементарных звеньев полимера. Приводятся данные по исследованию физико-химических свойств полученных соединений, влияния природы органического растворителя и структуры АМТФ на полноту реакции солеобразования. Показано, что увеличение содержания гидрофобных молекул АМТФ приводит к падению растворимости полученных полисолей. Обсуждаются методы количественного и качественного анализа полученных полимеров. Для анализа их структуры использованы методы ЯМР, ИК, УФ-спектроскопии. Количественная оценка полноты солеобразования осуществлялась методами УФ-спектроскопии, потенциометрического титрования в среде органических растворителей.

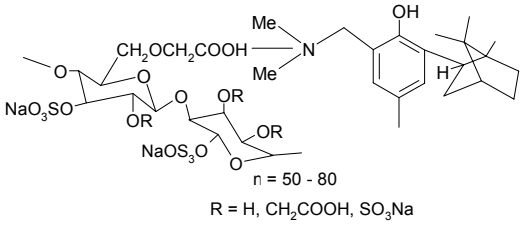


Рис. 1.

В нашей работе исследованы интерполимерные взаимодействия с участием сульфатированных производных целлюлозы. Участие сульфатированных производных целлюлозы в интерполимерных взаимодействиях изучалось в реакциях с синтетическими поликатионами и поликатионами природного происхождения. Контроль над реакциями осуществляли методами фотометрии и вискозиметрии. Показано, что взаимодействие сульфатированных производных целлюлозы, имеющих дополнительные кислотные группы, способные к образованию кооперативных водородных связей с катионными центрами полиэтиленгликоля (ПЭГ), белка и других полимеров, что приводит к получению водорастворимых интерполимерных комплексов (ИПК), стабилизированных как водородными связями, так и многоточечными электростатическими взаимодействиями (рис. 2).

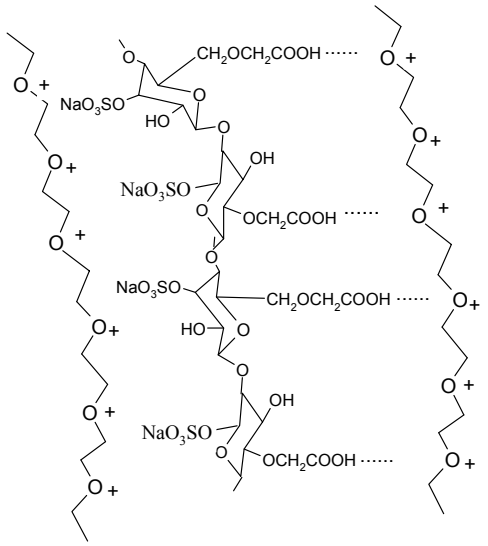


Рис. 2. Схематичное представление строения полиэлектролитного комплекса (СКМЦ – ПЭГ), стабилизированного водородными и электростатическими связями

С целью создания водорастворимых носителей для направленного транспорта катионов полизарядных металлов были получены соли сульфатированных производных целлюлозы со смешанным катионным составом, включающие кроме Na-солей, соли двухвалентного металла. Суть способа получения состоит в обработке Na^+-солей концентрированными растворами Cu^{2+}, Co^{2+} и других *d*-металлов. Замена катиона Na^+ на катион двухвалентного металла в кислотных группах сульфатированных производных сильно отражается на реологических свойствах их растворов, в частности, приводит к снижению $\eta_{пр}$ при постепенной замене катионов Na^+ на катионы двухвалентных металлов, что свидетельствует об уменьшении объема и размеров макромолекулярных клубков, процессе «сшивки» полимера в результате образования «мостичных» *RO-SO₃-Me-OS(O)O-OR* связей. Продукты замещения представляют собой порошки, окрашенные в цвет неорганических солей катиона соответствующего метал-

ла: розовый – для Co^{2+} и сине-зеленый – для Cu^{2+}. Соли растворимы в воде при любой степени замещения и плохо растворимы в присутствии низкомолекулярного электролита. При нагреве на воздухе свыше 100 °С разлагаются с деструкцией целлюлозной матрицы.

Список литературы

1. Торлопов М.А., Демин В.А. Сульфатированные и карбоксиметилированные производные микрокристаллической целлюлозы // Химия растительного сырья. 2007. №4. С. 55–61.
2. Torlopov M.A., Davydova A.I. Interpolymer interactions of the derivatives of cellulose contain oter functional groups supplementary and ther biological actyvity // Abstract Book 4th Saint-Petersburg Young Scientists Conference (with international participation) Modern problems of polymer polymerscinse. Saint-Petersburg, 2008. P. 21.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕЛАРГОНАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРАХ

Н.В. Цветков, В.О. Иванова, Н.Г. Матвеева, Е.В. Лебедева, А.Н. Подсевальникова, В.И. Славянов, А.К. Хрипунов

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, ул. Ульяновская, 1, Санкт-Петербург, Петродворец, 198904 (Россия) E-mail: nina.matveyeva@gmail.com

Пеларгонаты целлюлозы (ПЦ) относятся к алифатическим эфирам целлюлозы (ЭЦ), которые являются одним из обширных классов жесткоцепных полимеров. Исследования этих полимеров методами молекулярной гидродинамики и оптики проводятся достаточно давно и позволили получить ценные сведения о структурных и конформационных свойствах производных полисахаридов [1]. К основной целлюлозной цепи могут быть присоединены различные боковые радикалы, существенно меняющие характеристики полимерных молекул [2], что стимулирует дальнейшие исследования этих соединений. В последние годы повышенный интерес к алифатическим ЭЦ связан с их способностью образовывать полимерные моно- и мультислои (пленки Ленгмюра-Блодже), которые можно с успехом использовать в микро- и наноэлектронике, аналитической биотехнологии, биоэлектронике, мембранных технологиях и т.д. [3].

Отметим, что в последние десятилетия чрезвычайно остро стоит вопрос о массовой вырубке лесов, являющихся основным источником химически чистой целлюлозы. В настоящей работе представлены результаты исследования молекулярных характеристик образцов ПЦ, полученных на основе целлюлозы из различных источников: хлопковой, микрокристаллической, древесной, животной, бактериальной, из водорослей и соломы. Образцы ПЦ синтезированы по методу, описанному в работе [4]. В макромолекулах ПЦ в качестве боковых заместителей выступает кислотный остаток ($–CO–(CH_2)_6–CH_3$). Степени замещения исследованных образцов лежали в пределах от 200 до 290, молекулярные массы: от 112000 до 890000. Подчеркнем, что в ходе проведенных исследований не было обнаружено влияния происхождения целлюлозы на молекулярные характеристики ПЦ в разбавленных растворах.

В качестве растворителей были выбраны хлороформ (ХФ), диоксан (ДО) и тетрахлорэтан (ТХЭ). Образцы ПЦ исследованы методами двойного лучепреломления в потоке (ДЛП, эффект Максвелла), равновесного электрического двойного лучепреломления (ЭДЛ, эффект Керра) и вискозиметрии. Исследования гидродинамических свойств ПЦ в ХФ выполнены в недавно опубликованной работе [5].

Обсуждение полученных результатов. На рисунке 1 представлены зависимости двулучепреломления Δn от градиента скорости потока g для образца ПЦ №8 в ДО для двух концентраций раствора. Зависимости носят прямолинейный характер. Аналогичные зависимости наблюдались и для других исследованных полимеров. На рисунке 2 представлены зависимости ДЛП Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau$ для того же образца. Видно, что точки, относящиеся к разным концентрациям, хорошо экстраполируются одной прямолинейной зависимостью, что указывает на отсутствие концентрационной зависимости оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta\tau$ изученных полимеров в области использованных концентраций. Аналогичные результаты получены и для других исследованных полимеров во всех использованных растворителях.

По полученным экспериментальным зависимостям определены оптические коэффициенты сдвига $\Delta n/\Delta\tau$ изученных образцов. Полученные значения лежат в пределах от –4,0 до –15,1. Величина оптического коэффициента сдвига для всех исследованных образцов отрицательна, что обусловлено отрицательными вкладами боковых алифатических заместителей в оптическую анизотропию макромолекул исследованных полимеров и малым влиянием оптических эффектов микро- и макроформы.

Оптические анизотропии молекулярных сегментов ($\alpha_1–\alpha_2$) ПЦ были определены с использованием хорошо известного соотношения Куна [1]:

$$\Delta n / \Delta \tau = \frac{4\pi}{45kT} \frac{\left(n_s^2 + 2\right)^2}{n_s} \left(\alpha_1 - \alpha_2\right) \cdot$$

Зная число мономерных звеньев в сегменте Куна S (т.е. величину равновесной жесткости A), можно рассчитать значение оптической анизотропии мономерного звена: $\Delta a = (\alpha_1 - \alpha_2)/S$. Для определения равновесной жесткости ПЦ в ДО и ХФ была построена экспериментальная зависимость величины $(M^2/[\eta])^{1/3}$ от $M^{1/2}$, которая представляется прямой в широкой области молекулярных весов [6] и по наклону которой можно определить параметр равновесной жесткости A. Величины равновесной жесткости A ПЦ составили: в ДО $A_{ДО} = 210\times10^{-8}$ см, в ХФ $A_{ХФ} = 180\times10^{-8}$ см (совпала с величиной равновесной жесткости, полученной в работе [5]). Для образца в ТХЭ значение равновесной жесткости может быть оценено с использованием соотношения Флори, из которого для отношения характеристических вязкостей можно записать: $[\eta]_{ХФ}/[\eta]_{ТХЭ} = (A_{ХФ}/A_{ТХЭ})^{3/2}$; полученное значение: $A_{ТХЭ} = 150\times10^{-8}$ см.

Высокая равновесная жесткость ЭЦ обусловлена взаимодействием боковых заместителей, обеспечивающим высокую степень заторможенности внутримолекулярных вращений. Можно заметить уменьшение равновесной жесткости полимерной цепи ПЦ при замене неполярного растворителя полярным, так как связи, возникающие при взаимодействии боковых групп, будут ослаблены и подвержены разрыву под влиянием полярных молекул сильного растворителя. Сравнивая полученные значения длины сегмента Куна A с длиной сегмента Куна $A_f = 11\times10^{-8}$ см при незаторможенном вращении в цепи полисахаридов [1], можно определить значения степени заторможенности $\sigma = (A/A_f)^{1/2}$. Значения σ для изученных нами ПЦ хорошо согласуются с данными, полученными ранее для других производных целлюлозы в различных растворителях.

Для изученных образцов в ТХЭ величина инкремента показателя преломления полимер–растворитель $\partial n/\partial c$ меньше 0,01. Поэтому полученную выше величину ΔaТХЭ можно считать собственной оптической анизотропией мономерного звена ПЦ.

Вычисленные величины Δa небезынтересно сопоставить с величинами, полученными ранее [7] для ряда алифатических ЭЦ. Оказалось, что отрицательная величина Δa для ПЦ по абсолютному значению больше чем для ацетатов и бутиратов целлюлозы, но меньше, чем для миристинатов. Полученный результат количественно свидетельствует о том, что для ЭЦ с алифатическими боковыми радикалами оптическая анизотропия определяется лишь боковыми заместителями макромолекулы, тогда как оптическая анизотропия целлюлозной цепи с присоединенными к ней сложноэфирными группами близка к нулю.

На рисунке 3 представлены зависимости ЭДЛ Δn от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного поля E^2 для ДО и различных образцов ПЦ в ДО при различных концентрациях c растворов полимера. Видно, что зависимости носят прямолинейный характер, что свидетельствует о выполнении закона Керра. Аналогичные зависимости наблюдались для всех исследованных полимеров во всех использованных растворителях. По полученным экспериментальным данным равновесного ЭДЛ определены константы Керра K изученных полимеров по соотношению: $K=(\Delta n_{раствор} - \Delta n_{растворитель})/cE^2$. Значения K для изученных полимеров лежат в пределах от –0,13 до –3,56.

Следует отметить совпадения знаков ЭДЛ и ДЛП изученных ПЦ, что является следствием идентичного крупномасштабного механизма переориентации их макромолекул во внешних электрических и гидродинамических полях в ДО и ХФ.

Используя значения K и $\Delta n/\Delta\tau$, можно определить величину продольной составляющей диполя мономерного звена ПЦ $\mu_{0\|}$ по соотношению: $\mu_{0\|}=((K/\Delta n/\Delta\tau)(6kT/N_AB)(M_0/S))^{1/2}$, где B – множитель внутреннего поля по Лоренцу.

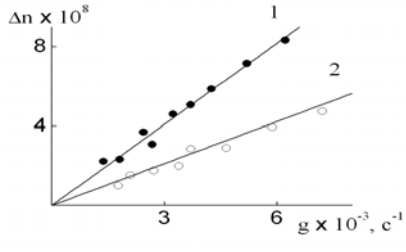


Рис. 1. Зависимость ДЛП Δn от градиента скорости потока g для растворов образца ПЦ №8 в диоксане при $c\times10^2$ г/см^3 = 0,46 (1), 0,29 (2)

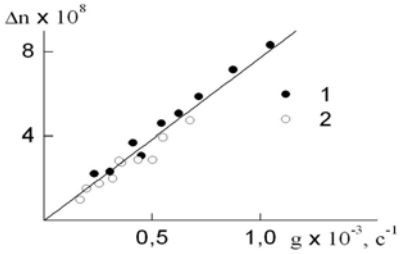


Рис. 2. Зависимость ДЛП Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau$ для растворов образца ПЦ №8 в диоксане при $c\times10^2$ г/см^3 = 0,46 (1), 0,29 (2)

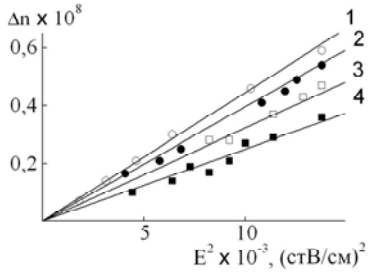


Рис. 3. Зависимость ЭДЛ Δn от квадрата напряженности поля E2 для диоксана (1) и образцов ПЦ №30 при $c\times102$ г/см3 = 0,24 (2), №5 $c\times102$ г/см3 = 0,93 (3), №8 $c\times102$ г/см3 = 0,82 (4)

Полученное таким образом значение $\mu_{0\|}$ в неполярном ДО для исследованных образцов ПЦ составляет $\mu_{0\|}$ = (0,4±0,1) Д. Это значение близко к величинам, полученным ранее [7] для различных эфиров целлюлозы с алифатическими боковыми заместителями. Этот факт свидетельствует о том, что дипольная структура эфиров целлюлозы с алифатическими боковыми заместителями определяется их основной цепью (с присоединенными сложноэфирными группами) и не зависит от длины алифатических заместителей, которые не содержат полярных групп.

Список литературы

1. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. 380 с.
2. Цветков В.Н., Цветков Н.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. №9. С. 900.
3. Хрипунов А.К., Баклагина Ю.Г., Степина Н.Д., Янусова Л.Г. и др. // Кристаллография. 2000. Т. 45, №2. С. 352.
4. Хрипунов А.К., Козьмина О.П., Штенникова И.Н., Охрименко Г.И. // Журнал прикладной химии. 1970. Т. 43, №11. С. 2581.
5. Бушин С.В., Безрукова М.А., Астапенко Э.П., Хрипунов А.К. Гидродинамические и конформационные свойства пеларгонатов целлюлозы в растворах // Журнал прикладной химии. 2009 (в печ.).
6. Бушин С.В., Цветков В.Н., Лысенко Е.Б., Емельянов В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23, №11. С. 2494.
7. Цветков Н.В., Хрипунов А.К., Астапенко Э.П., Диденко С.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37, №8. С. 1306.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫХ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е.В. Удоратина, Е.Г. Шахматов

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар (Россия) E-mail: udoratina-ev@chemi.komisc.ru

Осуществлено модифицирование целлюлозных материалов с целью получения соединений, используемых при синтезе полимерных композиционных материалов на основе синтетических (эпоксидных, кремнийорганических) полимеров. В качестве модифицирующих реагентов использованы следующие галоидпроизводные: технический бромистый этил и эпихлоргидрин.

Технический бромэтил ранее широко применялся в качестве огнегасительного вещества, в настоящее время в связи с необходимостью замены систем пожаротушения возникает проблема его утилизации. Этот реагент можно успешно применять для синтеза этилпроизводных целлюлозы.

Получены этилированные целлюлозные образцы из волокнистого и порошкового материала со степенью замещения на этоксигруппы 0,22–0,57 (табл. 1), набухающие в воде, образующие гели в ДМСО и бензоле.

ИК-спектры: 2970–2870 $см^{-1}$ – валентные колебания С–Н-групп (CH_3-группы); 1375 $см^{-1}$ деформационные колебания С–CH_3; 900–800 $см^{-1}$ деформационные колебания С–Н (этильная группа). На дифрактограммах исследуемых образцов наблюдаются основные максимумы при углах дифракции $2\Theta = 20^o$ и $8,5^o$.

При воздействии эпихлоргидрина на целлюлозные материалы образуется гидроксипропилцеллюлоза, с содержанием введенных $CH_2CH(OH)CH_2O$-групп в количестве 33,9–59,05% (значение мольного замещения МЗ 0,83–3,15 соответственно). Они частично растворимы в воде, в ДМСО волокнистые образцы набухают, а порошковые образуют гель. Продукты не растворимы в кадоксене, на основании чего можно предположить образование сшитой целлюлозы.

В ИК-спектрах полученного материала наблюдаются характерные пики: при 2890–2950 $см^{-1}$ – валентные колебания CH_2OH-группы, 1058–1068 $см^{-1}$ – колебания С–О–С-связей простых эфиров, 850–950-$см^{-1}$ – маятниковые колебания CH_2-группы, и деформационные колебания С-Н-группы.

Таблица 1. Характеристика этилцеллюлозы

Исходный материал	OC_2H_5-групп, %	Степень замещения	Степень полимеризации
Беленая хвойная целлюлоза	14,50	0,57	1700
Небеленая хвойная целлюлоза	13,35	0,52	1560
Беленая хвойная целлюлоза (ПЦ)*	5,80	0,22	–
МКЦ (хлопок)	6,64	0,25	178
Коммерческой образец	38,79	1,84	–

Примечание: Мольное соотношение реагентов Ц : NaOH : C_2H_5Br : растворитель (бензол; толуол*) = 1 : 3,96 : 5,29 : 12. Температура реакции 80ºС, продолжительность 3 ч.

Таблица 2. Характеристика гидроксипропилцеллюлозы

Исходный материал	$OCH_2CH(OH)CH_2$-групп, %	Мольное замещение	Растворимость в воде, %
Небеленая хвойная целлюлоза	33,90	0,83	11,4
Небеленая хвойная целлюлоза (ПЦ)	40,46	1,07	17,6
Беленая лиственная целлюлоза	50,08	2,19	6,0
Беленая лиственная целлюлоза (ПЦ)	53,45	2,51	16,6
Беленая лиственная целлюлоза*	59,05	3,15	7,2

* Реакция проведена в среде триэтиламина. Условия синтеза: мольное соотношение реагентов Ц:ЭПХГ: растворитель (бензол) = 1:4:5; температура реакции 80ºС; продолжительность 3 ч.

Полученные продукты были апробированы в качестве модификаторов для эпоксидных смол. Изучены взаимодействия эпоксидного олигомера с полученными производными целлюлозы.

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ ВАЛЕРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАЗБАВЛЕННОМ РАСТВОРЕ

М.А. Безрукова, Э.П. Астапенко, А.К. Хрипунов, С.В. Бушин

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой пр., 31, Санкт-Петербург, 199004 (Россия) E-mail: bezrukova@imc.macro.ru

Высокая равновесная жесткость молекул эфиров целлюлозы и возможность замещения гидроксильных групп с использованием боковых заместителей, влияющих на амфифильность полимера, – эти свойства определяют способность к формированию моно- и мультислойных пленок Ленгмюра-Блоджет (**ЛБ**) на основе эфиров целлюлозы.

Конформационно-структурные исследования алифатически замещенных производных целлюлозы были проведены нами ранее для миристината (**МЦ**) и ацетомиристината (**АМЦ**) целлюлозы методами молекулярной гидродинамики в разбавленном растворе [1, 2]. Было отмечено, что строение макромолекул в разбавленном растворе типично для «hairy rod» полипептидов. Роль жесткого стержнеобразного ядра макромолекул МЦ и АМЦ выполняет сдвоенная полигликановая цепь, роль «hairy» компонента – миристиновые боковые цепи.

В настоящей работе исследование продолжено для валератзамещенного эфира целлюлозы. Изучены восемь образцов валерата и ацетовалерата целлюлозы, различающихся происхождением основы и изомерами валериановой кислоты в качестве бокового заместителя $C_6O_2H_7(OH)_{3-x-y}R1_xR2_y$, где R1: $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CO–$ – *н*-валерат, $(CH_3)_2CH–CH_2–CO–$ – изовалерат, $(CH_3)_3C–CO–$ – пивалинат; R2: $CH_3–CO–$ – остаток уксусной кислоты. Значения степени замещения на 100 единиц цепи по валериановой (100x) и уксусной (100y) кислотам, определенные методом элементного анализа, приведены в таблице. Средняя степень замещения по остатку валериановой кислоты 182,4.

Значения [η] (при 21 °C), температурные коэффициенты вязкости $d(\ln[\eta])/dT$, коэффициенты диффузии D и флотации $(-s_0)$ и величины M_{sD} приведены в таблице.

Зависимости [η] (дл/г), D и $(-s_0)$ от M_{sD} в логарифмических координатах представлены на рисунке 1. Уравнения Марка–Куна–Хаувинка в интервале $M = (4.05\times10^4) – (4.6\times10^5)$ для раствора в хлороформе имеют вид

$$[\eta] = 5{,}9\times10^{-3} M^{0{,}9};$$

$$D = 1{,}78\times10^{-4} M^{-0{,}54};$$

$$(-s_0) = 2{,}82\times10^{-15} M^{0{,}46}.$$

Показатели степени уравнений для [η] и D превышают величину 0,5. Температурные коэффициенты характеристической вязкости (табл.) по знаку отрицательны и имеют большие абсолютные величины. Экспериментальные величины A_0 (табл.) для отдельных образцов малы, кроме того, они имеют тенденцию к росту при увеличении степени полимеризации z. Эти факты свидетельствуют о протекании молекул в связи с их повышенной равновесной жесткостью и указывают на то, что конформация не является статистически свернутой, и молекула может быть смоделирована «толстым» стержнем.

Применение традиционной модели червеобразной цепи представлено на рисунке 2 кривой 2, которая отвечает уравнению

$$(M_0/\lambda)\times(N\mathrm{A}P_\infty)^{-1}\psi(L/A, d/A)\,(L/A)^{1/2} = f(\ln M).$$

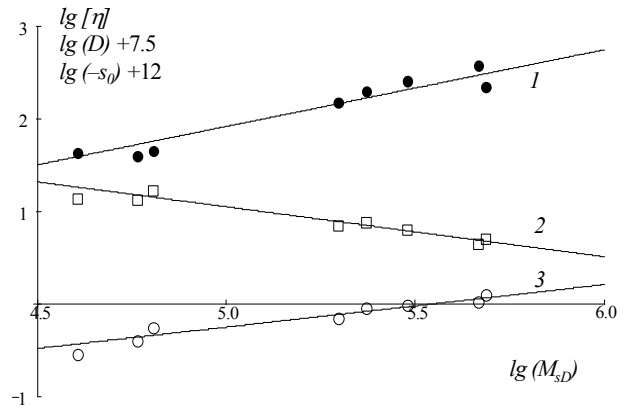


Рис. 1

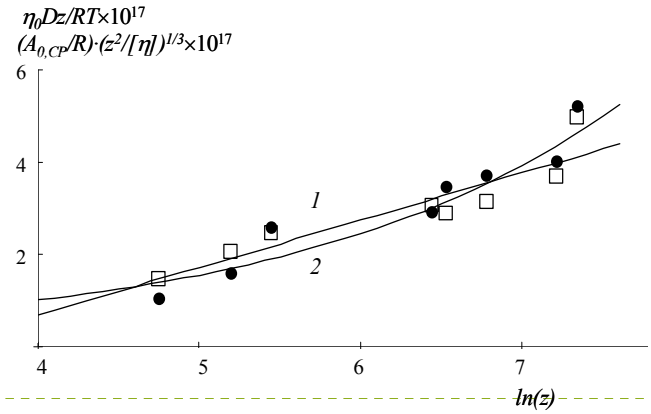


Рис. 2

В левой части использована функция ψ (*L*/*A*, *d*/*A*), введенная в рассмотрение В.Н. Цветковым. Теоретическая кривая совмещена с экспериментальными точками при длине сегмента Куна $A = 160\times10^{-8}$ см и диаметре червеобразной цепи $d = 32\times10^{-8}$ см. Явно завышенный диаметр *d* цепи (почти втрое превосходит величину d_v, рассчитанную по парциальному удельному объему полимера) является компенсацией переоцененного эффекта протекания молекулы при использовании традиционной червеобразной модели молекулы (с линейной плотностью вдоль цепи, равной M_0/λ, M_0 – масса мономерного звена, $\lambda = 5.15\times10^{-8}$см – длина проекции мономерного звена вдоль направления цепи) и указывает на необходимость перехода к другой модели молекулы с большей плотностью локальной упаковки мономерных звеньев.

О повышенной плотности упаковки мономерных звеньев молекул валерата целлюлозы свидетельствует сопоставление алифатически замещенных эфиров АМЦ и МЦ (прямые 1 и 2 рис. 3), изученных ранее [1], и валерата целлюлозы, (прямая 3 рис. 3). По оси ординат отложены величины $\lg(M_0\,[\eta]/\lambda)$, а по оси абсцисс – $\lg(\eta_0 D)$. Взаимное расположение прямых свидетельствует, что молекула валерата целлюлозы представляется наиболее свернутой в ряду сопоставляемых полимеров. Действительно, уменьшение ординаты (пропорциональной $\Phi\times\langle h^2\rangle^{3/2}/L$) при фиксированной абсциссе (пропорциональной $(kT/P)\times\langle h^2\rangle^{-1/2}$) соответствует росту свернутости цепи. Высокая свернутость молекул МЦ и АМЦ согласно работе [1] характеризуется удвоенной локальной плотностью упаковки мономерных единиц вдоль направления цепи. Следует предположить также, что и в случае валерата целлюлозы имеет место не меньшая локальная плотность упаковки мономеров.

Спираль – естественная модель, отвечающая линейной однородности молекулы с ростом ее вытянутости как целого.

На рисунке 4 представлена модель, предложенная в работе [3], ее параметры: $a = 5{,}5\times10^{-8}$ см, $\Delta = 5{,}31\times10^{-8}$ см, $\delta = 1{,}45\times10^{-8}$ см. Угол $\omega = 29{,}6°$ характеризует регулярное подворачивание цепи, вызванное стерическими взаимодействиями объемных боковых заместителей, $\theta = 138{,}6°$ – угол между двумя векторами **a**, сочлененными на атоме О гликозидного кислородного мостика. Угол $\chi = 19{,}4°$ между направлениями векторов **a** первого и третьего звеньев, угол закрутки спирали $\alpha=10°$ (рис. 4) определен в [3]. Длина трансляции мономерных звеньев вдоль оси спирали *h* и диаметр спирали 2ρ оцениваются по экспериментальной зависимости (рис. 2, прямая 1), $h = (M/H)^{-1}M_{0,CP}$ и $2\rho = d_{rod} - d_v$, где $M_{0,CP}$ – молекулярная масса повторяющегося звена, усредненная по образцам; d_v – диаметр молекулярной цепи, равный $d_v = (4\ \bar{v}\ M_{0,CP}/\pi N_A\lambda)^{1/2} = 11{,}3\times10^{-8}$ см (рассчитан по величине $\bar{v} = 0{,}946$ см^3/г парциального удельного объема полимера).

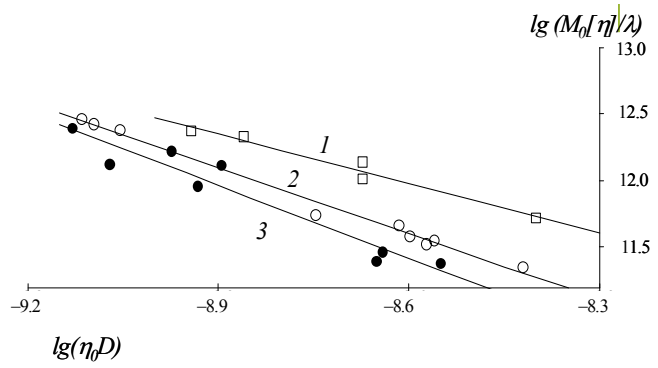


Рис. 3

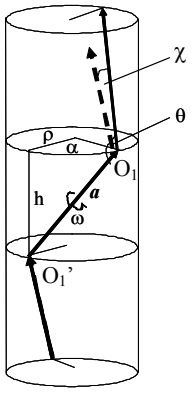


Рис. 4

Длина сегмента Куна $A = 160\times10^{-8}$ см, найденная с использованием традиционной модели червеобразной цепи, является средней характеристикой свернутости молекулярной цепи валерата целлюлозы без явной связи с локальной упаковкой мономерных звеньев. В то же время, согласно принципу аддитивности гибкостей, параметр A^{-1}– это параметр суммарной гибкости молекулы, из которой может быть выделена часть, соответствующая гибкости молекулы вдоль оси червеобразной спирали. Выделяя из гибкости часть $S_\omega^{-1} = (\sin(\omega/2)\times\sin(\theta))^{-2}$, соответствующую поворотам звеньев цепи на угол ω вокруг направления вектора **a**, соединяющего гликозидные атомы кислорода O_1 O_1' (рис. 4), находим для параметра жесткости червеобразной спирали вдоль направления ее оси величину $A_{rod} = S_{rod}\cdot h = 454\times10^{-8}$ см. Высокая жесткость червеобразной спирали стабилизируется системой водородных связей между витками спирали.

Общее свойство конформаций молекул алифатически замещенных эфиров целлюлозы, изученных в настоящей работе и ранее [1, 2], – это повышенная локальная плотность повторяющихся единиц. В то же время конформации валератов целлюлозы и МЦ различны. В случае валерата целлюлозы определяющее влияние на конформацию молекул имеют стерические взаимодействия боковых алифатических заместителей, в то время как у миристината целлюлозы главная роль принадлежит лиофильно-лиофобным внутримолекулярным взаимодействиям.

Молекулярные гидродинамические характеристики образцов валерата целлюлозы в хлороформе

Валерат целлюлозы	СЗ (100x/100y)	M_0 г/моль	[η], (21°C), см^3/г	d(ln[η])/dT K^{-1}	$D\times10^7$ (24°C), см^2/с	$(-s_0)\times10^{13}$ (24°C), с	$M_{sD}\times10^{-3}$, г/моль	z	$A_0\times10^{10}$, эрг/К
Пивалинат	187	323	40	–	4,2	4,0	58,1	180	2,1
Пивалинат	220	352	43	–0,009	4,3	2,8	40,5	115	2,0
Пивалинат	135	278	45	–	5,3	5,5	64	230	2,9
Ацетопивалинат	175/10	317	150	–	2,2	7,0	198	624	2,6
Пивалинат	210	343	200	–0,0062	2,4	9,1	234	682	3,3
Ацето-изовалерат	160/40	315	220	–	1,6	12,6	484,5	1540	2,9
Ацето-*н*-валерат	210/10	343	255	–	2,0	9,7	300,2	875	3,2
Ацето-*н*-валерат	210/10	343	380	–0,0115	1,6	10,5	464,3	1355	3,0

Список литературы

1. Бушин С.В., Хрипунов А.К., Безрукова М.А., Астапенко Э.П. // Высокомолекулярные соединения. А. 2007. Т. 49, №1. С. 88.
2. Бушин С.В., Безрукова М.А., Астапенко Э.П., Диденко С.А. и др. // Высокомолекулярные соединения. А. 1990. Т. 32, №10. С. 2054.
3. Перцин А.И., Нугманов О.К., Сопин В.Ф., Марченко Г.Н., Китайгородский А.И. // Высокомолекулярные соединения. А. 1981. Т. 23, №10. С. 2147.

СИНТЕЗ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ЛЬНЯНЫХ ВОЛОКОН

Л.И. Куценко, А.М. Бочек, Е.Н. Власова, А.В. Добродумов

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой пр., 31, Санкт-Петербург, 199004 (Россия) E-mail: kutsenko@mail.Macro.ru

Экологические проблемы современности вызывают повышенный интерес к получению полимерных материалов из растительного сырья. В связи с этим многотоннажные отходы производства льняных волокон могут быть сырьевым источником для получения на их основе полимеров различного назначения. Известны работы по получению активированных углей с высокими сорбционными характеристиками на основе таких отходов. Были также получены нитраты, карбоксиметиловые, сульфоэтиловые и цианэтиловые эфиры целлюлозы. В данной работе была исследована реакция взаимодействия целлюлозных материалов (короткий лен и растительная часть стеблей льна-костра) с окисью пропилена с целью получения на их основе гидроксипропиловых эфиров целлюлозы, обладающих целым комплексом полезных свойств. Для реакции с окисью пропилена были использованы короткий лен и костра, предварительно очищенные от водорастворимых спутников целлюлозы и от восков, жиров и смол. Конечный продукт представлял собой лигноуглеводный комплекс, содержащий целлюлозу и лигнин. Содержание лигнина в волокнах льна – 3%, в костре – 30%. Степень полимеризации (СП) целлюлозы в волокнах льна – 3600, целлюлозы костры – 2600, которая определялась измерением вязкости разбавленных растворов нитрованных образцов в ацетоне [1].

Для реакции использовали окись пропилена с $T_{кип.}$ = 34,5 °С, d_4^{20} = 0,859 г/см^{3}. Известно, что активным катализатором процесса алкилирования целлюлозы является гидроокись натрия. Поэтому изучали влияние концентрации щелочи, содержания окиси пропилена в реакционной среде, температуры и времени реакции, разбавителя на степень алкилирования целлюлозных материалов окисью пропилена. Волокна льна и костру предварительно обрабатывали избытком щелочи различной концентрации при комнатной температуре в течение 2 ч. После отжима полученный материал обрабатывали окисью пропилена (10–20 молей на глюкозное звено целлюлозы) в течение 3–72 ч при различной температуре как в среде разбавителя (ацетон), так и без разбавителя. По окончании реакции продукты нейтрализовали горячим 10% водным раствором уксусной кислоты, отмывали горячей дистиллированной водой до нейтральной реакции и удаления в результате нейтрализации ацетата натрия. После сушки в полученных продуктах определяли содержание водорастворимой части. Степень гидроксипропилирования рассчитывали по содержанию углерода и водорода по методу Прегля, а также с помощью ЯМР-спектроскопии на спектрометре Avance 400 (400 Мгц). Химическое строение полученных производных целлюлозы доказывали с помощью ИК-спектроскопии на спектрометре IFS-88 фирмы «Bruker» путем прессования продуктов реакции в таблетки с KBr. СП гидроксипропилированных образцов определялась измерением вязкости разбавленных водно-спиртовых растворов полимеров с помощью вискозиметра Убеллоде при 20 °С.

При взаимодействии коротких волокон льна с окисью пропилена при молярном отношении целлюлоза : NaOH от 1 : 0,1 до 1 : 1,4 при Т=20 °С в течение 72 ч не удалось получить полностью растворимых в воде продуктов реакции, а следовательно и высоких степеней гидроксипропилпрования. Повышение же концентрации щелочи для предварительной активации волокон до 18%, а следовательно повышение молярного отношения целлюлоза : NaOH до 1 : 2 дает возможность увеличить выход водорастворимого продукта до 90%.Следует отметить, что увеличение молярного отношения целлюлоза : окись пропилена от 1 : 10 до 1 : 20 также способствует увеличению содержания водорастворимой части с 70 до 100%. Повышение температуры реакции с 20 до 65 °С позволяет сократить время получения водорастворимого производного с 72 до 4 ч. Для более равномерного протекания процесса в качестве разбавителя использовали ацетон. В среде ацетона в течение 3 ч при 60 °С на коротких волокнах льна были получены гидроксипропиловые эфиры целлюлозы, полностью растворимые в воде. Что касается взаимодействия костры с окисью пропилена, то оптимальное содержание водорастворимой части (20%) было получено при температуре 60 °С и молярных соотношениях целлюлоза : NaOH 1 : 2,4 и целлюлоза : окись пропилена 1 : 38.

Исследование продуктов реакции гидроксипропилирования волокон льна и костры методом ИК-спектроскопии показало, что в растворимой и нерастворимой в воде части образцов наблюдаются полосы поглощения в области 2973 см$^{-1}$, характерные для валентных колебаний метильной группы, содержащейся в гидроксипропилцеллюлозе. Так как окись пропилена способна реагировать как со свободными гидроксильными группами глюкозного звена, так и с гидроксильными группами присоединенных гидроксипропильных заместителей, то степень гидроксипропилирования характеризуется мольным замещением т.е. количеством молей окиси пропилена на глюкозный остаток. В связи с этим химическое строение водорастворимого образца, полученного на основе короткого льна изучали с помощью ЯМР-спектроскопии. ЯМР-спектр на ядрах ^{13}С показал сигнал CH_3 пропильных групп, который проявляется в виде дублета с химическими сдвигами 19,2 и 16,9 м.д., соответствующими концевым и «внутренним» CH_3-группам димерных гидроксипропильных заместителей. Соотношение интенсивностей этих сигналов равно 3 : 1, это говорит о том, что из трех гидроксипропильных заместителей один является димером [2]. Согласно работе [4] мольное замещение в гидроксипропиловом эфире целлюлозы определяли по протонным ^{1}Н ЯМР-спектрам образца в хлороформе по интегральной интенсивности сигналов CH_3-групп гидроксипропильных заместителей и интегральной интенсивности остальных протонов пиранозного кольца и метиленовых групп пропильного заместителя. Рассчитанное таким образом мольное замещение составляет величину порядка 4,0–4,5, что согласуется с данными элементного анализа на углерод и водород. Степень полимеризации гидроксипропиловых эфиров целлюлозы с мольным замещением 4 рассчитывали по величине [η], полученной при измерении вязкости разбавленных растворов полимера в смеси этанол : вода в объемном соотношении 1 : 1. Согласно работе [4] СП эфиров целлюлозы рассчитывали по формуле:

$$[\eta] = 7{,}2 \cdot 10^{-3} \cdot P^{0{,}9}.$$

В среде ацетона были получены образцы с более высокой СП (3600) по сравнению с образцами, синтезированными без разбавителя (2250).

Таким образом, в результате проведенных исследований получены гидроксипропиловые эфиры целлюлозы из отходов производства льняных волокон

Список литературы

1. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. М., 1962. С. 98.
2. Lee, S.Perlin // Carbohydrate Research. 1982. V. 106. P. 1–19.
3. Kolher and Ward // Anal. Chem. 1972. V. 44. P. 178–181.
4. Klug E.D. // J. Pol. Sci. PC. 1971. №36. P. 491–508.

АКТИВНЫЙ УГОЛЬ И УГЛЕРОД-ОКСИДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А.Б. Шишмаков, С.В. Еранкин, Ю.В. Микушина, О.В. Корякова, М.С. Валова, Л.А. Петров

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской / Академическая, 22/ 20, Екатеринбург, ГСП-147, 620041 (Россия) E-mail: Mikushina@ios.uran.ru

Пористые углеродные материалы находят все более широкое применение в различных областях науки и техники в качестве носителей для катализаторов, энтеро-, гемосорбентов, адсорбентов для хроматографии и т.п. Свойства таких материалов во многом определяются особенностями исходного сырья и применяемых добавок.

Авторами проведен синтез и изучение свойств активных углеродных и углерод-оксидных композиционных материалов, полученных карбонизацией порошковой целлюлозы. В качестве оксидной составляющей композита выступают диоксиды кремния и циркония.

Порошковую целлюлозу (ПЦ) получали гидролизом сульфатной целлюлозы Байкальского ЦБК (ТУ ОП 13-027 94 88-08-91) в 2,5 н соляной кислоте при 100 °С. Гидролиз проводили в течение двух часов. Полученный продукт промывали на фильтре дистиллированной водой до нейтральной pH водной вытяжки. Сушили при 100 °С. ПЦ отжимали на вакуум-фильтре до содержания в ней влаги 60% (вес.) и прессовали в гранулы диаметром 5 мм, длиной 15 мм. Сушили при 100 °С до постоянного веса.

Для получения ПЦ-SiO_2 производили пропитку гранул ПЦ тетраэтоксисиланом (ТЭС) до насыщения. Образец ПЦ-ТЭС помещали в эксикатор в атмосферу NH_3 и H_2O (10% водный раствор аммиака) и выдерживали до прохождения гидролиза ТЭС при 20 °С.

Образец ПЦ-ZrO_2 получали следующим образом: гранулы ПЦ пропитывали водным раствором циркония хлорокиси (IV) 8-водной (ХЧ) – 0,3 моль/л. Образец сушили при 100 °С и помещали в эксикатор в атмосферу NH_3 и H_2O (10% водный раствор аммиака) и выдерживали до прохождения гидролиза оксихлорида циркония при температуре 20 °С.

Все полученные образцы после гидролиза сушили при 100 °С до постоянного веса.

Карбонизацию проводили в реакторе, снабженном гидрозатвором. Нагрев осуществляли со скоростью 2 °С/мин. Карбонизацию проводили в течение 2 ч при 600 °С. Выход материала после карбонизации по отношению к исходному для образцов С, С–SiO_2, С–ZrO_2 составил 30, 38, 46%(вес.) соответственно.

Активацию полученного после карбонизации материала осуществляли при 850 °С в течение одного часа при расходе водяного пара – 1,5 мл H_2O/г материала. Выход материала после активации по отношению к исходному образцу составил для $C_{(акт.)}$, С–$SiO_{2(акт.)}$, С–$ZrO_{2(акт.)}$ 15, 34, 25%(вес.) соответственно.

По данным элементного анализа активированные композиционные угли содержат в своем составе следующее количество неорганической составляющей: С–$SiO_{2(акт.)}$ – 71%(вес.) SiO_2, С–$ZrO_{2(акт.)}$ – 70% ZrO_2.

Сорбционную активность углеродных материалов в отношении гидрохинона (ГХ) (модель гидроксиарена) изучали, внося навеску образца – 5 г в водный раствор ГХ – 20 мл концентрации 5 – 40 г/л. Растворы перемешивали со скоростью вращения мешалки 1 $с^{-1}$ в течение 3 ч. Далее проводили фильтрование для отделения угля и определения в фильтрате остаточной концентрации сорбата.

Кинетические эксперименты по изучению распада перекиси водорода в присутствии углеродных материалов осуществляли в термостатируемом реакторе, снабженном обратным холодильником, при перемешивании водного раствора H_2O_2 посредством барботажа воздухом. Скорость подачи воздуха 2,1 л/ч. Температура реакции 50 °С. Начальная концентрация H_2O_2 – 0,61 моль/л, навеска образцов 0,05 г. Кинетические измерения осуществляли путем остановки реакции и определения содержания исходного вещества.

Карбонизация ПЦ и композитов на ее основе приводит к формированию углеродного материала со следующими значениями удельной поверхности: С – 22 $м^2$/г, С–SiO_2 – 13 $м^2$/г, С–ZrO_2 – 18 $м^2$/г.

Карбонизированные образцы были изучены методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектре образца С–SiO_2 обнаруживается поглощение в области 2900–2800 $см^{-1}$ – валентные колебания метиленовых и метиновых групп. В спектрах образцов С и С-SiO_2 присутствует полоса поглощения 3047 $см^{-1}$ – валентные колебания =С–Н-групп и полоса поглощения при 1700 $см^{-1}$ – карбонильное поглощение карбоксильных групп углеродной матрицы возникших в результате термоокислительной деструкции пиранозных циклов ПЦ. Присутствующая на всех спектрах полоса при 1593 $см^{-1}$ характеризует валентные колебания этиленовых групп (–CH=CH–). Пики в области между 1250 и 1000 $см^{-1}$ на спектре образца С–SiO_2 относятся к колебаниям связей Si–O–Si. Анализ ИК-спектров позволил заключить, что присутствие диоксида циркония в целлюлозной матрице при карбонизации способствует более полному ее протеканию.

Результатом активации карбонизированного материала является формирование образцов со следующими значениями удельной поверхности ($S_{уд}$): $C_{(акт.)}$ – 760 $м^2$/г, С–$SiO_{2(акт.)}$ – 360 $м^2$/г, С–$ZrO_{2(акт.)}$ – 270 $м^2$/г. Общая по-

ристость образцов (суммарный объем пор по влагоемкости) составила: $C_{(акт.)}$ – 2,7 $см^3/г$, $C–SiO_{2(акт.)}$ – 1,5 $см^3/г$, $C–ZrO_{2(акт.)}$ – 0,9 $см^3/г$. Для сравнения общая пористость (образца БАУ-А($S_{уд}$=790$м^2/г$) – 2,8 $см^3/г$. Таким образом, $S_{уд}$ и общая пористость полученного из ПЦ активированного угля находятся на уровне значений для БАУ-А. Присутствие в угле неорганической составляющей приводит к существенному снижению этих показателей.

Количество функциональных кислородсодержащих кислых группировок на поверхности углеродных материалов составило: $C_{(акт.)}$ – 1,26 мг-экв/г, $C\text{-}SiO_{2(акт.)}$ – 1,60 мг-экв/г, $C\text{-}ZrO_{2(акт.)}$ – 1,50 мг-экв/г, БАУ-А – 0,38–0,40 мг-экв/г. Обращает на себя внимание повышенное содержание относительно БАУ-А данных группировок в образцах из ПЦ, что предполагает более высокую катионообменную способность полученных углей.

На ИК-спектрах углеродного материала после его активации присутствует слабое поглощение при 1593 $см^{-1}$ – валентные колебания этиленовых групп. Полосы поглощения в области 1000–450 $см^{-1}$ характеризуют связи М–О в диоксидах металлов.

Воздействуя на образцы композитов водяным паром при 850 °С, была полностью удалена углеродная составляющая. Установлено, что только ИК-спектр диоксида циркония (IV) содержит широкую полосу 3392 $см^{-1}$ – колебания адсорбированной воды и связанных ОН- групп и полосу деформационных колебаний связанной воды с частотой 1642 $см^{-1}$. На поверхности образца SiO_2 ни гидроксильных групп, ни H_2O не обнаруживается. Удельная поверхность диоксидов составила: SiO_2 – 9 $м^2/г$, ZrO_2 – 5 $м^2/г$.

Сорбционная емкость образцов по ГХ: $C–SiO_{2(акт.)}$ – 0,07 г ГХ/г $C–SiO_{2(акт.)}$, $C–ZrO_{2(акт.)}$ – 0,09 г ГХ/г $C–ZrO_{2(акт.)}$, $C_{(акт.)}$ – 0,24 г ГХ /г $C_{(акт.)}$. Проведенное в качестве сравнения определение сорбционной емкости БАУ-А показало, что ее значение совпадает с полученным для $C_{(акт.)}$.

Для выяснения взаимоотношений возникающих в системе сорбент–сорбат было проведено ИК-спектроскопическое исследование сорбированного на материалах $C_{(акт.)}$, $C\text{-}SiO_{2(акт.)}$ и $C\text{-}ZrO_{2(акт.)}$ ГХ. На основании литературных данных было сделано отнесение полос поглощения ГХ. Полосы поглощения, соответствующие скелетным колебаниям ароматического кольца, проявляются при 517, 1009, 1470 и 1515 $см^{-1}$, полосы поглощения связей ОН группы 3255 $см^{-1}$ (валентные колебания), 1240 (валентные колебания С–О) и 1210 $см^{-1}$ (деформационные колебания) связаны с колебанием С–ОН группы. Установлено, что спектр ГХ претерпевает изменение, когда соотношение ГХ – углеродный материал достигает значения 1 : 4. При этом на образце ГХ – $C\text{-}SiO_{2(акт.)}$ наблюдается перераспределение интенсивностей полос поглощения скелетных колебаний ароматического кольца ГХ ν 1515 и 1470 $см^{-1}$, на ГХ – $C\text{-}ZrO_{2(акт.)}$ происходит сдвиг полосы 1515 на 1506 $см^{-1}$, а интенсивность полосы 1470 $см^{-1}$ уменьшается, а на $C_{(акт.)}$ обе полосы не просматриваются. Наблюдаемое изменение интенсивностей полос колебаний С–С связей ГХ указывает на взаимодействие поверхности углеродного материала с π-электронной системой кольца.

В ходе изучения свойств синтезированных углеродных материалов было исследовано влияние их на модельный процесс распада перекиси водорода. Полученные данные свидетельствуют, что наибольшей активностью в процессе обладают образцы $C_{(акт.)}$ и $C–ZrO_{2(акт.)}$, начальная скорость распада перекиси водорода на которых составила 2,1 моль/л·ч. Очевидно, в два раза меньшее значение удельной поверхности композита $C–ZrO_{2(акт.)}$ и в 3,3 раза меньшее содержание углерода в навески относительно образца $C_{(акт.)}$ компенсируются в данном случае активным в реакции диоксидом циркония. Скорость распада H_2O_2 на образце БАУ-А составила - 1,2 моль/л*ч. Наиболее низкая величина начальной скорости распада на $C\text{-}SiO_{2(акт.)}$ – 0,9 моль/л·ч, является следствием присутствия в композите инертного в модельном процессе диоксида кремния, доля которого в материале достаточно велика, а также меньшим относительно образца $C_{(акт.)}$ значением удельной поверхности.

Выводы

1. Использование порошковой целлюлозы позволяет получать формованные углеродные материалы, не требующие связующего.

2. Установлено, что $S_{уд}$, общая пористость и сорбционная активность в отношении гидрохинона полученного из ПЦ активного угля находятся на уровне значений для БАУ-А. Присутствие в угле неорганической составляющей приводит к снижению этих показателей.

3. Активные угли, полученные на основе порошковой целлюлозы, характеризуются повышенным количеством функциональных кислородсодержащих поверхностных группировок по сравнению с БАУ-А.

4. Определено, что наибольшей активностью в процессе распада перекиси водорода обладают образцы $C_{(акт.)}$ и $C\text{-}ZrO_{2(акт.)}$, начальная скорость реакции на которых превышает таковую, установленную для БАУ-А.

ОТЛОЖЕНИЕ ЛИГНИНА НА СТАДИЯХ РАЗВИТИЯ ТРАХЕИД РАННЕЙ И ПОЗДНЕЙ ДРЕВЕСИНЫ В СТВОЛАХ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ

Г.Ф. Антонова[1], А.В. Баженов[2], Т.Н. Вараксина[1], Т.В. Железниченко[1]

[1]Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия)
E-mail: institute@forest.akadem.ru

[2]Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка Московской обл. (Россия)
E-mail: bazhenov@issp.ac.ru

Структурные особенности лигнина, его локализация в разных морфологических районах растительной ткани и отложение при образовании древесины активно изучаются, и в том числе инструментальными методами. Два события отвечают за биосинтез лигнина: биосинтез монолигнолов (*n*-кумаровый, конифериловый и синаповый спирты) и их дегидрогенная полимеризация (конденсация). Как внутривидовые, так и межвидовые отличия в составе лигнинов зависят от морфологических особенностей растений и окружающих факторов. Внешние условия могут, например, влиять на условия конденсации монолигнолов.

Различное распределение лигнина отмечалось в зрелой ранней и поздней древесине хвойных. Образование в годичных приростах хвойных ранней и поздней ксилемы обусловлено сочетанием погодных условий, влияющих на внутренний водный потенциал тканей растущего дерева. Экспериментально было показано, что именно низкий уровень внутреннего водного потенциала вызывает образование поздней древесины. Изменение метаболизма, вызванного снижением водного обеспечения тканей водой, приводит к изменениям как самих метаболитов, являющихся предшественниками монолигнолов, так и ферментов, ответственных за преобразование метаболитов и их субстратную доступность. Поэтому разные условия формирования ранних и поздних трахеид в растущем годичном приросте могут существенным образом влиять на биосинтез лигнина.

Многочисленные исследования процесса лигнификации были направлены на изучение структуры полимера, выделенного различными методами из зрелой ткани или полимера, полученного методом дегидрогенной полимеризации *in vitro*. Реже встречаются исследования по введению меченных монолигнолов в формирующуюся ксилему. Ранее мы изучали отложение лигнина на последовательных стадиях развития вторичной стенки трахеид ранней и поздней древесины лиственницы сибирской.

Целью этой работы было изучение скорости накопления лигнина, его состава, молекулярного веса по стадиям дифференциации ранних и поздних трахеид при формировании годичного слоя древесины в стволах деревьев сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) в ходе вегетации. Одновременно исследовали содержание фенолокислот, как предшественников монолигнолов, и аскорбиновой кислоты, определяющей их доступность последующей дегидрогенной полимеризацией на разных стадиях развития.

В качестве материала исследования использовали слои клеток ксилемы в зоне развития вторичных стенок в периоды формирования ранней и поздней ксилемы. Клетки последовательно получали с отрезков ствола 20-летних деревьев сосны обыкновенной при постоянном анатомическом и гистохимическом контроле. Для оценки состояния развития клеток и степени лигнификации использовали крезил-виолет и флороглюцин-соляную кислоту. После удаления зон камбия и роста растяжением были получены слой клеток с вторичным утолщением до лигнификации (D1), клетки двух последовательных слоев лигнифицирующейся ранней (D2а, D2б) и трех последовательных слоев поздней ксилемы (D2а, D2б, D2в), а также клетки зрелой ксилемы (М). После первичной фиксации материала этанолом была проведена исчерпывающая (контроль по углеводам) экстракция низкомолекулярных метаболитов 80% спиртом. В составе спирторастворимых веществ определяли их суммарное содержание с учетом веществ, извлекаемых спиртом при фиксации, содержание аскорбиновой и дегидроаскорбиновой кислот, характеризующих уровень окислительно-восстановительного потенциала ткани, а также содержание фенолокислот, как предшественников монолигнолов. Фенолокислоты разделялись на фракции свободных и связанных оксикоричных кислот. В составе связанных фенолокислот определено содержание кислот с простыми и сложными эфирными связями.

Содержание лигнина в материале определяли тиогликолевым методом. В препаратах лигнина методом щелочного окисления в присутствии оксида меди изучали соотношение гваяцильных, сирингильных и *n*-окси–коричных фенилпропановых единиц, содержание и состав фенолокислот, входящих в макромолекулы полимера, количество и состав углеводов, соединенных с макромолекулами лигнина простыми (кислотолабильными) и сложными (щелочелабильными) эфирными связями. Методом гель-фильтрации на Sephadex-G-75 определяли молекулярно-массовое распределение макромолекул лигнина каждого из этапов лигнификации. В качестве элюента использовали ДМСО с добавлением LiCl (1%).

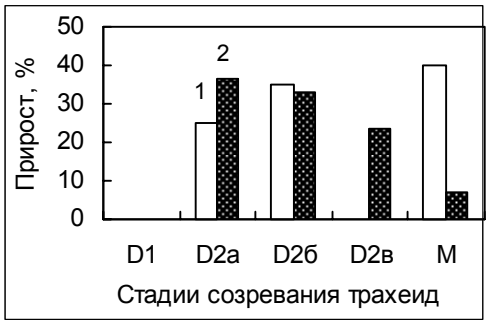
Все расчеты проводили в двух вариантах: а) на сухой вес, б) на клетку. Для расчета на клетку проводили мацерацию тканей, собранных в период отбора образцов. Расчет на клетку в отличие от расчета на сухой вес показывает реальные изменения метаболитов при развитии клеток.

Аскорбиновая кислота (АК) и ее окисленная форма – дегидроаскорбиновая кислота (ДАК) меняются специфично по отношению к стадии развития клеток. Отношение кислот АК/ДАК, показывающее уровень окислительно-восстановительного потенциала, снижается от начала лигнификации к зрелой ксилеме в ранней, тогда как в поздней, напротив повышается. Это указывает на разную степень окисления предшественников лигнина на индивидуальных стадиях развития ранних и поздних трахеид, и, следовательно, разные условия отложения полимера в ходе лигнификации этих типов древесины.

Спирторастворимые фенолокислоты (ФК) присутствовали в виде свободных и, главным образом, связанных форм. Свободных ФК всегда было больше в ранней, чем поздней, ксилеме, но в обоих случаях их количество повышалось на последних стадиях созревания клеток. Сложные эфиры ФК, а в их составе простые эфиры доминировали в поздней ксилеме. Ранняя ксилема содержала сложных эфиров больше, чем поздняя. В составе сложных эфиров основным агликоном была синаповая, в простых – феруловая кислота. С началом лигнификации количество простых и сложных эфиров ФК в ранней ксилеме снижалось к зрелым трахеидам, тогда как в поздней на начальных этапах отложения лигнина уменьшалось, а затем увеличивалось. Данные указывают на разную степень использования сложных и простых эфиров ФК в лигнификации ранней и поздней ксилемы. Для обоих типов древесины изменение содержания фенолокислот после начала лигнификации соответствует динамике отношения АК/ДАК.

Дифференциальный анализ накопления лигнина на стадиях вторичного утолщения показал, что интенсивность отложения лигнина на последовательных ступенях лигнификации ранней и поздней древесины диаметрально противоположна (рис.). В ранних она увеличивается к концу созревания трахеид, а в поздней, напротив, снижается.

Изменение интенсивности накопления лигнина на этапах лигнификации ранних и поздних трахеид коррелирует как с динамикой фенолокислот на этих этапах, так и с изменением отношения АК/ДАК. В ранних клетках постепенное усиление интенсивности отложения лигнина соответствует снижению фенолокислот и уменьшению аскорбиновой кислоты, т.е. доступность предшественников лигнина действию энзимов, участвующих в процессе биосинтеза, повышается. В поздних клетках, напротив, наиболее интенсивное образование лигнина на самых первых этапах лигнификации и постепенное снижение к зрелой ксилеме совпадает, начиная со второго этапа, с последовательным повышением фенолокислот и аскорбиновой кислоты (увеличение отношения АК/ДАК).



Прирост количества лигнина на стадиях созревания ранних (1) и поздних (2 трахеид сосны обыкновенной

Лигнины ранней и поздней древесины сосны отличаются содержанием и составом фенилпропановых единиц. В молекуле лигнина ранней древесины количество *п*-фенилпропановых и сирингильных единиц увеличивается по мере созревания трахеид, поздней, напротив, – уменьшается. При этом отношение сирингильных единиц к гваяцильным в лигнине ранней ксилемы увеличивается с 0,171 до 0,261, в поздней – уменьшается от 0,320 до 0,115. В состав лигнина входят также фенолокислоты, которые отщепляются при щелочном гидролизе и ацидолизе полимера. Щелочелабильные фенолокислоты лигнина ранней ксилемы включают синаповую, *п*-кумаровую, *п*-оксибензойную и феруловую кислоты, лигнина поздней ксилемы – *п*-кумаровую, синаповую и феруловой кислоты. Количество углеводных полимеров, соединенных через фенолокислоты сложными и простыми связями с лигнином, уменьшается от начала к концу лигнификации. В составе углеводной части сложноэфирных фрагментов присутствуют остатки арабинозы и ксилозы. Углеводы, присоединенные простыми эфирными связями, содержат остатки арабинозы, ксилозы и глюкозы. Данные предполагают связь макромолекул лигнина как с арабиноксиланом, так и ксилоглюканом.

Согласно данным гель-хроматографии средняя молекулярная масса лигнина в ходе биосинтеза снижается и дисперсность полимера увеличивается. При этом дисперсность лигнина зрелой поздней древесины выше, чем ранней. Фракция с большей молекулярной массой может представлять собой макромолекулы лигнина, формируемые в срединной пластинке.

ИК-спектры (ИК Фурье-спектрометре IFS-113v), измеренные на тонких слоях (10 мкм) препаратов лигнина первой и последней стадий лигнификации ранней и поздней ксилемы показали различие в структуре полимера ранних стадий лигнификации двух типов ксилемы, с одной стороны, с другой – усиление конденсации фенилпропановых единиц по мере созревания трахеид.

Таким образом, различие в период вегетации условий развития ранних и поздних трахеид сосны приводит к формированию двух форм лигнина, которые отличаются по размерам макромолекул, составу и структуре, что является следствием разного состава предшественников лигнина и разных условий его биосинтеза.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЛИГНИНА В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ. 1. МОНОМЕРНЫЕ МОДЕЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

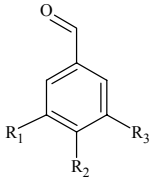
Э.И. Евстигнеев

Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия, Институтский пер, 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия) E-mail: edward_evst@mail.ru

В настоящее время полярография занимает достаточно скромное место среди физико-химических методов анализа лигнина. Для того чтобы определить возможности и ограничения полярографии, в этом направлении нужны систематические исследования электрохимических реакций лигнина. Прежде всего необходимо установить, какие функциональные группы и связи этого полифункционального соединения обладают полярографической активностью. Особую актуальность такие исследования приобретают в связи с тем, что за последние годы проявляется заметный интерес к использованию электрохимических технологий для переработки компонентов древесины [1].

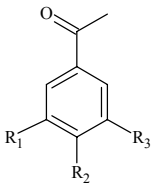
В данной работе методами импульсной дифференциальной полярографии и циклической вольтамперометрии в неводной апротонной среде (ДМСО) на фоне перхлората тетрабутиламмония определены потенциалы восстановления основных типов связей и функциональных групп лигнина. В первом сообщении приведены результаты исследования мономерных модельных соединений и построена диаграмма, отражающая взаимосвязь строения и реакционной способности фенилпропановых единиц лигнина. В качестве моделей исследованы ароматические альдегиды, кетоны и дикетоны, *p*-хинонметиды, производные коричного альдегида и коричной кислоты, ароматические кислоты.

Производные бензальдегида



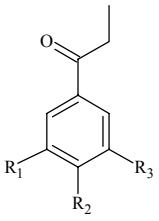
R_1	R_2	R_3	$-E_p^1$, В
H	H	H	1,77
H	OH	H	1,88
H	OMe	H	1,92
H	OH	OMe	1,86
H	OMe	OMe	1,91
OMe	OH	OMe	1,83
OMe	OMe	OMe	1,79
OH	OH	OMe	1,87

Производные ацетофенона



R_1	R_2	R_3	$-E_p^1$, В
H	H	H	1,95
H	OH	H	2,04
H	OMe	H	2,11
H	OH	OMe	2,02
H	OMe	OMe	2,07
OMe	OH	OMe	1,99
OMe	OMe	OMe	1,97

Производные пропиофенона



R_1	R_2	R_3	$-Ep^1$, В
H	H	H	1,97
H	OH	H	2,07
H	OMe	H	2,12
H	OH	OMe	1,86
H	OMe	OMe	2,09
OMe	OH	OMe	2,01
OMe	OMe	OMe	1,99

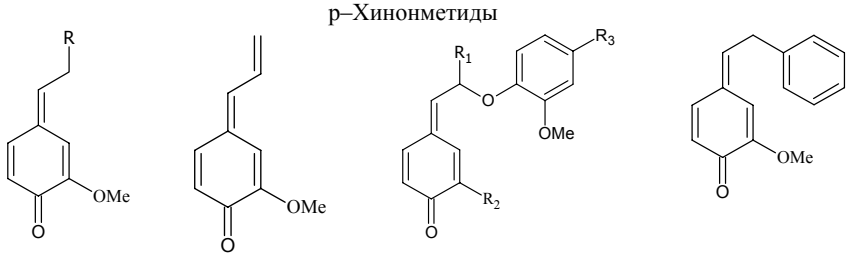
Ароматические кетоны, замещенные в боковой цепи

$E_p^1 = -1,86$ В $E_p^1 = -1,91$ В $E_p^1 = -1,94$ В

α,β-Дикарбонильные соединения

$E_p^1 = -1,12$ В $E_p^1 = -1,16$ В

p–Хинонметиды



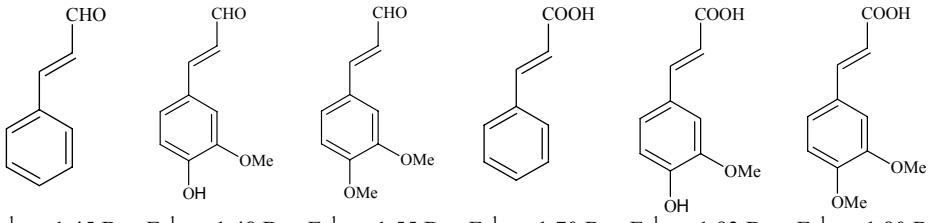
R=H; E_p=–1,10 В
R=Me; E_p=–1,10 В

E_p=–0,90 В

R_1=R_2=R_3=H; E_p=–0,83 В
R_1=Me, R_2=OMe, R_3=H; E_p=–0,95 В
R_1=Me, R_2=OMe, R_3= CH=CHMe; E_p=–0,95 В

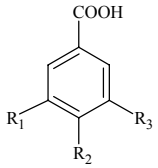
E_p=–1,08 В

Производные коричного альдегида и коричной кислоты



$E_p^1 = -1,45$ В $E_p^1 = -1,48$ В $E_p^1 = -1,55$ В $E_p^1 = -1,70$ В $E_p^1 = -1,83$ В $E_p^1 = -1,80$ В

Производные бензойной кислоты



R_1	R_2	R_3	$-E_p$, В
H	H	H	2.11
H	OH	H	2.38
H	OMe	H	2.29
H	OH	OMe	2.35
H	OMe	OMe	2.25
OMe	OH	OMe	2.31
OMe	OMe	OMe	2.19

Результаты исследования обобщены в виде диаграммы, в которую включены также потенциалы восстановления сопряженных двойных связей в конифериловом спирте и изоэвгеноле и потенциалы восстановления димерных модельных соединений, содержащих основные типы связей лигнина. Подробнее они будут рассмотрены в сообщении 2 этого доклада.

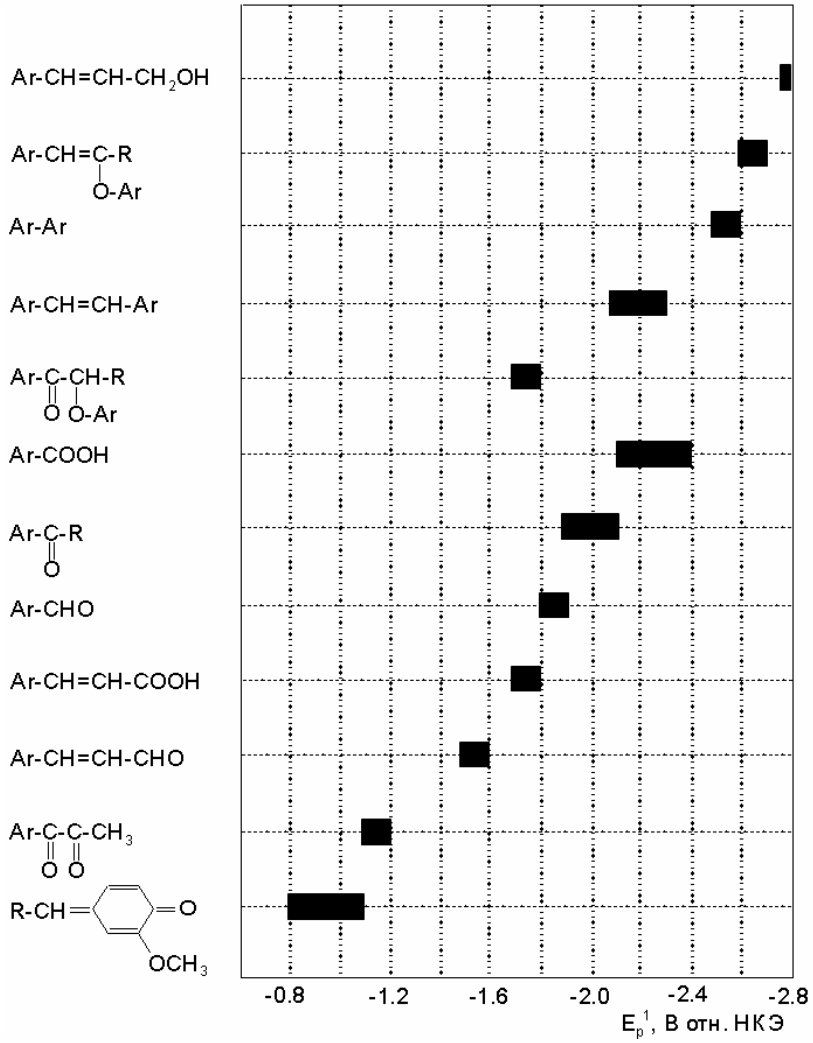


Диаграмма потенциалов восстановления полярографически активных функциональных групп и связей модельных соединений лигнина

Список литературы

1. Chum H.L., Baizer M.M. The electrochemistry of biomass and derived materials. Washington, 1985. 314 p.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЛИГНИНА В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ. 2. ДИМЕРНЫЕ МОДЕЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ПРЕПАРАТЫ ЛИГНИНА

Э.И. Евстигнеев

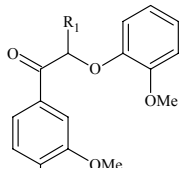
Санкт–Петербургская государственная лесотехническая академия, Институтский пер, 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия) E-mail: edward_evst@mail.ru

Известно два типа связей между фенилпропановыми единицами (ФПЕ) лигнина: простые эфирные и углерод-углеродные. В соответствии с современными экспериментальными данными преобладают первые из них, к которым относятся связи β-O-4 (49-51/100 ФПЕ), α-O-4 (6-13/100 ФПЕ), α-O-γ (6/100 ФПЕ). Среди углерод-углеродных доминируют связи 5–5, 5–6 (19–22/100 ФПЕ). Имеются также связи β-5 в фенилкумарановых структурах (11/100 ФПЕ) и β-β в пинорезинольных структурах (2-10/100 ФПЕ) [1]. В технических лигнинах возможно наличие сопряженных двойных связей в структурах типа стильбена и енолового эфира.

Впервые способность связи β-O-4 к электрохимическому восстановлению была установлена в ходе полярографического исследования модельных соединений лигнина [2]. При этом показано, что такой способностью обладает связь при наличии в соседнем положении (α-положении боковой цепи) карбонильной группы, тогда как димер, не содержащий в боковой цепи электроноакцепторных групп, является полярографически неактивным. В соответствии с предложенной схемой, расщепление связи предшествует восстановлению карбонильной группы. Впоследствии схема подтверждена результатами анализа состава продуктов препаративного электролиза димеров сходного строения, проведенного в работе [3].

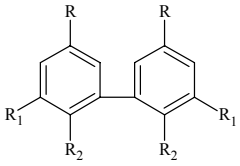
Связи α-O-4, α-O-γ, β-5 и β-β не способны к электрохимическому восстановлению, о чем свидетельствует отсутствие полярографической активности у фенилкумарана и пинорезинола, а также у тримера, содержащего связи α-O-4 и β-O-4.

Связь β-O-4



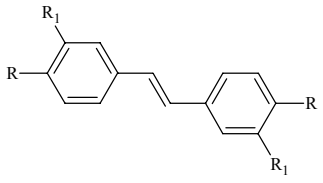
R	R_1	$-E_p^1$, В
OMe	H	1,78
OMe	Me	1,78
OMe	CH_2OH	1,74
OH	Me	1,81

Связь 5–5 (дифенильная структура)



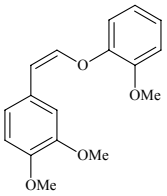
R	R_1	R_2	$-E_p$, В
H	H	H	2,50
CH_2OH	OMe	OH	2,52
CHOHEt	OMe	OH	2,55

Стильбеновая структура



R	R_1	$-E_p^1$, В
H	H	2,14
OMe	OMe	2,33
OH	OMe	2,32

Структура енолового эфира



E_p= –2,65 В

Таким образом, среди межъединичных связей лигнина полярографической активностью обладают связи β-O-4 в структурах со смежной карбонильной группой, а также сопряженные двойные связи в дифенильных структурах и структурах типа стильбена и енолового эфира.

Отнесение пиков на полярограммах лигнина к восстановлению тех или иных функциональных групп и связей проводилось на основании результатов исследования модельных соединений в сочетании с методами химической модификации (восстановление, этерификация), обеспечивающими переход отдельных группировок в полярографически неактивное состояние.

На полярограмме лигнина Пеппера (рис. 1) имеется несколько пиков с потенциалами: –1,08 В, ~ –1,45 В, –1,56 В, ~ –1,90 В, –2,03 В, –2,30 В и –2,55 В (последние два пика более четко проявляются на полярограммах метилированных препаратов).

Первый пик на полярограммах лигнина (E_p = –1,08 В) отнесен нами к восстановлению дикарбонильных группировок, второй пик (E_p= –1,56 В и «плечо» при ~ –1,45 В) – к восстановлению конифериальдегидных структур, третий пик (E_p = –2,03 В и «плечо» при ~ –1,90 В) относится к восстановлению α-карбонильных групп, четвертый пик (E_p = –2,30 В) отражает вторую стадию восстановления α-карбонильных групп в дифенильных структурах, пятый (E_p = –2,55 В) соответствует восстановлению сопряженных двойных связей в дифенильных структурах.

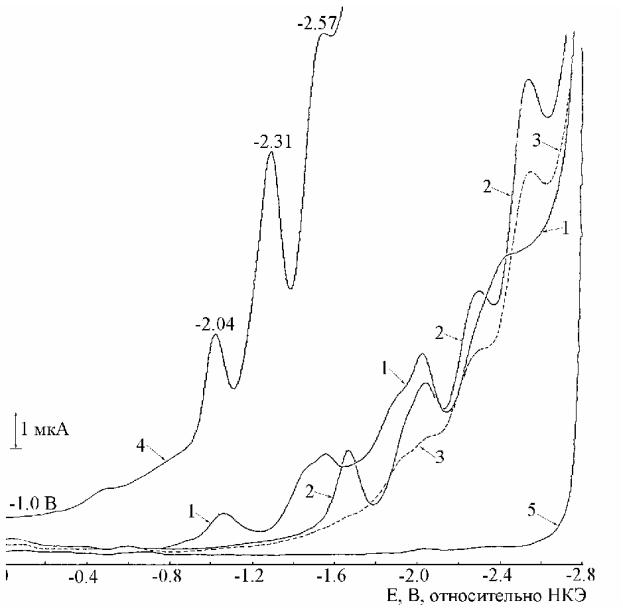


Рис. 1. Полярограммы лигнина Пеппера ели: 1 – исходный; 2 – метилированный диазометаном; 3 – восстановленный алюмогидридом лития; 4 – метилированный диметилсульфатом; 5 – фоновый электролит

Необходимо отметить, что пики на полярограммах лигнина заметно перекрываются. Это является следствием нескольких причин. Помимо того, что лигнин является полифункциональным соединением, он содержит как фенольные, так и нефенольные единицы, восстановление которых происходит при близких значениях потенциала. На электрохимическое восстановление соединений, содержащих фенольные гидроксилы и другие кислые группы, существенное влияние оказывает реакция автопротонирования. Кроме того, наличие в лигнине фенольных гидроксильных групп приводит к образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей, которые оказывают заметное влияние на электрохимическую реакционную способность. Результаты идентификации полярографических пиков лигнина представлены на рисунке 2.

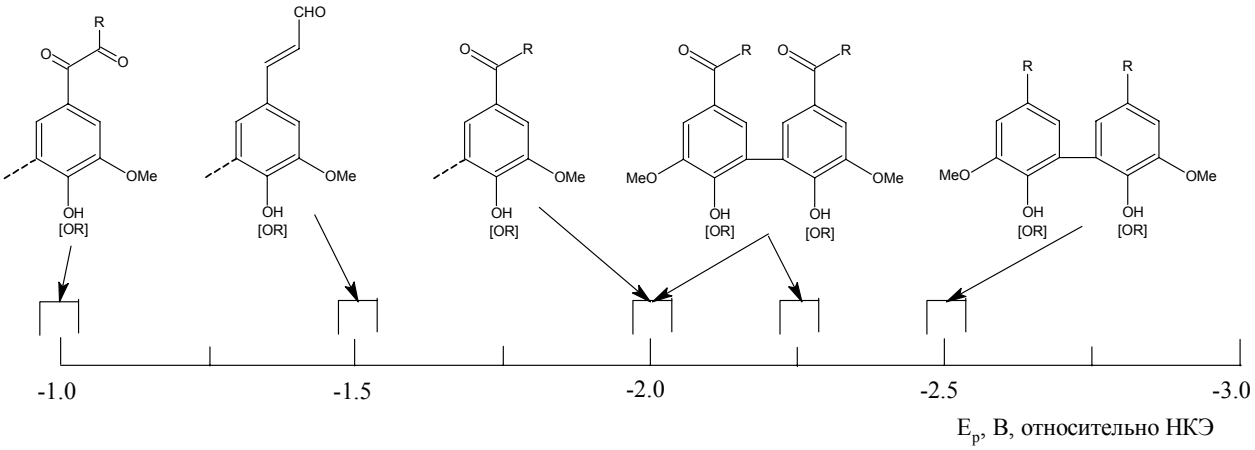


Рис. 2. Диаграмма потенциалов восстановления полярографически активных функциональных групп и связей лигнина. НКЭ – насыщенный каломельный электрод

Таким образом, из всего многообразия функциональных групп и связей лигнина полярографической активностью обладают карбонильные группы различных типов и сопряженные двойные связи в дифенильных структурах. Избирательность по отношению к альдегидным и кетонным группам лигнина позволяет использовать полярографию для исследования его превращений, затрагивающих указанные группировки.

Список литературы

1. Sakakibara A. Chemistry of lignin. In: Wood and cellulosic chemistry / Hon D.N.-S, Shirashi N. (Eds.). New York, 1991. P. 111–175.
2. Евстигнеев Э.И., Бронов Л.В., Никитин В.М. Применение полярографического метода в анализе функционального состава лигнина. 1. Исследования на модельных соединениях // Химия древесины. 1979. №6. С. 71–81.
3. Chum H.L., Ratcliff M., Schroeder H.A., Sopher D.W. Electrochemistry of biomass-derived materials. I. Characterization, fractionation and reductive electrolysis of ethanol-extracted explosively-depressurized aspen lignin // J. Wood Chem. and Technol. 1984. V. 4, №4. P. 505–532.

СРАВНЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ПОЛУВОЛНЫ ОКИСЛЕНИЯ И pK_A РОДСТВЕННЫХ ЛИГНИНУ ФЕНОЛОВ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОЙ СРЕДЕ

К.Г. Боголицын, Н.Л. Иванченко, А.Н. Шкаев

Архангельский государственный технический университет, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия) E-mail: ashkaev@mail.ru, shkaev@agtu.ru

В работах [1, 2] было показано, что единый теоретический подход к процессу делигнификации древесины возможен, если рассматривать лигнин как кислотно-основную систему. Для количественной оценки протонодонорной способности родственных лигнину фенолов и их производных важное значение имеют константы их кислотной ионизации pK_a. Кислотно-основные свойства органических соединений определяются в первую очередь изомерной структурой соединений и природой заместителей в ароматическом кольце. Существенную роль играет и природа растворителя [3, 4]. По нашему мнению, кроме кислотно-основных свойств лигнина на процесс делигнификации должны оказывать влияние и его редокс свойства, характеристикой которых может являться потенциал полуволны окисления. Величина потенциала полуволны окисления определяется только свойствами фенольного соединения и среды, поэтому может служить критерием реакционной способности модельных соединений структурного звена лигнина в качестве характеристики электронодонорных свойств этих соединений.

Значения pK_a $(\text{-OH})_{фен}$ были взяты по литературным данным [5]. Зависимость pK_a $(\text{–OH})_{фен}$ от концентрации этилового спирта, согласно литературным данным, представлена на рисунке 1.

Ранее [6, 7], методом постояннотоковой вольтамперометрии на стационарном платиновом электроде были определены потенциалы полуволны окисления исследуемых соединений в диапазоне состава смешанного растворителя от 0 до 90 %об. (рис. 2).

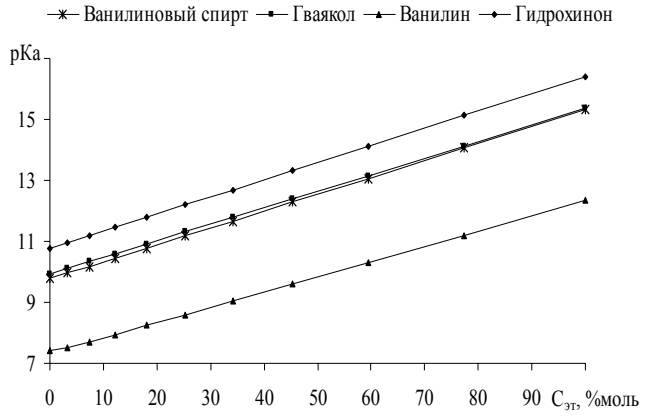


Рис. 1. Зависимость pK_a $(\text{-OH})_{фен}$ модельных соединений лигнина от концентрации этанола

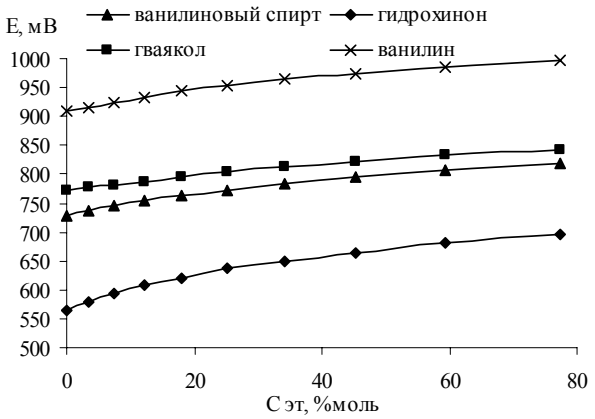


Рис. 2. Зависимость потенциалов полуволны окисления модельных соединений лигнина без учета диффузионного потенциала относительно НХЭ от состава смешанного растворителя (0–90%моль). Скорость развертки потенциала 100 мВ/с

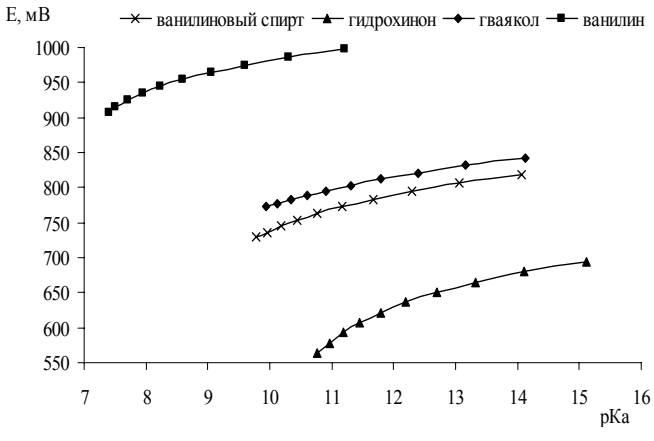


Рис. 3. Зависимость потенциалов полуволны окисления $E_{1/2}$ от pKa модельных соединений структурного звена лигнина в диапазоне концентрации этилового спирта от 0 до 90%моль

Как видно из рисунков 1 и 2, наблюдается увеличение потенциала полуволны окисления и pK_a исследуемых соединений от концентрации этанола.

В работе [5] увеличение значений $pK_a(–OH)_{фен}$ ряда родственных лигнину фенолов в спиртах и водно-спиртовых смесях связывают с изменением энергии сольватации ионов и молекул данных соединений при переходе от воды к спиртам.

Сопоставляя зависимости потенциалов полуволны окисления $E_{1/2}$ от $pK_a(–OH)_{фен}$ (рис. 3), видно, что наблюдается некоторая корреляция между этими параметрами: связь pK_a фенольных гидроксилов гидрохинона, ванилинового спирта, ванилина и гваякола с их потенциалами полуволны окисления в диапазоне содержания этилового спирта от 0 до 90%об. Следовательно, зная потенциал полуволны окисления модельных соединений, можно находить значения pK_a этих веществ в диапазоне изменения смешанного растворителя.

Список литературы

1. Зарубин М.Я. Реакции лигнина при сольволизе растворами кислот и оснований: Дис. … докт. хим. наук. Л., 1976. 429 с.
2. Зарубин М.Я. Роль кислотно-основной природы лигнина при химической переработки древесины // Химия древесины. 1983. №5. С. 3–24.
3. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М., 1966. 576 с.
4. Крешков А.П., Быков Л.Н., Казарян Н.А. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. М., 1967. 192 с.
5. Ермакова М.И., Кирюшина М.Ф., Зарубин М.Я. Сравнение ОН-кислотности родственных лигнину фенолов в воде, спиртах и водно-спиртовых смесях // Химия древесины. 1981. №5. С. 23–29.
6. Иванченко Н.Л. Исследование процессов сольватации модельных соединений лигнина гваяцильного ряда в водно-этанольной среде методом циклической вольтамперометрии: Дис. ... канд. хим. наук. Архангельск, 2007. 113 с.
7. Боголицын К.Г., Иванченко Н.Л., Потапова Е.Ф., Шкаев А.Н. Исследование влияния состава растворителя на окисление ванилина и гваякола на платиновом электроде // Химия растительного сырья. 2006. №1(36). С. 11–14.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ СУЛЬФАТНЫХ ЛИГНИНОВ И ДРУГИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

С.Б. Селянина, М.В. Труфанова, Н.И. Афанасьев

Институт экологических проблем Севера УрО РАН, наб.Северной Двины, 23, Архангельск, 163002 (Россия) E-mail: smssb@yandex.ry

При обработке растительных материалов щелочными реагентами одновременно с лигнином растворяются и экстрактивные вещества, в частности смолистые, производные которых обладают поверхностно-активными свойствами. Например, в процессе делигнификации древесины сульфатным способом, помимо лигнина, в раствор в виде натриевых солей переходят карбоновые кислоты (алифатические и дитерпеновые). Они ограниченно растворимы в черном сульфатном щелоке и при последующей его переработке выделяются в виде сульфатного мыла. Независимо от породного состава древесного сырья основными компонентами сульфатного мыла являются натриевые соли жирных кислот. При переработке древесины хвойных пород мыло совместно с ними содержит и натриевые соли смоляных кислот, в составе которых преобладает абиетат натрия.

Помимо основных компонентов, сульфатное мыло содержит значительное количество черного щелока (до 45–60%) с растворенными в нем веществами, около трети которых представлены производными лигнина [1]. Как было установлено ранее, сульфатный лигнин в растворах проявляет поверхностно-активные свойства [2, 3] и способен заметно влиять на коллоидно-химическое поведение натриевых солей жирных кислот [3, 4].

Известно, что абиетат натрия так же, как и олеат натрия, относится к классическим мицеллообразующим ПАВ, но отличается меньшей способностью понижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз жидкость – газ (максимальная депрессия поверхностного натяжения в растворах олеата натрия составляет 45 мДж/м^2, в растворах абиетата натрия – 37 мДж/м^2) и меньшей поверхностной активностью (соответственно 950 и 230 мДж·м/моль) [3, 4].

В данном исследовании в качестве модели мыл жирных кислот, так же как и в более ранней работе [3], использовали олеат натрия, модели резинатов – абиетат натрия.

Сульфатный лигнин осаждали серной кислотой из щелока, полученного при сульфатной варке в лабораторных условиях предварительно обессмоленной древесины ели. Последовательная обработка древесного сырья петролейным эфиром и раствором гидроксида натрия позволила исключить влияние экстрактивных смолистых веществ древесины (смоляных и жирных кислот, нейтральных и окисленных веществ) на поверхностно-активные свойства полученного препарата.

Растворы для исследований готовили путем последовательного разбавления, предварительно нейтрализованных эквимолярным количеством гидроксида натрия олеиновой кислоты (марка «ч»), абиетиновой кислоты (марка «ч») и сульфатного лигнина, смешанных в заданных соотношениях.

Влияние лигнина на поведение абиетата натрия на границе раздела фаз жидкость – газ оценивали по изменению поверхностного натяжения растворов, измеренному методом Вильгельми (рис. 1, 2), а в объемной фазе раствора – по критической концентрации мицеллообразования (ККМ), определенной методом электропроводности (рис. 3).

Сульфатный лигнин в водно-щелочных растворах способен снижать поверхностное натяжение за счет адсорбции на границе раздела фаз жидкость–газ, однако в меньшей степени, чем абиетат натрия. При этом на начальном участке изотерм (вплоть до концентрации 0,1 моль/м^3) лигнин понижает поверхностное натяжение раствора в большей степени, чем абиетат натрия. Такое отличие, по-видимому, объясняется тем, что молекула лигнина в десятки раз больше молекулы абиетата натрия, и соответственно, адсорбируясь в поверхностный слой, первые снижают поверхностное натяжение в большей степени, чем вторые. Вместе с тем в равновесном состоянии, т.е. в состоянии заполненного адсорбционного слоя, для абиетата натрия характерна более плотная упаковка молекул в поверхностном слое и, соответственно, большее снижение поверхностного натяжения, по сравнению с лигнином.

Концентрационные зависимости поверхностного натяжения бинарных смесей абиетата натрия с лигнином, представленные на рисунке 2, имеют классический вид характерных для поверхностно-активных веществ кривых без изломов, что наглядно свидетельствует о значительных отличиях протекания адсорбции из раствора на границу раздела фаз жидкость – газ в системах абиетат натрия – лигнин по сравнению с бинарными смесями олеат натрия – лигнин [3], для которых был выявлен двуступенчатый характер этого процесса. Равновесные значения поверхностного натяжения изучаемых бинарных растворов близки к характерному для абиетата натрия. Причем достигается оно при тем большей концентрации бинарного раствора, чем выше содержание лигнина в смеси. Это свидетельствует о большем вкладе молекул абиетата натрия, чем лигнина в формирование поверхностного слоя.

Поведение систем на границе раздела фаз взаимосвязано с процессами, происходящими в объемной фазе раствора [5, 6].

Поведение систем в объемной фазе раствора характеризовали по изменению значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Согласно данным, представленным на рисунке 3, эта величина снижается с увеличением доли лигнина в бинарных смесях, тогда как влияние лигнина на мицеллообразующую способность олеата натрия проявляется в меньшей степени. Таким образом, в системе абиетат натрия – лигнин образование ассоциатов в объемной фазе раствора происходит более активно, чем в системе олеат натрия – лигнин.

Различия в поведении олеата натрия и абиетата натрия как в объемной фазе раствора, так и на границе раздела фаз жидкость–газ в присутствии лигнина могут объясняться различной способностью к взаимодействию с молекулами лигнинов с образованием ассоциатов, так и к адсорбции в поверхностный слой, вследствие различий в их структуре.

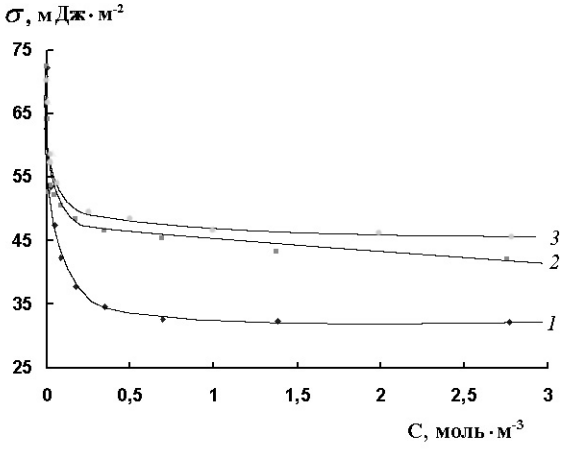


Рис. 1. Зависимости поверхностного натяжения от концентрации растворов: 1 – олеата натрия; 2 – абиетата натрия; 3 – лигнина

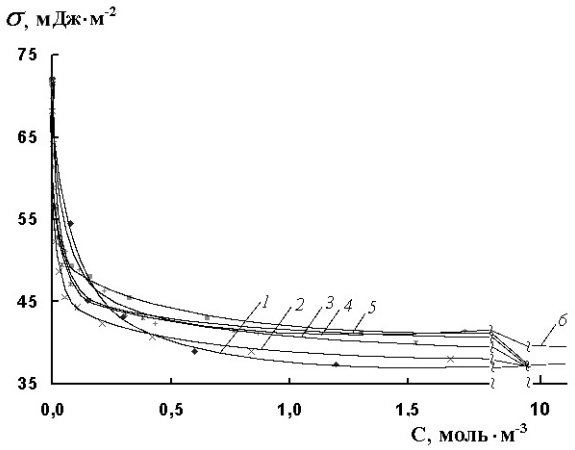


Рис. 2. Зависимости поверхностного натяжения от концентрации растворов: 1 – абиетата натрия; абиетата натрия, содержащего лигнин в количестве; 2 – 1%; 3 – 5%; 4 – 10%; 5 – 20%; 6 – 50% лигнина

На основе концентрационных зависимостей поверхностного натяжения был произведен расчет площадей, занимаемых молекулами в заполненном мономолекулярном слое. В смеси с абиетатом натрия, как и в случае с олеатом, уже при концентрациях лигнина 0,5% величина этого показателя близка к значению, определенному для лигнина, при несколько меньшем отклонении от аддитивных значений. По-видимому, в системе абиетат натрия – лигнин молекулы лигнина менее активно участвуют в образовании поверхностного слоя, чем в системе олеат натрия – лигнин.

Анализ изотерм поверхностного натяжения позволяет определить величины поверхностной активности изучаемых систем, как $G = \lim_{C \to 0}\left(-d\sigma / dC\right)$. В системе абиетат натрия – лигнин зависимость возрастает плавно с величины поверхностной активности абиетата натрия (230 мДж·м/моль) до значений, характерных для лигнина ели (3100 мДж·м/моль). В то время как поверхностная активность олеата натрия с увеличением содержания лигнина в системе резко возрастает и кривая проходит через максимум. Отклонение приведенных зависимостей от прямолинейности в область более высоких значений этого параметра свидетельствует о влиянии взаимодействиия молекул лигнина как с олеатом натрия, так и с абиетатом натрия на формирование поверхностного слоя.

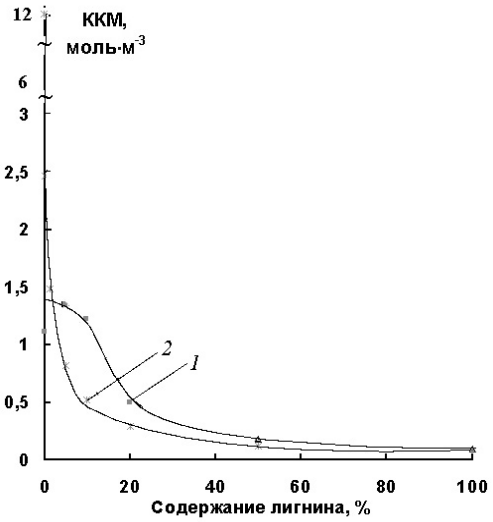


Рис. 3. Зависимость ККМ от содержания лигнина в растворах: 1 – олеата натрия; 2 – абиетата натрия

Приведенные выше результаты свидетельствуют, что в системе абиетат натрия – лигнин, судя по большей способности системы абиетат натрия – лигнин к мицеллообразованию, формирование ассоциатов происходит более активно в объемной фазе раствора. Тогда как в системе олеат натрия – лигнин образовавшиеся ассоциаты лигнин – олеат натрия обладают большей поверхностной активностью, о чем свидетельствуют величины площадей молекул в монослое и аномально высокие значения поверхностной активности бинарных смесей.

Список литературы

1. Фейгус Э.И., Матонина Н.Н. Снижение потерь таллового масла с отходами разложения сульфатного мыла // Лесохимия и подсочка. Обзорная информация. М., 1991. №2. 36 с.
2. Селянина С.Б., Труфанова М.В., Афанасьев Н.И., Селиванова Н.В. Поверхностноактивные свойства сульфатных лигнинов // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80, №11. С. 1807–1810.
3. Труфанова М.В., Селянина С.Б., Афанасьев Н.И. Влияние лигнина ели на мицеллообразующую способность поверхностно-активных веществ растительного происхождения // Химия растительного сырья. 2007. №2. С. 27–32.
4. Полежаева Н.С., Комшилов Н.Ф. Исследование мицеллообразования в растворах сульфатного мыла и его основных компонентов // Химия древесины. 1978. №1. С. 64–67.
5. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностноактивные вещества. М., 1966. 317 с.
6. Вережников В.Н. Практикум по коллоидной химии поверхностноактивных веществ. Воронеж, 1984. 224 с.

СОСТАВ И СВЯЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА УКСУСНОКИСЛОТНЫХ ЛИГНИНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИЕЙ ДРЕВЕСИНЫ

И.Г. Судакова[1], Н.И. Гарынцева[1], Б.Н. Кузнецов[1,2]

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: bnk@icct.ru

[2]Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)

Актуальной задачей в области получения древесных композиционных материалов с улучшенными физико-химическими и эксплуатационными свойствами является подбор новых видов доступных нетоксичных связующих на основе растительных отходов [1, 2].

В ИХХТ СО РАН разработан экологически безопасный способ получения целлюлозы каталитической окислительной делигнификацией лигноцеллюлозных отходов в среде уксусная кислота – пероксид водорода – вода [3]. Образующийся при этом уксуснокислотный лигнин (УЛ) отличается по своему составу и строению от гидролизного лигнина (ГЛ).

Цель данной работы – исследование состава и связующих свойств уксуснокислотных лигнинов, полученных окислительной делигнификацией древесины пихты, березы и осины.

Методики эксперимента. В качестве исходного сырья использовали древесные опилки осины, березы, пихты (фракция < 2,5 мм). Делигнификацию растительного сырья проводили водным раствором уксусной кислоты с пероксидом водорода в присутствии сернокислотного катализатора (2% мас.)

Содержание функциональных групп полученных образцов лигнина определяли по общепринятым методикам [4].

Элементный анализ образцов лигнина проводили на анализаторе FlashEA^{TM}-1112 Termo Quest (Italia).

Связующие свойства уксуснокислотных лигнинов оценивали по прочностным показателям древесных плитных материалов, полученных на их основе.

Древесные плитные материалы получали механическим смешением при температуре 150 °С уксуснокислотных лигнинов и древесного наполнителя (опилки сосны фракционного состава < 2,5 мм с влажностью 1,2% мас.), взятых в соотношении 10–50 : 50–90 с последующим прессованием при удельном давлении 10 МПа и температуре 150–170 °С в течение 1 мин.

Физико-механические характеристики плитных материалов определяли по стандартным методикам, согласно ГОСТам 10634-88 и 10635-88.

Результаты и обсуждение. Уксуснокислотные лигнины были получены в условиях делигнификации растительного сырья, обеспечивающих высокий выход волокнистого продукта с низким содержанием остаточного лигнина (табл. 1).

Уксуснокислотные лигнины различных пород древесины, полученные в данных условиях делигнификации, представляют собой аморфные мелкодисперсные порошки, практически нерастворимые в воде и органических растворителях.

Элементный состав уксуснокислотных лигнинов и содержание функциональных групп представлены в таблице 2.

Уксуснокислотные лигнины, полученные из древесины осины и березы, имеют практически одинаковое содержание карбоксильных групп (2,3 и 2,4% соответственно). Содержание карбонильных групп в УЛ березы больше в 1,3 раза, чем в лигнине осины. Наибольшее суммарное содержание карбоксильных и карбонильных групп наблюдается у УЛ пихты. При этом количество алифатических спиртовых групп у лигнинов березы и пихты низкое.

Содержание фенольных гидроксилов в уксуснокислотных лигнинах уменьшается следующим образом при вариации вида исходного растительного сырья: древесина осины > древесина березы > древесина пихты.

На рисунке 1 представлены данные о влиянии содержания уксуснокислотных лигнинов в композитах на некоторые физико-механические характеристики получаемых древесных плитных материалов (водопоглощение и прочность при статическом изгибе).

Как следует из полученных результатов (рис. 1а), при введении в композит 10–20% мас. уксуснокислотных лигнинов плитные материалы имеют предел прочности при статическом изгибе 9…17 МПа, что значительно ниже прочностных показателей для древесных плит, выпускаемых промышленностью. При повышении содержания лигнина в пресс-массе до 40% масс. возрастает прочность древесных плитных материалов до 28 и 24 МПа для уксуснокислотных лигнинов пихты и березы соответственно (кривые 1 и 2), что выше прочностных показателей плит, получаемых в промышленности. При этом прочность плитных материалов, полученных с использованием в качестве связующего уксуснокислотного лигнина осины (кривая 3), ниже, чем лигнинов пихты и березы, и составляет 21 МПа.

Водопоглощение (рис. 1б) образцов плитных материалов снижается с 24 до 18% и с 22 до 15% для лигнинов пихты и березы, соответственно, при увеличении их концентрации в пресс-массе с 10 до 40% масс. (кривые 1 и 2). Полученные при этих условиях древесные плитные материалы, с использованием в качестве связующего лигнина осины (кривая 3) имеют водостойкость ниже ее нормируемой величины.

Было изучено влияние температуры прессования на физико-механические характеристики образцов древесных плитных материалов (рис. 2).

Таблица 1. Условия делигнификации различных видов растительного сырья

Вид сырья	Температура, °С	Концентрация H_2O_2, % масс.	Концентрация CH_3COOH, % мас.	Гидромодуль	Продолжительность, мин
Пихта	135	6,4	23,6	15	180
Осина	130	5,8	24,2	10	180
Береза	130	5,8	24,2	10	180

Таблица 2. Элементный состав и содержание функциональных групп (% мас.) в образцах уксуснокислотных лигнинов, полученных из различных видов древесины

Вид сырья	C	H	O	–COOH	–C=O	$–OH_{фен.}$	$–OH_{алиф.}$
Осина	62,71	5,43	31,39	2,3	3,2	3,4	2,1
Пихта	61,15	5,14	32,99	3,2	3,8	2,6	0,12
Береза	62,84	5,12	31,93	2,4	4,3	3,0	0,18

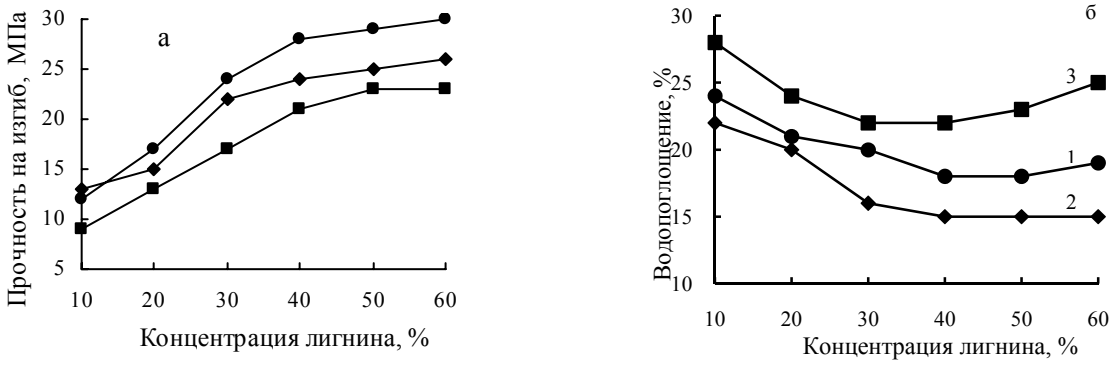


Рис. 1. Зависимость прочности на изгиб (а) и водопоглощения (б) древесных плитных материалов от концентрации уксуснокислотных лигнинов: 1– пихта; 2 – береза; 3 – осина

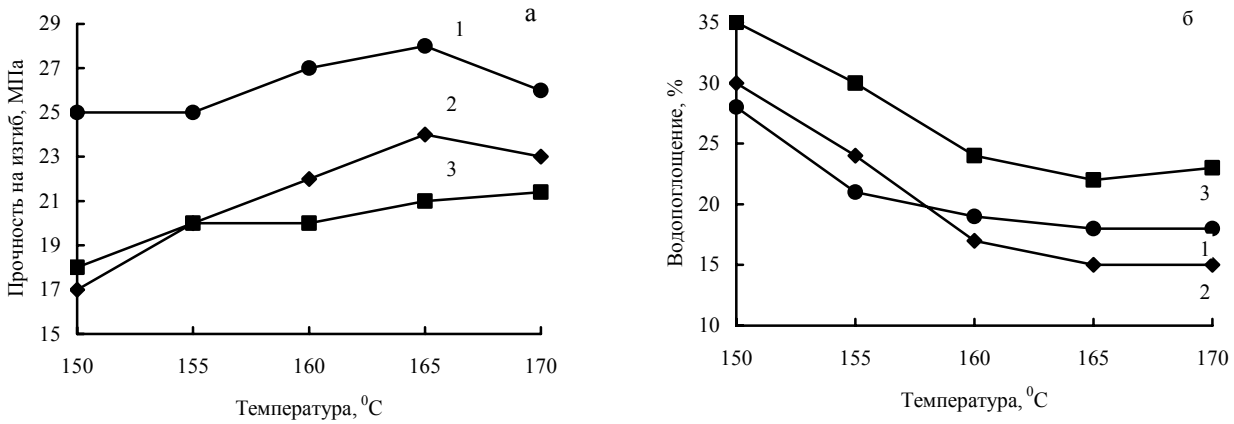


Рис. 2. Зависимость прочности на изгиб (а) и водопоглощения (б) древесных плитных материалов от температуры прессования: 1 – пихта; 2 – береза; 3 – осина

Анализ данных, представленных на рисунке 2, показывает, что увеличение температуры прессования до 165 °С приводит к возрастанию прочности и водостойкости плитных материалов при использовании в качестве связующих уксуснокислотных лигнинов пихты и березы, дальнейшее же повышение температуры снижает предел прочности при статическом изгибе (кривые 1 и 2).

Повышение температуры прессования не сказывается на улучшении прочности и водостойкости плитных материалов при применении в качестве связующего уксуснокислотного лигнина осины (кривая 3).

Основные выводы. Определен элементный и функциональный состав уксуснокислотных лигнинов, полученных окислительной делигнификацией древесины осины, березы и пихты в среде разбавленной уксусной кислоты.

Обнаружено высокое содержание кислородсодержащих функциональных групп у образцов уксуснокислотных лигнинов.

Установлено, что применение уксуснокислотных лигнинов древесины пихты и березы в качестве связующего позволяет получать древесные плитные материалы с хорошими прочностными характеристиками.

Список литературы

1. Патент № 2310669 РФ. Способ изготовления древесного композиционного материала / Б.Н. Кузнецов, И.Г. Судакова, И.П. Иванов // БИ, № 32.
2. Патент №2268819 РФ. Композиция для изготовления плитного материала / А.А. Королев, В.Т. Новиков, В.Г. Бондалетов // БИ № 21
3. Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kuznetsov B.N., Yatsenkova O.V., Alexandrova N.B., Shambasov V.K. and Pavlenko N.I. Environmentally friendly catalytic production of cellulose by abies wood delignification in «acetic acid – hydrogen peroxide – water» media // Chemistry for Sustainable Development. 2003. V. 11. P. 141–147.
4. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига,1987. 230 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРОМЫШЛЕННОГО ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

И.В. Сумерский, С.М. Крутов, А.В. Пранович, М. Реунанен, М.Я. Зарубин

Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия, Институтский пер, 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия)

Ранее было показано, что гидролизные лигнины содержат в составе значительные количества экстрактивных веществ [1–8].В данной работе приведены результаты исследования состава экстрактивных веществ гидролизного лигнина Лобвинского биохимического завода. Общая характеристика гидролизного лигнина: влажность – 5,5%, содержание лигнина Класона – 61,0%, содержание экстрактивных веществ – 18,0%, содержание золы – 1,0%. Перед исследованием образец гидролизного лигнина промыт многократно водой для удаления остаточной кислоты и других водорастворимых веществ.

Экстрактивные вещества выделены при использовании в качестве экстрагента спирт – толуол (1 : 2). Экстракцию проводили в аппарате Сокслета до стадии бесцветного экстракта.

Для определения химического состава экстрактивных веществ использовали метод хромато-масс-спектрометрии. Анализ проводили на приборе хроматограф HP-595 фирмы Hewlett-Packard, оснащенный квадрупольным масс-спектрометрическим и пламенно-ионизационным детекторами и кварцевой капиллярной колонкой 25 м × 0,32 мм, покрытый поперечносшитым метилсиликоном с 5% фенилметилсиликоном (ULTRA-2). Скорость газа-носителя (He) – 0,9 мл/мин, начальная температура колонки – 30 °C, конечная температура – 290 °C, скорость нагрева – 5 °C/мин.

Образцы были подвергнуты силилированию смесью пиридин, гексаметилдисилазан и триметилхлорсилан (1 : 2 : 1 по объему) в течение 24 ч при комнатной температуре. Идентификация проведена сопоставлением масс-спектров отдельных компонентов с базами масс-спектров NIST’02.

На рисунке 1 приведена хроматограмма экстрактивных веществ гидролизного лигнина Лобвинского гидролизного завода.

Как видно из приведенной хроматограммы, основными компонентами являются кислоты алифатического ряда состава C_{16}–C_{24} (пики 1–8, 11–12). Масс-спектр компонента (пик 4) приведен на рисунке 2, линолевая кислота (время удерживания 16,90 мин), масс-спектр компонента с временами удерживания 17,00 мин – на рисунке 3 (олеиновая кислота, пик 6), а также и линоленовая кислота (пик 5).

Среди смоляных кислот идентифицированы кислоты пимаровая, изопимаровая (масс-спектр на рис. 4) и дегидроабиетиновая (масс-спектр на рис. 5). В небольшом количестве содержится стигмастерол (время удерживания 21,32 мин.

Выводы

Исследован состав экстрактивных веществ гидролизного лигнина Лобвинского гидролизного завода методом хромато-масс-спектрометрии.

Показано, что преобладающими компонентами являются алифатические (C_{18}) и смоляные кислоты (дегидроабиетиновая).

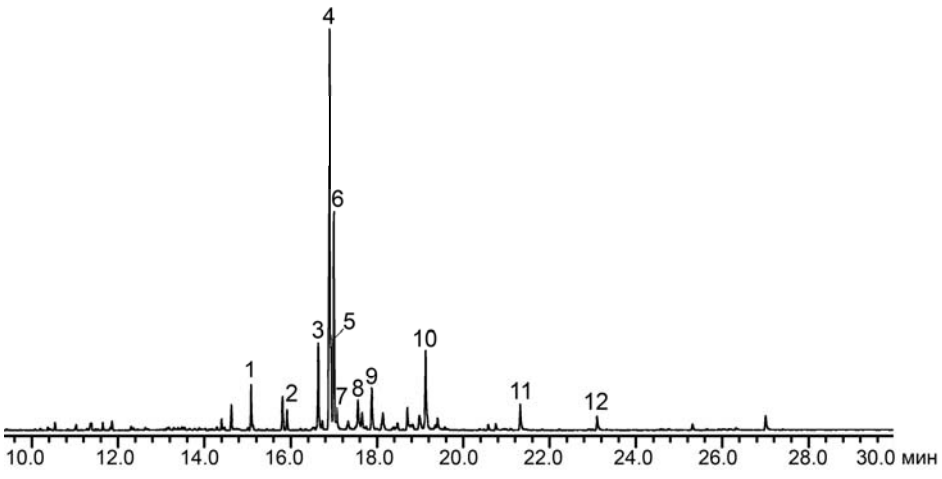


Рис 1. Хроматограмма экстрактивных веществ гидролизного лигнина

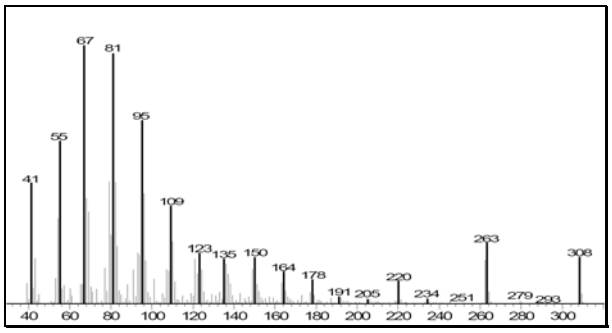


Рис. 2. Масс-спектр компонента со временем удерживания 16.,0 мин (линолевая кислота)

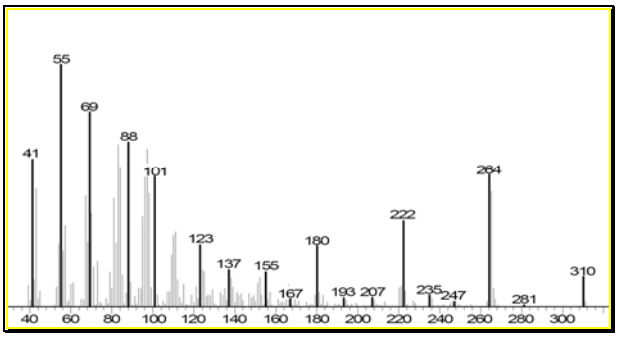


Рис. 3. Масс-спектр компонента со временем удерживания 17,00 мин. (олеиновая кислота)

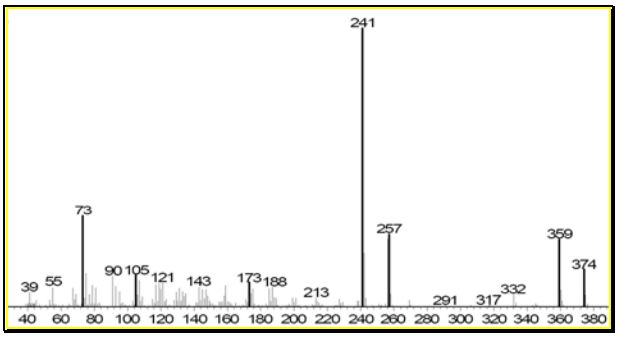


Рис. 4. Масс-спектр компонента со временем удерживания 17,88 мин (изопимаровая кислота)

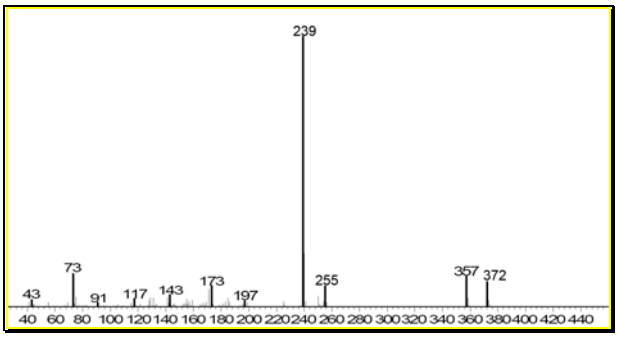


Рис. 5. Масс-спектр компонента со временем 19,12 мин (дегидроабиетиновая кислота)

Список литературы

1. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. М., 1989. 496 с.
2. Krutov S.M., Gribkov I.V., Zykov V.N., Zarubin M.Ya. Extractives of technical hydrolysis lignin // Seventh European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. Finland, 2002. P. 483–485.
3. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина. М., 1988.
4. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б. и др. Методы исследования древесины и ее производных. Барнаул, 2002.
5. Зарубин М.Я., Крутов С.М. Исследование технического гидролизного лигнина и продуктов его щелочной деструкции // Известия вузов. СПб., 2003. С. 222–233.
6. Пентегова В.А., Дубовенко Ж.В., Шмидт Э.Н. Терпеноиды хвойных растений. Новосибирск, 1987. 96 с.
7. Lin S.Y. Methods in lignin chemistry. Berlin, 1992. 595 p.
8. Грибков И.В., Крутов С.М., Пранович А.В., Зарубин М.Я. Экстрактивные вещества технических гидролизных лигнинов // Химия растительного сырья. 2008. №2. С. 15–24.

ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДНОЙ ЧАСТИ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ОЗОНИРОВАНИИ

С.А. Аутлов[1], Н.А. Мамлеева[2], Н.Г. Базарнова [1], В.В. Лунин[2]

[1]Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия)
E-mail:chimic1@yandex.ru

[2]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва (Россия)

Разработка научных основ переработки растительного сырья и лигноцеллюлозных материалов относится к одному из приоритетных направлений современной науки. Исследования в этой области связаны с созданием новых, экологически безопасных технологий делигнификации лигноцеллюлозных материалов. С этой точки зрения перспективным реагентом является озон, обладающий высокой реакционной способностью по отношению к ароматическим и непредельным соединениям. Исследования воздействия озона на растительное сырье направлены в первую очередь на изучение продуктов реакции с лигнином, причем показано, что на глубину окисления лигнина и степень делигнификации оказывает влияние влажность образца.

В задачу данного исследования входило изучить процесс взаимодействия озона с древесиной, акцентируя внимание на превращениях ее углеводной части в процессе делигнификации.

Изучена кинетика озонирования древесины осины и сосны (фракция 0,315–0,63 мм) при влажности образцов от 8 до 160%. Озонирование образцов проводили в реакторе с проходным слоем при t =25 °С, концентрации озона 80–90 мг/л до полного прекращения поглощения озона. Образцы озонированной древесины изучали методами ИКС, УФ- спектроскопии диффузного отражения (ДО) и ЭПР. Содержание лигнина в озонированных образцах определяли по Комарову. Целлюлозу и холоцеллюлозу получали из образцов древесины по стандартным методикам. Среднюю степень полимеризации (СП) целлюлозы, выделенной из озонированной древесины, определяли вискозиметрическим методом. Кривые молекулярно-массового распределения (ММР) целлюлозы получали из данных по турбидиметрическому титрованию.

Получены кинетические кривые зависимости удельного расхода озона (*Qr,sp)* для образцов древесины осины различной влажности. При увеличении влажности образца *Qr,sp* возрастает, что сопровождается уменьшением содержания остаточного лигнина в образце (рис. 1). При величине удельного расхода озона *Qr,sp* = 7,6·10^{-3} моль/$г_{асд}$ содержание лигнина в образце древесины осины составило 1,7%. Анализ экспериментальных данных показал, что в процессе делигнификации древесины основная роль принадлежит озону, растворенному в воде.

Результаты измерения спектров ДО и ЭПР показали, что воздействие озона вызывает разрушение хиноидных структур лигнина, что приводит к обесцвечиванию образцов.

ИК-спектры озонированной древесины осины показали, что с ростом расхода озона полосы поглощения ароматических структур исчезают, заметно возрастает интенсивность полос поглощения карбонильных и карбоксильных групп (1730 $см^{-1}$).

Анализ ИК-спектров холоцеллюлозы приводит к заключению, что по мере озонирования окислению озоном подвергаются гемицеллюлозы. Так как интенсивность полосы при 1730 $см^{-1}$ в спектре холоцеллюлозы не зависит от величины *Qr,sp*, сделан вывод, что окисление углеводной части древесины озоном не приводит к образованию карбонильных соединений; при озонировании древесины их источником является лигнин.

В таблице приведены значения выхода холоцеллюлозы и целлюлозы, выделенных из озонированного целлюлозосодержащего материала. Из таблицы видно, что величина выхода возрастает по мере увеличения расхода озона.

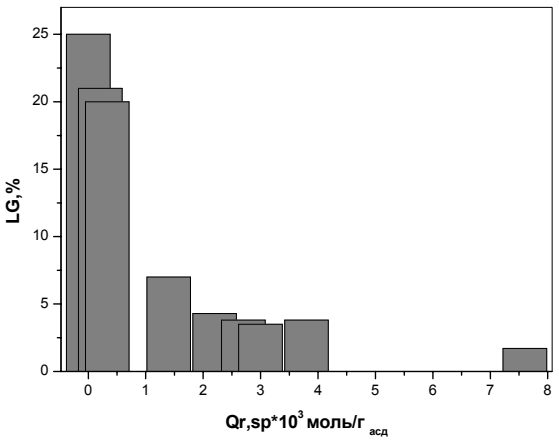


Рис. 1. Содержание остаточного лигнина в зависимости от удельного расхода озона при озонировании древесины осины

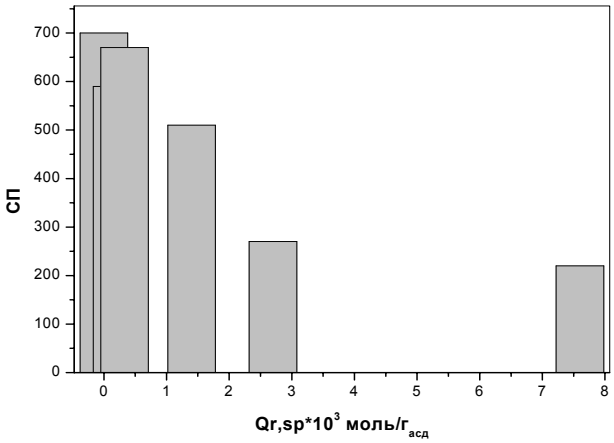


Рис. 2. Зависимость СП целлюлозы, выделенной из древесины осины, от удельного расхода озона

Выход холоцеллюлозы и целлюлозы, выделенных из озонированного целлюлозосодержащего материала в зависимости от расхода озона

Qr, sp·10^3 моль/$г_{асд}$	Выход холоцеллюлозы, %*	Выход целлюлозы, %
0	70	60
0,8	71	60
1,8	78	67
3,8	85	75
7,6	89	78

*Выход определен по отношению к массе абсолютно-сухого целлюлозосодержащего материала, полученного после озонирования.

Дифференциальные кривые ММР целлюлозы из древесины осины и сосны свидетельствуют о полидисперсности, присущей всем образцам. Озонирование приводит к изменениям фракционного состава целлюлозы. С увеличением *Qr,sp* существенно возрастает доля низкомолекулярных фракций, что указывает на деструкцию целлюлозы, которая протекает параллельно с реакциями окисления лигнина озоном.

Измерение СП целлюлозы подтверждает результаты измерения кривых ММР. Отмечено, что при одинаковых условиях озонирования древесины осины и сосны СП целлюлозы и содержание остаточного лигнина в случае сосны выше, чем для образцов древесины осины.

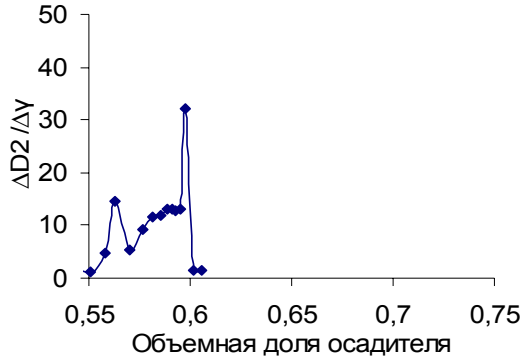


Рис. 3. Дифференциальная кривая осаждения целлюлозы не озонированной древесины, СП = 700

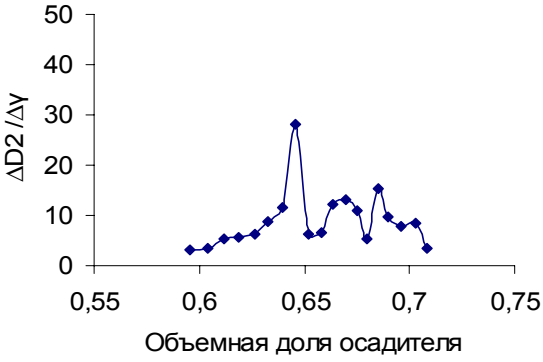


Рис. 4. Дифференциальная кривая осаждения целлюлозы озонированной древесины, СП = 270, *Qr, sp* = 7,6·10^{-3} моль/г$_{асд}$

Основной причиной деструкции углеводной части древесины является протекание свободно-радикальных процессов разложения озона в присутствии воды. Из рисунков 1 и 2 видно, что с увеличением *Qr,sp* СП целлюлозы, выделенной из древесины осины, постепенно уменьшается. При *Qr,sp* = 7,6·10^{-3} моль/г$_{асд}$ СП целлюлозы уменьшается в ~2,5 раза по сравнению с исходным образцом, а содержание остаточного лигнина уменьшается в ~15 раз. Эти данные свидетельствуют о целесообразности использования озона в качестве окислителя, который предпочтительно взаимодействует с ароматическими структурами и двойными связями лигнина.

Рассмотрены способы оптимизации процесса озонирования древесины, направленные на снижение расхода озона и минимизацию деструкции целлюлозы при условии высокой степени делигнификации (86–90%) получаемого целлюлозосодержащего материала.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЕЕ СОСТАВЕ

Е.В. Калюта[1,2], П.В. Колосов[2], Н.Г. Базарнова[2], В.И. Маркин[2]

[1]Алтайский государственный аграрный университет, пр. Красноармейский, 98, Барнаул, 656099 (Россия)

[2]Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия)
E-mail: markin@chem.asu.ru

Ранее нами установлены условия получения продуктов карбоксиметилирования древесины осины с максимальными содержанием карбоксиметильных групп (КМГ), растворимостью в воде и 6% растворе NaOH [1]. Дальнейшие исследования показали, что на молекулярный состав выделенной карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) из карбоксиметилированной древесины в основном влияет температура стадии карбоксиметилирования. На основании этого сделано предположение, что молекулярный состав и степень полимеризации КМЦ задается в процессе щелочной предобработки [2–4].

Для изучения влияния условий стадии щелочной обработки при карбоксиметилировании древесины на молекулярно-массовое распределение (ММР) образующейся в ее составе КМЦ нами получены продукты при различной продолжительности (30–150 мин) и температуре (20–60 °С) стадии щелочной активации, а также различной продолжительностью стадии карбоксиметилирования (10–70 мин). Из образцов карбоксиметилированной древесины была выделена КМЦ надуксусной кислотой и исследован молекулярный состав ее кадоксеновых растворов методом турбидиметрического титрования.

Из дифференциальных кривых ММР следует, что образцы КМЦ, полученные при температуре предобработки 60 °С, более однородные, чем при 20 °С (рис. 1). На молекулярный состав КМЦ значительно влияет только температура щелочной предобработки и практически не влияет ее продолжительность, а также продолжительность стадии карбоксиметилирования. Это подтверждает предположение, что фракционный состав целлюлозы, карбоксиметилированной в составе древесины, задается в процессе щелочной активации. Наиболее однородные образцы КМЦ образуются при температуре 60 °С, что соответствует найденным ранее оптимальным условиям проведения реакции карбоксиметилирования древесины [1].

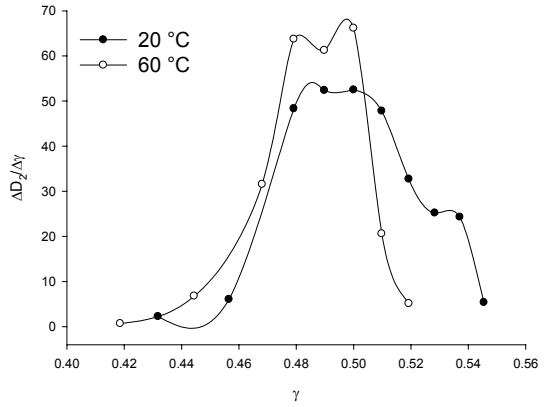


Рис. 1. Молекулярный состав КМЦ выделенной из древесины, карбоксиметилированной с разной температурой стадии щелочной активации

Таким образом, целлюлоза, обработанная щелочью в составе древесины, подвергается деструкции и изменяет фракционный состав.

Для получения продуктов с наименее деструктированными компонентами древесного комплекса при карбоксиметилировании предложено проводить предварительную обработку древесины в системе $CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4$ [5]. Проведение предварительной обработки в такой системе приводит к частичному разрушению лигноуглеводных связей, окислению лигнина, деструкции гемицеллюлоз и удаления этих легкорастворимых продуктов из древесного комплекса, в результате чего растворимость древесины в кадоксене значительно повышается. Из дифференциальных кривых ММР растворимой в кадоксене части образца древесины после предобработки и образца выделенной из нее целлюлозы следует, что оба образца более неоднородны по фракционному составу (рис. 3), по сравнению с исходной целлюлозой (рис. 2).

После проведения предварительной обработки древесины в выбранной системе образуется сухой остаток, который представляет собой целлюлозонасыщенный субстрат. После его карбоксиметилирования в описанных ранее оптимальных условиях растворимость полученных продуктов в кадоксене увеличивается до 100%. Это позволяет изучать различные свойства полимерной композиции древесины без выделения из нее модифицированных компонентов, в том числе и однородность фракционного состава. Однородность состава модифицированной древесины изучали методом турбидиметрического титрования в условиях, разработанных для КМЦ [6].

После карбоксиметилирования сухого остатка происходит значительное повышение однородности КМД по сравнению с целлюлозой в составе древесины, обработанной в системе $CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4$. Молекулярный состав выделенной КМЦ имеет близкий характер распределения с исходной КМД (рис. 4). Это находится в соответствии с данными о том, что после предварительной обработки древесины в выбранной системе сухой остаток представляет собой целлюлозонасыщенный субстрат.

Из дифференциальных кривых ММР следует, что однородность образцов КМД значительно зависит от жидкостного модуля и продолжительности предварительной обработки (рис. 5, 6).

Использование жидкостного модуля 5 при предварительной обработке в системе $CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4$ ведет к образованию наиболее однородных образцов КМД, и на их ММР практически не влияет продолжительность предобработки (рис. 7).

Таким образом, целлюлоза, обработанная щелочью в составе древесины, подвергается в меньшей степени деструкции при температуре 60 °С, что соответствует найденным ранее оптимальным условиям проведения реакции карбоксиметилирования древесины.

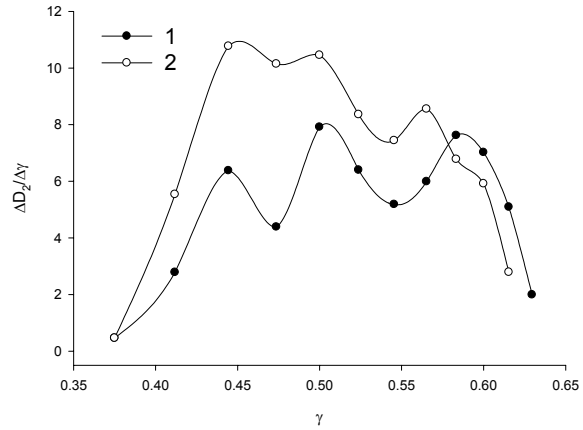


Рис. 2. Дифференциальные кривые ММР целлюлозы, выделенной из древесины надуксусной кислотой (2) и методом Кюршнера (1)

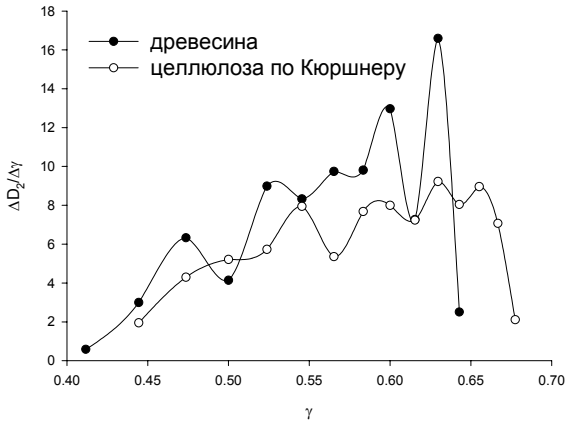


Рис. 3. Дифференциальные кривые ММР образцов древесины после предобработки (жидкостный модуль – 3, продолжительность предварительной обработки – 15 мин) и выделенной из нее целлюлозы

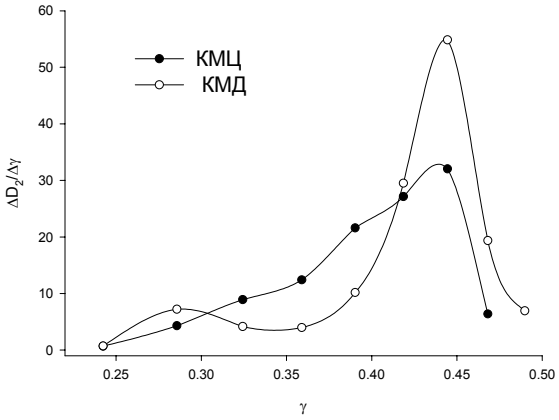


Рис. 4. Дифференциальные кривые ММР образца КМД после предобработки (жидкостный модуль – 3, продолжительность предварительной обработки – 15 мин) и выделенного из нее образца КМЦ

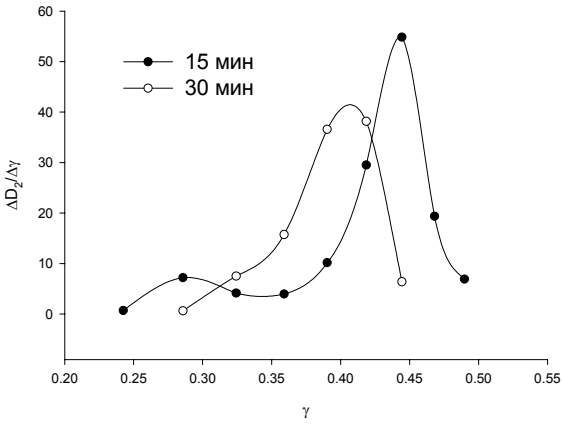


Рис. 5. Дифференциальные кривые ММР образцов КМД в зависимости от продолжительности предобработки (жидкостный модуль – 3)

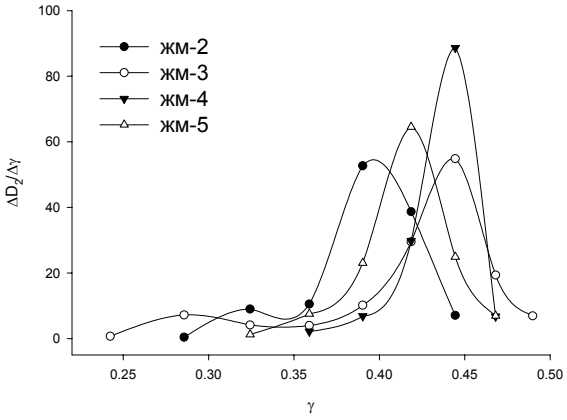


Рис. 6. Дифференциальные кривые ММР образцов КМД в зависимости от жидкостного модуля при продолжительности предобработки 15 мин

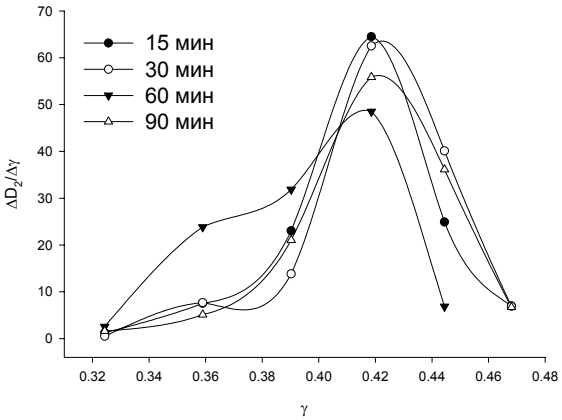


Рис. 7. Дифференциальные кривые ММР образцов КМД в зависимости от продолжительности реакции карбоксиметилирования (жидкостный модуль – 5)

Обработка древесины в системе $CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4$ значительно повышает неоднородность целлюлозы в ее составе. При дальнейшем карбоксиметилировании сухого остатка образуются более однородные продукты, полностью растворимые в кадоксене.

Проведение реакции в оптимальных условиях (предобработка: жидкостный модуль – 5, продолжительность 1 ч при Т=100 °С; щелочная обработка: 2 ч при Т=60 °С; карбоксиметилирование: 1 ч при Т=60 °С) ведет к получению наиболее однородных образцов КМД, и на их ММР практически не влияет продолжительность стадий предобработки и карбоксиметилирования.

Список литературы

1. Патент РФ №2131884. Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Н.Г. Базарнова, И.В. Токарева, В.И. Маркин, А.И. Галочкин / 20.06.1999.
2. Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Калюта Е.В. и др. Химические превращения целлюлозы в составе растительного сырья // Химия растительного сырья. 2005. №3. С. 75–84.
3. Калюта Е.В., Маркин В.И., Базарнова Н.Г. Молекулярно-массовое распределение целлюлозы, карбоксиметилированной в составе древесины // Химия растительного сырья. 2007. №1. С. 33–36.
4. Калюта Е.В., Соколов Д.Н., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. Молекулярный состав целлюлозы после ее щелочной обработки в составе древесины // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Мат. III Всерос. конф. Барнаул, 2007. Кн. 1. С. 127–130.
5. Колосов П.В., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Калюта Е.В., Заздравных Л.Ю. Влияние условий предварительной обработки древесины осины в системе $CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4$ на свойства продуктов карбоксиметилирования // Химия растительного сырья. 2008. №2. С. 25–30.
6. Бруевич Г.Ю., Наджимутдинов Ш. Фракционирование и молекулярно-массовое распределение карбоксиметилцеллюлозы // Химия древесины. 1976. №6. С. 8–10.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОЙ В СОСТАВЕ ДРЕВЕСИНЫ

Е.В. Калюта[1,2], Н.Г. Базарнова[2], Ю.А. Ольхов[3], В.И. Маркин[2]

[1]Алтайский государственный аграрный университет, пр. Красноармейский, 98, Барнаул, 656099 (Россия)

[2]Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия)
E-mail: markin@chem.asu.ru

[3]Институт проблем химической физики, п. Черноголовка Московской области (Россия)

Целлюлоза и ее карбоксиметиловые эфиры (КМЦ) являются природными полимерами сложного сетчатого строения с разным фазовым составом ее макромолекул. Изучение молекулярно-массового распределения (ММР) в растворе в случае КМЦ осложнено наличием различных меж- и внутримолекулярных взаимодействий между цепями ее макромолекул. Поэтому в последнее время изучается возможность применения метода термомеханической спектроскопии (ТМС) для исследования молекулярного состава природных полимеров растительного происхождения в твердом состоянии. Установлено, что для карбоксиметилированной целлюлозы, выделенной из карбоксиметилированной древесины, наблюдаются соответствия в значениях молекулярных масс и фракционном составе, полученных методом ТМС и методами фракционирования (турбидиметрического титрования и вискозиметрии) [1, 2]. Нами проведено исследование влияния способа карбоксиметилирования на молекулярный и фазовый состав целлюлозы в древесине методом ТМС.

Исходные образцы карбоксиметилированной древесины осины получили в среде безводного пропанола-2 при температуре 60 и 80 °С с разной продолжительностью синтеза [3]. По данным метода ТМС, они имеет разную молекулярно-топологическую структуру: моноблочную аморфного, моноблочную кристаллического или полиблочную аморфно-кристаллического сетчатого строения с молекулярной массой 3×10^5–6×10^5 и коэффициентом полидисперсности К=1,3–1,6. Из дифференциальных функций ММР исследованных образцов следует, что с увеличением продолжительности карбоксиметилирования однородность КМД снижается [1]. С увеличением продолжительности реакции карбоксиметилирования древесины происходят процессы, сопровождающиеся перестройкой топологической структуры и изменением молекулярного состава. Это связано с частичным разрушением исходной древесной композиции при введении в компоненты древесины (лигнин, полисахариды) карбоксиметильных групп.

В отличие от исходной карбоксиметилированной древесины, выделенные из нее надуксусной кислотой образцы КМЦ [4] имеют одинаковое аморфно-кристаллическое строение с близким распределением макромолекулярных цепей полимера по фазовому состоянию, независимо от продолжительности и температуры стадии карбоксиметилирования [1]. Основной вклад в значение средней молекулярной массы образцов КМЦ вносит молекулярная масса кластерного блока полимера, доля которого наибольшая ($\varphi_{кл}$=0,7–0,9). Молекулярная масса изменяется в пределах $\overline{M}$ =50×10^3–70×10^3 (Т=60 °С) и $\overline{M}$ =160×10^3–300×10^3 (80 °С). Макромолекулы, находящиеся в других фазовых состояниях, имеют более низкие значения молекулярных масс.

Изучение ММР описанных выше образцов КМЦ методом турбидиметрического титрования показало, что на их молекулярный состав значительно влияет только температура карбоксиметилирования и практически не влияет ее продолжительность. Данные о полидисперсности КМЦ, полученные турбидиметрическим титрованием, находятся в соответствии с данными метода ТМС.

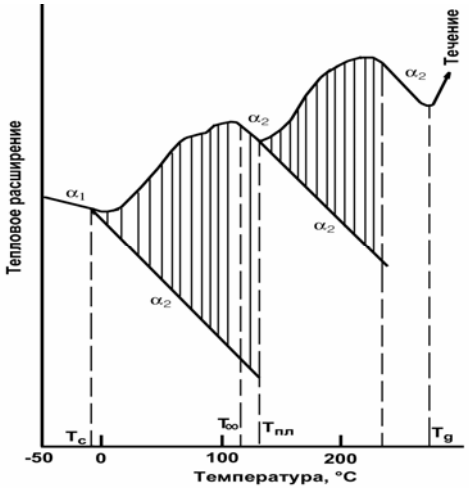


Рис. 1. Термомеханическая кривая образцов КМЦ, выделенных из КМД, полученной в среде пропанола-2 с $\omega_{воды}$=10%

Карбоксиметилирование древесины осины проводили также, добавляя на стадии карбоксиметилирования в пропанол-2 небольшое количество воды ($\omega_{воды}$=10%). Из продуктов карбоксиметилирования древесины выделяли КМЦ и исследовали ее молекулярную и фазовую неоднородность.

Изменение способа карбоксиметилирования приводит к изменению топологической структуры продуктов. Фазовый состав всех исследованных образцов КМЦ характерен для полимеров аморфного сетчатого строения и состоит из низкотемпературного (φ=0,5–0,6) и высокотемпературного (кластерного φ=0,4–0,5) блоков. Термомеханическая кривая образцов КМЦ приведена на рисунке 1.

На молекулярный состав продуктов карбоксиметилирования, изученный методами ТМС и турбидиметрического титрования, значительно влияет только температура реакции и практически не влияет ее продолжительность (рис. 2, 3).

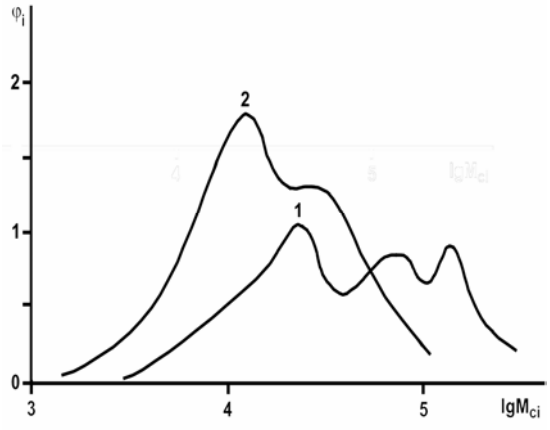


Рис. 2. Кривые ММР межузловых цепей аморфного блока образцов КМЦ, выделенных из КМД, полученных в среде пропанола-2 с $\omega_{воды}$=10% с температурой карбоксиметилирования 20 °С (1)и 60 °С (2)

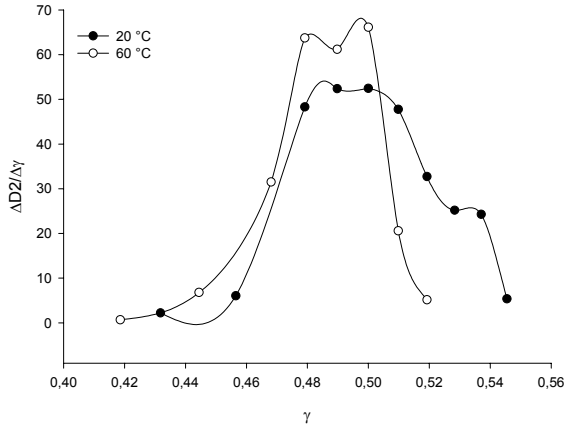


Рис. 3. Молекулярный состав КМЦ, выделенной из древесины, карбоксиметилированной в среде водного пропанола-2 ($\omega_{воды}$=10%), в зависимости от температуры карбоксиметилирования

При увеличении содержания воды в процессе карбоксиметилирования древесины до 35% образуется КМЦ полиблочного аморфно-кристаллического строения, структура которой состоит из двух аморфных (низкотемпературного и высокотемпературного) и одного кристаллического блоков. Термомеханическая кривая, характерная для данных КМЦ, приведена на рисунке 4.

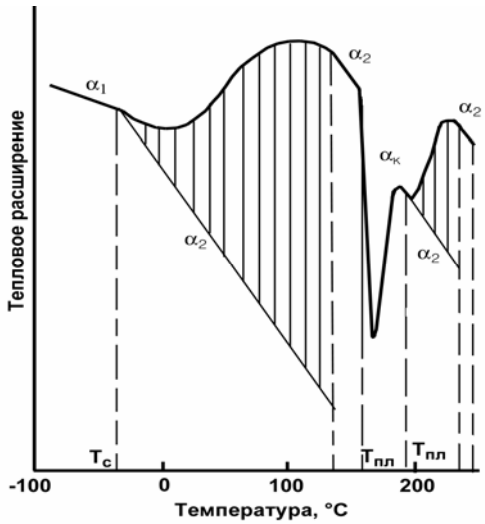


Рис. 4. Термомеханическая кривая выделенной КМЦ, полученной в среде пропанола-2 с $\omega_{воды}$=35%

В отличие от КМЦ, выделенной из древесины, карбоксиметилированной в среде безводного пропанола-2 (имеющую аналогичную структуру), соотношение структурных блоков значительно изменяется: доля низкотемпературного аморфного блока увеличивается от ≈10 до 44%, доля высокотемпературного аморфного падает от ≈80 до 38%. Это свидетельствует о том, что в присутствии воды процесс карбоксиметилирования протекает более глубоко. При этом значения молекулярных масс в аморфных блоках имеют соизмеримые величины. Значение молекулярной массы в кристаллическом блоке значительно ниже, чем в аморфных, и не вносит существенного вклада в значение молекулярной массы образца в целом. Дифференциальные кривые ММР межузловых цепей аморфного блока КМЦ имеют бимодальный характер распределения (рис. 5), что находится в соответствии с данными турбидиметрического титрования (рис. 6). На молекулярный состав продуктов карбоксиметилирования значительно влияет только температура реакции и практически не влияет ее продолжительность.

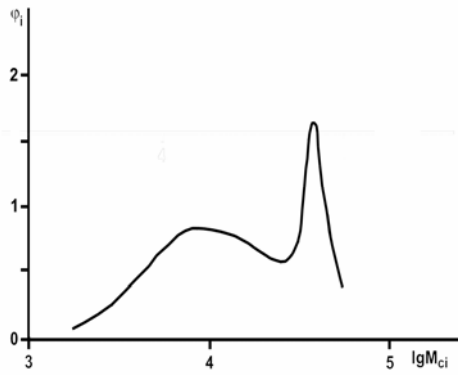


Рис. 5. Функция ММР межузловых цепей аморфного блока КМЦ, полученной в среде пропанола-2 с $\omega_{воды}$=35% (Т=60 °С)

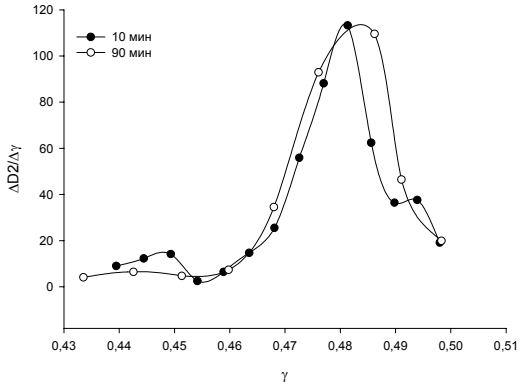


Рис. 6. Молекулярный состав КМЦ, полученной в среде водного пропанола–2 ($\omega_{воды}$=35%), в зависимости от продолжительности синтеза

Таким образом, изучение методом ТМС молекулярного и фазового состава КМЦ, выделенной из карбоксиметилированной древесины показало, что фазовый состав КМЦ значительно зависит от способа карбоксиметилирования, а ее молекулярно-массовое распределение – от температуры процесса карбоксиметилирования древесины.

Список литературы

1. Калюта Е.В., Маркин В.И., Ольхов Ю.А., Базарнова Н.Г. Применение метода термомеханической спектроскопии для оценки молекулярно-массового распределения карбоксиметиловых эфиров целлюлозы в составе карбоксиметилированной древесины // Пластические массы. 2007. №11. С. 31–34.
2. Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Калюта Е.В. и др. Химические превращения целлюлозы в составе растительного сырья // Химия растительного сырья. 2005. №3. С. 75–84.
3. Патент РФ №2131884. Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Н.Г. Базарнова, И.В. Токарева, В.И. Маркин, А.И. Галочкин. 20.06.1999.
4. Калюта Е.В., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. Влияние продолжительности обработки надуксусной кислотой карбоксиметилированной древесины на свойства выделяемой карбоксиметилцеллюлозы // Химия растительного сырья. 2006. №2. С. 29–31.

АЦИЛИРОВАНИЕ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ МАЛЕИНОВЫМ И ФТАЛЕВЫМ АНГИДРИДАМИ

П.В. Колосов[1], Н.Г. Базарнова[1], Ю.А. Ольхов[2], В.И. Маркин[1], О.В. Ганикель[1]

[1]Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия)
E-mail: petro_kolosov@list.ru

[2]Институт проблем химической физики, п. Черноголовка Московской области (Россия)

В настоящее время широко изучается химическое модифицирование древесины с целью получения из нее высокомолекулярных композиций, которые по своим свойствам не уступают используемым в промышленности производным целлюлозы и другим полимерам.

С целью повышения молекулярных масс проводили реакцию ацилирования КМД малеиновым и фталевым ангидридами. Данные вещества являются бифункциональными соединениями и соответственно одна молекула малеинового (фталевого) ангидрида способна к взаимодействию с двумя гидроксильными группами макромолекул полимера, образуя межмолекулярные (мостичные) химические связи.

Согласно литературным данным, ацилирование целлюлозы в древесине протекает с более низкими степенями превращения, чем для гемицеллюлоз и лигнина. Высококристалличные микрофибриллы целлюлозы покрыты слоями гемицеллюлоз, поэтому ее ОН-группы стерически менее доступны для больших по объему молекул карбоновых кислот [1, 2]. Методы исследования химического строения сшитых целлюлозных, а тем более лигноуглеводных материалов, особенно степени сшивки и распределения поперечных связей по длине макромолекулы, чрезвычайно сложны. Вероятно, по этой причине они мало освещены в научной литературе [3].

Карбоксиметилирование проводили суспензионным способом в среде изопропилового спирта. Карбоксиметилированную древесину сосны переводили в Н-форму и обрабатывали выбранными реагентами в ацетоне в течение 3 ч при температуре кипения растворителя (56 °С). Малеиновый и фталевый ангидриды брали в мольном соотношении гидроксильных групп субстрата и сшивающего реагента 2 : 1. Затем полученные образцы подвергали термической обработке при 105 ºС в течение 1 ч.

Увеличение интенсивности сигнала в области 1745–1740 $см^{-1}$ в ИК-спектрах модифицированных образцов КМД является доказательством протекания реакции между компонентами КМД и малеиновым и фталевым ангидридом с образованием сложноэфирных связей.

Сложноэфирные связи появляются в результате образования полного сложного эфира между различными макромолекулами компонентов древесины, т.е. происходит сшивка макромолекул, сопровождающаяся формированием трехмерной сетчатой структуры (табл.). При модифицировании ангидридами карбоксиметилированной древесины происходят процессы, сопровождающиеся перестройкой топологической структуры и изменением молекулярного состава.

В отличие от исходной карбоксиметилированной древесины, продукты модифицирования имеют одинаковое аморфно-кристаллическое строение с близким распределением макромолекулярных цепей полимера по фазовому состоянию. Основной вклад в значение средней молекулярной массы образцов исходной КМД и КМД, модифицированной фталевым ангидридом, вносит молекулярная масса низкоплавкого кристаллического блока полимера, доля которого наибольшая (0,48 и 0,42). Молекулярная масса составляет порядка $\overline{M} = 398{,}1 \times 10^3$. Основной вклад в значение средней молекулярной массы образцов КМД-ФАТ, КМД-МА, КМД-МАТ вносит молекулярная масса

кластерных блоков полимера. Молекулярные массы макромолекул, находящиеся в других фазовых состояниях, значительно ниже. Усредненная молекулярная масса в результате модифицирования ангидридами увеличивается.

На рисунке представлена диаграмма количественного содержания молекулярно-топологических блоков в каждом исследованном образце. Как можно заметить на каждой стадии происходят существенные изменения молекулярно-топологической структуры. В результате модифицирования ангидридами высокотемпературный кристаллический блок полностью перераспределяется, и происходит формирование высокотемпературного аморфного блока II.

Таким образом, реакция карбоксиметилированной древесины с фталевым и малеиновым ангидридами протекает по ОН-группам. Межмолекулярное сшивание сопровождается увеличением усредненных по блокам молекулярных масс по данным термомеханической спектроскопии.

Количественные характеристики топологических блоков КМД

Характеристики полимеров	КМД	КМД-ФА	КМД-ФАТ	КМД-МА	КМД-МАТ
Аморфный блок-матрица псевдосетчатого строения					
T_c, ° C	-32	-37	-38	-20	-37
V_f	0,272	0,257	0,205	0,226	0,187
$M_{cw} \cdot 10^{-3}$	49,9	209,9	34,3	16,3	51,5
φ_a	0,15	0,29	0,15	0,05	0,09
Низкоплавкий кристаллический блок-узел разветвления псевдосетки					
$T_{пл,}$ °C	17	3	43	25	13
$M_к \cdot 10^{-3}$	398,1	398,1	39,8	100,0	446,7
$\varphi_к$	0,48	0,42	0,29	0,16	0,35
Высокотемпературный аморфный (кластерный) блок-1 -узел разветвления					
$T_{кл}$, °C	74	59	73	60	67
$M_w^{1}{}_{(кл)} \cdot 10^{-3}$	83,0	143,7	198,0	1091,5	945,1
$\varphi_{кл}$	0,17	0,18	0,42	0,57	0,45
Высокотемпературный аморфный (кластерный) блок-2 -узел разветвления					
$T_{кл}$, °C	-	117	153	149	158
$M_w^{1I}{}_{(кл)} \cdot 10^{-3}$	-	4518,9	3191,1	100,0	177,8
$\varphi_{кл}$	-	0,11	0,13	0,22	0,11
$T_т$	-	203	216	231	193
Высокотемпературный кристаллический блок-узел разветвления					
$T_{пл}$, °C	125	-	-	-	-
$M_к \cdot 10^{-3}$	282,5	-	-	-	-
$\varphi_к$	0,21	-	-	-	-
$T_т$	203	-	-	-	-
Усредненная по блокам молекулярная масса полимеров					
$M_w \cdot 10^{-3}$	272,0	751,0	514,7	660,9	605,8

Примечание – ФА (МА) – модифицированные фталевым (малеиновым) ангидридом, ФАТ (МАТ) – модифицированные фталевым (малеиновым) ангидридом и выдержанные при 105 °C

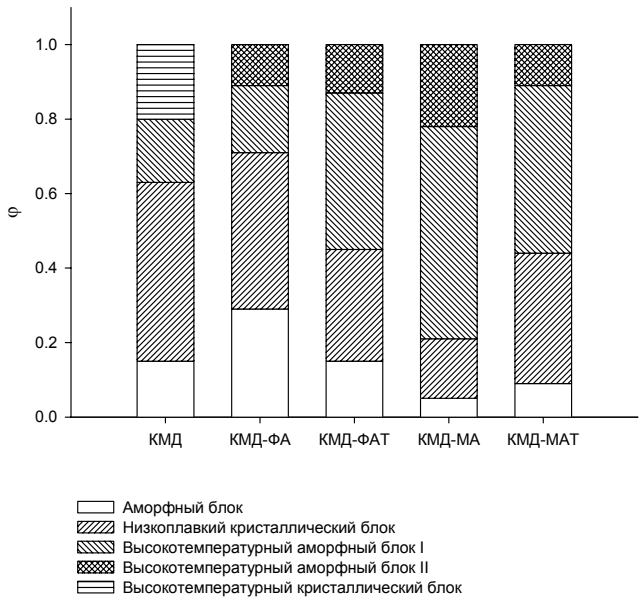


Рис. 2. Количественное содержание молекулярно-топологических блоков в различных образцах модифицированной древесины

Список литературы

1. Базарнова Н.Г. Химические превращения древесины в реакциях О-алкилирования и этерификации: Дис. … докт. хим. наук. Красноярск, 1999. 380 с.
2. Базарнова Н.Г., Ефанов М.В., Бражникова М.Ю. Исследование содержания связанных ацильных групп в основных компонентах ацилированной древесины осины // Химия растительного сырья. 1999. №1. С. 99–106.
3. Каталевская И.В., Трибунский В.В., Прокофьева М.В. Получение сшитой высокогидрофильной натрийкарбоксиметилцеллюлозы // Химия древесины. 1987. №4. С. 17–21.

КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

М.Ю. Чепрасова, А.М. Михаилиди, И.В. Котолевский, В.И. Маркин, Н.Г. Базарнова

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия)
E-mail: markin@chem.asu.ru

Процесс карбоксиметилирования является одним из успешных способов получения продуктов переработки растительного сырья и древесины. Поиск новых методов проведения О-алкилирования с целью снизить затраты и стоимость конечного продукта является актуальным направлением в настоящее время.

Использование микроволнового излучения (МВИ) для получения карбоксиметилированных эфиров представляет интерес с точки зрения оптимизации процесса (значительно сокращается время проведения реакции), а также получения более однородных продуктов (равномерный нагрев древесины и равномерное распределение карбоксиметильных групп в массе древесины). Ранее было показана возможность осуществления карбоксиметилирования под воздействием микроволнового излучения [1].

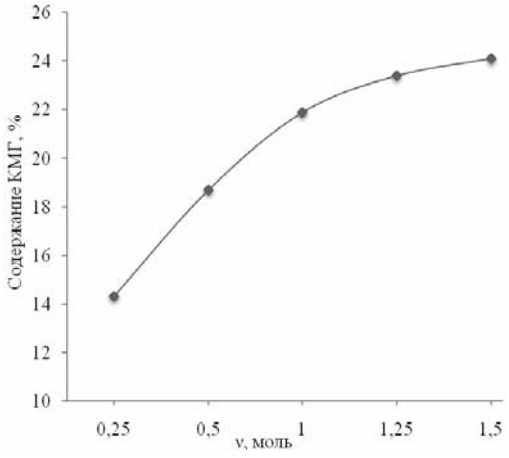
Цель настоящей работы – провести карбоксиметилирование древесины сосны под воздействием микроволнового излучения и изучить свойства продуктов карбоксиметилирования.

В качестве исходного сырья брали опилки древесины сосны фракцией 0,4–0,6 мм, влажностью 5,1%. Карбоксиметилирование проводили в две стадии: I стадия – предварительная обработка древесины сосны щелочью в воде; II стадия – реакция с монохлорацетатом натрия (Na-МХУК). Варьировали продолжительность и мощность I и II стадий, а также мольное соотношение Na-МХУК и ОН-групп древесины. В полученных продуктах определяли содержание карбоксиметильных групп (КМГ). Результаты исследования представлены в таблице и на рисунке.

Из полученных данных следует, что МВИ значительно сокращает продолжительность как стадии щелочной обработки, так и стадии карбоксиметилирования. При этом образуются продукты с высоким содержанием КМГ. Увеличение количества Na-МХУК в реакционной среде приводит у повышению содержания КМГ в карбоксиметилированной древесине, но при этом не достигается максимально возможного (теоретически). Очевидно, не все ОН-группы доступны для реагента и скорость реакции лимитируется диффузией реагента к реакционным центрам. В то же время, наряду с реакцией карбоксиметилирования ОН-групп всех основных компонентов древесины ускоряется и реакция гидролиза Na-МХУК. Изучение карбоксиметилирования под воздействием МВИ требует дальнейшего исследования.

Свойства продуктов реакции карбоксиметилирования в среде воды в зависимости от продолжительности и мощности обработки микроволновым излучением

Продолжительность микроволнового излучения на разных стадиях, сек		Мощность МВИ, Вт	Содержание КМГ, %
I	II		
20	20	800	27,1
20	20	700	25,9
20	20	560	18,9
20	20	350	11,6
20	20	210	11,1
20	30	800	20,9
20	30	700	20,4
20	30	560	17,7
20	30	350	13,5
20	30	210	13,6
30	30	800	25,3
30	30	700	22,5
30	30	560	18,0
30	30	350	16,2
30	30	210	14,2



Содержание КМГ в карбоксиметилированной древесине сосны в зависимости от количества Na-МХУК (моль) на 1 моль $OH_{древ.}$ (Мощность МВИ I, II стадии – 700 Вт, продолжительность обработки I, II стадии – 20 с)

Список литературы

1. Заявка на патент РФ №2008148427. Способ получения карбоксиметилированного лигноуглеводного материала поД воздействием микроволнового излучения / В.И. Маркин, А.М. Михаилиди, Н.Г. Базарнова. 2008.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ НИТРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ

О.А. Панченко, О.И. Титова, М.В. Шушакова

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия)
E-mail: marinashushakova@mail.ru

В настоящее время азотнокислые эфиры целлюлозы потребляются очень широко, и область их применения определяется не только высокой горючестью и особенностями горения, но и целым рядом других ценных технологических и эксплуатационных свойств, таких как высокая механическая прочность, гибкость, прозрачность, адгезия к различным материалам его пленок, легкая окрашиваемость, хорошая совместимость с большим числом пластификаторов. Свойства же композиционных материалов, полученных на основе нитратов целлюлозы, зависят от структурной и молекулярной неоднородности этих эфиров целлюлозы [1]. В результате получение однородных нитратов с заданными свойствами приобретает особую актуальность. Частично замещенные нитраты используют для дальнейшего модифицирования и получения новых полимерных материалов. Поэтому перспективным является получение нитратов целлюлозы, содержащих свободную гидроксильную группу.

Нами изучено получение динитратов целлюлозы из древесины сосны разными способами. Во-первых, получение нитратов целлюлозы, предварительно выделенной из древесины сосны. Во-вторых, нитрование целлюлозы непосредственно в стенке растительной клетки. Для исследования использовали древесину сосны, содержащую 43% целлюлозы.

Получение нитратов целлюлозы с заданными свойствами из древесины сосны зависит от условий предварительного взаимодействия исходного сырья с трифторуксусной кислотой. В процессе обработки целлюлозы трифторуксусной кислотой значительно разрушается структура целлюлозы, происходит ее трифторацетилирование. Этерификации подвергается ОН-группа у $C_{(6)}$-атома элементарного звена макромолекулы целлюлозы.

Для получения динитратов целлюлозы первым способом из древесины сосны было выделено необходимое количество целлюлозы азотно-спиртовым методом.

Полученные образцы целлюлозы выдерживали в 95%-ной трифторуксусной кислоте с продолжительностью от одного до трех часов при комнатной температуре, перемешивая. Затем в реакционную смесь добавляли 100%-ную азотную кислоту и нитровали в течение 60 и 90 мин при температуре 30 °С. Полученный продукт стабилизировали стандартным методом (1%-ным раствором аммиака). Далее нитраты целлюлозы подвергали кипячению в течение 4 ч, через каждый час меняя воду, и высушивали в сушильном шкафу при температуре 70 ºС до постоянной массы [2].

В продуктах нитрования целлюлозы (табл. 1), выделенной из древесины сосны, определяли содержание азота, растворимость в ацетоне и спирто-эфирной смеси.

Продукты нитрования целлюлозы, полученные после предварительного выделения целлюлозы из древесины сосны, содержат от 10,4 до 11,4% азота. Растворимость образцов в различных растворителях косвенно указывает на их степень замещения и химическую однородность. Так, нитраты целлюлозы со степенью замещения 2,0 растворяются в спирто-эфирной смеси и ацетоне на 100%. Образцы полученных нитратов целлюлозы практически полностью растворяются в ацетоне, а растворимость в спирто-эфирной смеси варьируется от 82 до 100%.

Таблица 1. Свойства продуктов нитрования, полученных последовательным модифицированием целлюлозы 95%-ной трифторуксусной, а затем 100%-ной азотной кислотами

Продолжительность		Содержание азота, % (X±0,1)	Растворимость	
нитрования, мин	выдерживания в ТФУК, мин		в ацетоне, %	в спирто-эфирной смеси, %
60	60	10,4	96±2	82±2
	90	10,7	97±3	86±2
	120	11,1	98±2	92±3
	150	11,1	98±2	97±3
	180	11,2	99±1	98±2
90	60	10,7	97±3	86±2
	90	10,8	98±2	90±3
	120	10,8	99±1	95±2
	150	11,4	99±1	98±2
	180	10,9	98±1	95±2

Таким образом, можно сделать вывод о том, что из целлюлозы, выделенной из древесины сосны, получены химически однородные динитраты целлюлозы, близкие по свойствам с нитратами, полученными из хлопковой целлюлозы.

Второй способ получения динитратов целлюлозы заключается в том, что проводилось последовательное модифицирование (сначала трифторуксусной, а затем азотной кислотами) полимеров непосредственно в стенке растительной клетки древесины сосны.

Предобработка древесины трифторуксусной кислотой сопровождается процессом конденсации лигнина, о чем свидетельствует изменение окраски древесины от светло-желтого до черно-коричневого цвета.

Содержание азота (табл. 2) в продуктах нитрования незначительно повышается с увеличением продолжительности взаимодействия древесины сосны с азотной кислотой. Это связано с более равномерным замещением гидроксильных групп на нитрогруппу по всей длине макромолекул природных полимеров, прежде всего целлюлозы.

Таблица 2. Свойства продуктов нитрования, полученных последовательным модифицированием древесины сосны 95%-ной трифторуксусной, а затем 100%-ной азотной кислотами

Продолжительность		Содержание	Растворимость	
нитрования, мин	выдерживания в ТФУК, мин	азота, %	в ацетоне, %	в спирто-эфирной смеси, %
60	60	9,7±0,1	68±3	28±3
	90	9,8±0,1	71±2	26±2
	120	9,9±0,1	73±2	28±2
	150	10,0±0,1	75±2	32±3
	180	10,0±0,1	74±3	32±2
90	60	9,7±0,1	67±2	27±2
	90	10,1±0,1	68±2	27±3
	120	10,2±0,1	74±3	26±2
	150	10,2±0,1	75±2	31±3
	180	10,0±0,1	73±2	32±2

Продукты нитрования, полученные при последовательной обработке древесины трифторуксусной, а затем азотной кислотами, растворяются в ацетоне на 60–75% и спирто-эфирной смеси на 25–36%. Снижение растворимости связано с влиянием малорастворимых продуктов нитрования полимеров нецеллюлозного происхождения в древесине, которые удаляются при действии спирто-азотной смесью (этиловый спирт – азотная кислота (4 : 1)). Нитраты целлюлозы, отделенные таким образом от продуктов деструкции других компонентов древесины, имеют практически не отличающееся содержание азота, но большую растворимость как в ацетоне (почти до 100%), так и в спирто-эфирной смеси (до 85%).

Результаты анализа продуктов нитрования, полученных непосредственно модифицированием природной полимерной композиции, позволяют сделать вывод о том, что данные нитраты по свойствам сравнимы с динитратами.

Для изучения химического строения нитратов целлюлозы и ее производных применяется также метод ИК-спектроскопии, с помощью которого подтверждено, что продукты нитрования, полученные обоими способами, являются динитратами целлюлозы, имеющими свободную гидроксильную группу у шестого атома углерода β-D-глюкопиранозного звена макромолекулы целлюлозы.

В ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения в областях 1660, 1280 и 850 $см^{-1}$, которые соответствуют колебаниям нитрогрупп у $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$ элементарного звена макромолекулы целлюлозы, и отсутствует полоса при 1620 $см^{-1}$, относящаяся к асимметричным валентным колебаниям ONO_2–групп при $C_{(6)}$. Наличие симметричных полос в области 3100–3600 $см^{-1}$ и одного четко выраженного максимума полосы в области 1050$см^{-1}$, ответственных за поглощение первичных гидроксильных групп, позволяет судить о неполном замещении макромолекулы целлюлозы. Отсутствие полосы поглощения в области 1780 $см^{-1}$, ответственной за валентные колебания трифторацетильных групп, а также отсутствие расщепления полосы поглощения в области 1050 $см^{-1}$, характерной для тринитрата целлюлозы, доказывает, что нитрат является дизамещенным [3].

Таким образом, динитраты, полученные модифицированием целлюлозы как в стенке растительной клетки, так и в изолированном состоянии, обладают сравнимыми свойствами. Это позволяет сделать вывод о том, что возможно проведение модифицирования и при исключении стадии выделения изолированных компонентов из полимерной композиции без ухудшения свойств продуктов.

Список литературы

1. Панченко О.А., Титова О.И. Проблемы и достижения при получении нитратов целлюлозы // Химия растительного сырья. 2005. №3. С. 85–88.
2. Касько Н.С., Панченко О.А. Синтез химически однородных 2,3-динитратов целлюлозы // Химия растительного сырья. 1997. №2. С. 46–52.
3. Панченко О.А., Касько Н.С., Першина Л.А. Исследование структуры нитратов ИК- и ЯМР-спектроскотии // Химия и технологии растительных веществ: Тез. докл. Всерос. конф. Сыктывкар, 2000. С. 78.

ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ АЗОТНОКИСЛЫХ ЭФИРОВ ИЗ ДИНИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

О.А. Панченко, М.В. Шушакова, А.С. Карелин

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия)
E-mail: marinashushakova@mail.ru

Основной компонент клеточной стенки высших растений – целлюлоза – это один из важнейших природных полимеров. Целлюлоза и ее производные широко используются во многих отраслях промышленности (текстильной, целлюлозно-бумажной, искусственных волокон, пищевой, фармацевтической и др.). Возможно целенаправленное изменение практически важных свойств полимера в результате образования смешанных эфиров или новых производных целлюлозы.

Одним из направлений получения смешанных азотнокислых эфиров целлюлозы является использование в качестве исходного сырья динитратов целлюлозы, содержащих свободную гидроксильную группу у шестого атома углерода β-D-глюкопиранозного звена макромолекулы целлюлозы. Наличие реакционноспособной гидроксильной группы позволяет вводить различные функциональные группы в молекулу 2,3-динитрата целлюлозы [1].

Для исследования использовали динитраты целлюлозы с содержанием азота около 11%, полностью растворимые в ацетоне и спирто-эфирной смеси, полученные из древесины сосны [2]. В качестве модифицирующих агентов использовали метакриловую кислоту и кислоты в системе с трифторуксусным ангидридом.

Модифицирование метакриловой кислотой проведено при варьировании количества кислоты от 3,0 до 14,5 моль на 1 моль нитрата целлюлозы, при 30–70 ºС в течение 15–45 мин в присутствии бензоилпероксида. Полученные продукты (табл. 1) отличаются от исходных динитратов целлюлозы растворимостью в ацетоне и спирто-эфирной смеси. При малых количествах кислоты продукты полностью растворяются в ацетоне, при увеличении концентрации кислоты продукты имеют более рыхлую структуру и их растворимость в ацетоне и в спирто-эфирной смеси уменьшается. Однако растворимость в ацетоне уменьшается незначительно.

Продукты нитрования целлюлозы, полученные после предварительного выделения целлюлозы из древесины сосны, содержат от 10,4 до 11,4% азота. Растворимость образцов в различных растворителях косвенно указывает на их степень замещения и химическую однородность. Так, нитраты целлюлозы со степенью замещения 2,0 растворяются в спирто-эфирной смеси и ацетоне на 100%. Образцы полученных нитратов целлюлозы практически полностью растворяются в ацетоне, а растворимость в спирто-эфирной смеси варьируется от 82 до 100%.

Модифицирование динитратов целлюлозы в присутствии ангидрида трифторуксусной кислоты проводили действием нескольких кислот: муравьиной, уксусной и пропионовой. Для данных систем изучено влияние температуры и продолжительности синтеза на содержание азота и ацильных групп в полученных образцах. Согласно экспериментальным данным, на степень замещения по ацилирующему агенту влияет температура и продолжительность синтеза. По мере увеличения температуры процесса до 70 ºС происходит постепенное снижение содержания азота и увеличение содержания ацильных групп, что, вероятно, связано с начинающимся процессом периэтерификации нитрогрупп. Степень полимеризации при этом значительно не изменяется. Выбрана оптимальная продолжительность реакции, которая лежит в пределах 15–30 мин при температуре 30 ºС. В этом случае не происходит процесс периэтерификации, что подтверждают данные по содержанию азота и анализ ИК-спектров смешанных эфиров.

В спектрах модифицированных нитратов отсутствуют характеристические полосы поглощения в области 3550–3100 $см^{-1}$, ответственные за валентные колебания гидроксильных групп, что указывает на замещение свободных гидроксильных групп. Появление полосы поглощения в области 1700 $см^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям карбонильной группы, подтверждает протекание реакции динитрата целлюлозы с модифицирующими агентами.

В спектрах метакрилонитрата целлюлозы кроме полос поглощения, ответственных за колебания нитрогрупп, имеется интенсивная полоса поглощения в области 1730 $см^{-1}$, ответственная за валентные колебания C=C, сопряженными с карбонильной группой. Присутствие полос поглощения в области 2950–2845 $см^{-1}$ указывает на валентные C–H колебания метильных и метиленовых групп.

Таблица 1. Свойства продуктов модифицирования нитратов целлюлозы метакриловой кислотой

Соотношение реагентов (кислота:нитрат), моль	Содержание азота, % (X±0,1)	Растворимость в ацетоне, %	Растворимость в спирто-эфирной смеси, %	Содержание ацильных групп, % (X±0,2)	СП
3 : 1	8,5	99 ± 1	77 ± 1	10,8	480
6 : 1	7,9	98 ± 1	74 ± 2	14,6	480
9 : 1	7,3	96 ± 2	68 ± 1	17,9	460
12 : 1	6,5	91 ± 2	62 ± 1	18,2	460
14,5 : 1	5,9	89 ± 1	61 ± 2	19,4	440

Нами изучены и физико-химические характеристики образцов смешанных азотнокислых эфиров целлюлозы. Данные характеристики изучались на пленках, которые были получены из растворов модифицированных нитратов в ацетоне (табл. 3). Размер пленок 60×20×1 мм.

Изучение физико-химических свойств полимера необходимо для определения областей его применения. Такие исследования позволяют узнать не только важные в практическом отношении свойства полимера, но и дают возможность сделать выводы о его строении, структуре и агрегатном состоянии.

Экспериментальные данные показывают, что повышенной прочностью и твердостью обладают образцы, содержащие пропионатные группы, тогда как 6-формиат-2,3-динитрат целлюлозы проявляет упругие свойства. После снятия нагрузки диагонали отпечатка уменьшаются. Плотность образцов смешанных эфиров целлюлозы в зависимости от ацильного заместителя и степени замещения по ацилирующему агенту изменяется незначительно. Температуры разложения повышаются с увеличением молекулярной массы заместителя.

Таблица 2. Элементный анализ метакрилонитрата целлюлозы

Образец*	Результаты элементного анализа, %				Теоретическое содержание, %			
	C	H	N	O	C	H	N	O
1	26,08	2,42	11,80	59,70	28,52	3,56	11,10	56,92
2	41,00	5,00	8,63	45,37				
3	45,13	5,74	7,68	41,45				
4	47,30	6,01	7,02	39,67	39,6	3,63	9,24	47,52
5	47,92	6,25	6,54	39,29				
6	52,15	6,54	5,92	35,39				

Примечание: * нитрат целлюлозы – 1; метакрилонитраты целлюлозы, полученные при соотношении реагентов 3:1 – 2; 6:1 – 3; 9:1 – 4; 12:1 – 5; 14,5:1 – 6.

Таблица 3. Физико-химические свойства продуктов модифицирования

Исследуемый эфир целлюлозы	Прочность при растяжении, (Δ ± 2) МПа	Твердость, (Δ ± 0,1) HV	Плотность, (Δ ± 0,03) г/см3	Гигроскопичность, (Δ ± 0,2) %	$T_{раз.}$, ºС
6-формиат-2,3-динитрат	32	19,0	1,54	1,3	155 ± 3
6-ацетат-2,3-динитрат	35	19,9	1,52	1,5	158 ± 3
6-пропионат-2,3-динитрат	41	25,5	1,56	1,5	162 ± 5

Таким образом, показана возможность химического модифицирования нитрата целлюлозы метакриловой кислотой и кислотами в системе с трифторуксусным ангидридом по свободной гидроксильной группе. Протекание реакции с модифицирующими агентами доказано результатами элементного анализа и методом ИК-спектроскопии. Полученные продукты обладают новыми полезными свойствами, такими как высокая растворимость в ацетоне, пониженная горючесть, повышенная прочность и твердость, и могут использоваться в качестве полимерной основы для лаков, клеев, красок, а также порохов и твердых топлив, в парфюмерии и других областях промышленности.

Предложенный метод модифицирования нитратов целлюлозы является перспективным для получения продуктов с новыми специфическими свойствами.

Список литературы

1. Пат. №2092493C1 Россия. Способ получения сложного ацетонитрата целлюлозы / А.В. Косточко, И.Н. Краснов, А.И. Петров и др. Опубл. 10.10.1997. 4 с.
2. Базарнова Н.Г., Панченко О.А., Титова О.И. Модифицирование полимеров в стенке растительной клетки смесью трифторуксусной и азотной кислот // Новые достижения в химии и химической технологии: Мат. III Всерос. конф. Барнаул, 2007. Кн. 1. С. 151–155.

МОДИФИКАЦИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ АНГИДРИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

О.А. Панченко, М.В. Шушакова, А.С. Карелин

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия)
E-mail: marinashushakova@mail.ru

Переработка лигноуглеводного материала без его предварительного разделения на компоненты – одно из перспективных направлений развивающейся промышленности. В качестве сырья для получения смешанных азотнокис-

лых эфиров целлюлозы использовали динитраты целлюлозы, полученные из древесины сосны [1], содержащие неэтерифицированные гидроксильные группы, которые способны участвовать в характерных для них реакциях.

Исходные образцы динитратов целлюлозы содержали около 11% азота и имели полную растворимость в ацетоне и спирто-эфирной смеси. В качестве модифицирующих агентов использовали пропионовый ангидрид и ангидриды дикарбоновых кислот: фталевый, малеиновый, янтарный [2, 3].

Изучено влияние изменения соотношения количества пропионового ангидрида и нитрата целлюлозы на некоторые свойства полученных смешанных эфиров целлюлозы. Установлено, что при варьировании количества ангидрида от 3,25 до 16,75 моль на 1 моль нитрата целлюлозы продукты модифицирования имеют отличную от исходных динитратов целлюлозы растворимость в ацетоне и спирто-эфирной смеси (табл. 1).

Образцы, имеющие полную растворимость в ацетоне, получены при введении малых количеств ангидрида, при увеличении количества моль ангидрида на 1 моль нитрата целлюлозы растворимость продуктов в ацетоне и в спирто-эфирной смеси уменьшается. Растворимость в ацетоне все же остается высокой.

Содержание азота в продуктах модифицирования ниже по сравнению с динитратами целлюлозы. Уменьшение содержания азота происходит по мере увеличения количества ангидрида при модифицировании. При этом содержание ацильных групп увеличивается, что указывает на протекание реакции замещения как по свободной гидроксильной группе, так и по нитрогруппам. Однако незначительное уменьшение содержания азота и высокая растворимость в ацетоне показывают, что периэтерификация происходит лишь частично.

Анализ спектров полученных продуктов показал, что взаимодействие динитратов целлюлозы с пропионовым ангидридом приводит к образованию смешанных эфиров целлюлозы. Отсутствие характеристических полос поглощения в области 3550–3100 $см^{-1}$, ответственных за валентные колебания гидроксильных групп, и появление полосы поглощения в области 1700 $см^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям карбонильной группы, указывает на замещение свободной гидроксильной группы в макромолекуле динитрата целлюлозы.

Присутствие полос поглощения в области 2950–2845 $см^{-1}$ указывает на валентные С–Н колебания метильных и метиленовых групп, а полоса поглощения 1460 $см^{-1}$ – на деформационные колебания данных групп, что подтверждает наличие в продуктах остатка пропионового ангидрида.

При модифицировании динитратов целлюлозы ангидридами дикарбоновых кислот установлено влияние некоторых факторов на степень замещения по ацилирующему агенту. Такими факторами являются температура и продолжительность синтеза. Увеличение температуры до 110 ºС приводит к осмолению реакционной массы за счет летучести растворителя. При температуре синтеза менее 90 ºС реакция протекает медленно. С увеличением длительнослти процесса до 4 ч происходит снижение выхода продукта, поэтому оптимальная продолжительность реакции лежит в пределах 2–3 ч.

Изучены физико-химические свойства смешанных азотнокислых эфиров целлюлозы (табл. 2). Для исследования были получены пленки из растворов модифицированных нитратов в ацетоне. Физико-химические характеристики, такие как температура разложения, растворимость, гигроскопичность, механическая прочность, твердость, позволяют судить о структуре, строении, а также о дальнейшем применении анализируемых продуктов [4, 5].

Анализ полученных данных позволяет сделать выводы о том, что повышенной прочностью обладают образцы, содержащие фталатные группы, а наиболее твердым образцом является 6-фталат-2,3-динитрат целлюлозы. 6-сукцинат-2,3-динитрат целлюлозы проявляет упругие свойства, так как после снятия нагрузки диагонали отпечатка уменьшаются.

Тип ацильного заместителя и степень замещения по данному ацилирующему агенту практически не влияет на плотность образцов смешанных эфиров целлюлозы, тогда как температура разложения повышается с увеличением молекулярной массы заместителя.

Таблица 1. Свойства продуктов модифицирования нитратов целлюлозы пропионовым ангидридом

Соотношение реагентов (кислота:нитрат), моль	Содержание азота, % (X±0,1)	Растворимость в ацетоне, %	Растворимость в спирто-эфирной смеси, %	Содержание ацильных групп, % (X±0,2)	СП
3,25 : 1	9,1	99 ± 1	78 ± 1	9,2	360
6,75 : 1	8,5	97 ± 1	76 ± 2	11,2	340
10 : 1	8,1	97 ± 2	72 ± 1	12,9	340
13,5 : 1	7,2	95 ± 2	69 ± 1	13,8	340
16,75 : 1	6,8	95 ± 1	68 ± 2	15,3	320

Таблица 2. Физико-химические свойства продуктов модифицирования

Исследуемый эфир целлюлозы	Прочность при растяжении, (Δ ± 2) МПа	Твердость, (Δ ± 0,1) HV	Плотность, (Δ ± 0,02) г/см3	Гигроскопичность, (Δ ± 0,3) %	$T_{раз.}$, ºС
6-сукцинат-2,3-динитрат	36	12,3	1,52	2,3	160 ± 3
6-малеинат-2,3-динитрат	37	17,1	1,53	1,9	164 ± 5
6-фталат-2,3-динитрат	40	26,4	1,55	2,1	170 ± 5

В ходе исследования получены смешанные азотнокислые эфиры целлюлозы. Продукты модифицирования обладают новыми полезными свойствами. При введении дополнительных функциональных групп повышается прочность и твердость образцов по сравнению с исходными динитратами целлюлозы. В зависимости от заместителя могут найти применение во многих областях промышленности.

Список литературы

1. Базарнова Н.Г., Панченко О.А., Титова О.И. Модифицирование полимеров в стенке растительной клетки смесью три–фторуксусной и азотной кислот // Новые достижения в химии и химической технологии: Мат. III Всерос. конф. Барнаул, 2007. Кн. 1. С. 151–155.
2. Патент №2170235C2 (Россия). Сложные смешанные азотнокислые эфиры целлюлозы с фталатными группами в качестве полимерной основы клеев, лаков, красок, покрытий твердых ракетных топлив и способ их получения / Н.П. Логинов, В.С. Клеменко, Е.В. Камнева и др. Опубл. 10.07.2001. 7 с.
3. Патент. №2137778C1 (Россия). Сложные смешанные азотнокислые эфиры целлюлозы с малеинатными группами в качестве высокомолекулярной основы клеевых, лакокрасочных полимерных материалов и способ их получения / Н.П. Логинов, В.С. Клеменко, Е.В. Камнева и др. Опубл. 20.09.1999. 5 с.
4. Калинина Л.А. Анализ конденсационных полимеров: Учеб. пособие. М., 1984. 296 с.
5. Стрижов В.М. Определение твердости: Метод. указания. Барнаул, 2001. 16 с.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФОСФОРИРУЮЩИХ АГЕНТОВ НА ПРОЦЕСС ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

Е.В. Лагуткина, Т.С. Молодых, К.Е. Житков

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия)
E-mail: lagutkina@ chem.asu.ru

В последнее время большое внимание уделяется комплексной переработке древесного сырья, а также комбинированному производству, обеспечивающему полное использование природных ресурсов, сырья и материалов. Одним из способов достижения этой цели является использование твердых отходов гидролизных производств, основную массу которых составляют лигнинные вещества – гидролизный лигнин, органические шламы. Гидролизный лигнин – производственный отход гидролизной промышленности – сложная смесь веществ гидролизного распада древесных остатков, включающая собственно лигнин, часть трудногидролизуемых полисахаридов, редуцирующие вещества, смолы, зольные элементы, остатки серной и органических кислот, влагу.

Все большее значение приобретают высокомолекулярные материалы, модифицированные фосфорсодержащими соединениями. Лигнин, обладающий значительным количеством реакционноспособных функциональных групп, может являться сырьем для получения разнообразных фосфорсодержащих материалов. Введение фосфорсодержащих групп в различные полимеры позволит получить негорючие, обладающие, ионообменными, комплексообразующими, инсектицидными, гнилостойкими свойствами материалы, кроме того, многие органические производные фосфора являются флотореагентами, экстрагентами тяжелых металлов.

Исходя из наличия функциональных групп (гидроксильных и карбонильных) и реакционной способности фосфорилирующих агентов, можно предполагать, что для введения фосфора могут быть использованы различные методы, сопровождающиеся образованием связей кислород – фосфор, углерод – фосфор.

Долгое время основная линия развития фосфорорганических соединений была связана с реагентами пятивалентного фосфора. Такое положение можно объяснить большей доступностью реагентов пятивалентного фосфора. Между тем эти реагенты часто обладали существенными недостатками. Так, они обеспечивали лишь малые скорости фосфорилирования и проявляли склонность к протеканию побочных процессов. Кроме того, реагенты пятивалентного фосфора имеют узкий диапазон синтетических возможностей.

В связи с этим постепенно стала складываться тенденции переориентации на реагенты пятивалентного фосфора. Применение соединений трехвалентного фосфора обеспечивает максимальные скорости фосфорилирования и избегать таких побочных процессов, как дезалкилирование и элиминирование. Целесообразность обращения к реагентам трехвалентного фосфора определяется и созданием современной стратегии синтеза фосфорорганических соединений. Согласно этой стратегии на первой стадии синтетической схемы реагенты трехвалентного фосфора при взаимодействии с нуклеофильными реагентами образуют лишь ключевые соединения для последующих превращений. По мере необходимости ключевые вещества на второй стадии могут окисляться, иминироваться, алкилироваться, присоединять серу и т.д.

В настоящей работе изучено взаимодействие гидролизного лигнина со следующими соединениями: фосфористой и фосфорной кислотой, хлоридами трех- и пятивалентного фосфора, гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты, трибутилфосфатом. Результаты приведены в таблице.

Содержание фосфора в продуктах фосфорилирования лигнина различными реагентами

Фосфорилирующий агент	H_3PO_3	PCl_3	$[(C_2H_5)_2N]_3P$	H_3PO_4	PCl_5	$(C_4H_9O)_3PO$
Содержание фосфора, %	3,79	7,06	6,50	3,43	3,02	2,32

Элементный анализ, а также ИК-спектры фосфорилированных образцов показали, что трехкоординированный фосфор позволяет ввести в молекулу лигнина больше фосфора по сравнению с агентами, содержащими пятивалентный фосфор, используемыми в данной работе.

По литературным данным, фосфористая кислота обладает большей реакционной способностью по сравнению с фосфорной. Однако полученные данные показывают незначительное отличие в реакционной способности этих соединений.

Для фосфористой кислоты и ее производных соблюдается общая закономерность изменения реакционной способности в реакциях этерификации: наиболее активным является галогенангидрид (хлорид фосфора (III)).

Из соединений пятивалентного фосфора наименее активным агентом фосфорилирования оказался трибутилфосфат.

Строение фосфорсодержащих продуктов изучено методом ИК-спектроскопии. Анализ спектров показал, что при фосфорилировании хлоридами фосфора в спектрах фосфорсодержащих лигнинов появились полосы поглощения ответственные за колебания групп: $–POCl_2$, $–OPCl_2$, C–Cl. По сравнению со спектрами исходного гидролизного лигнина в спектрах фосфорилированных образцов уменьшилась интенсивность валентных колебаний гидроксильных групп в области 3600–3200 $см^{-1}$ и карбонильных групп в области 1660 и 1700 $см^{-1}$. По–явился ряд новых полос: 1200 $см^{-1}$, обусловленная колебанием связи $P–O–C_{аром}$, 1000 $см^{-1}$ – $P–O–C_{алиф}$.

В амидофосфорилированном лигнине также уменьшилась интенсивность полосы поглощения в области 3000–3600 $см^{-1}$, характеризующая валентные колебания гидроксильной группы. В области 1375 $см^{-1}$ в спектре амидофосфорилированного лигнина появляются полосы поглощения 1240–2180 $см^{-1}$ (–P=O), 995 $см^{-1}$ (P–O–C), 1350 $см^{-1}$ (–C–N–), 2800–3000 $см^{-1}$ (C_2H_5).

Для спектров лигнинов, фосфорилированных кислотами и трибутилфосфатом, также отмечено уменьшение интенсивности полосы, ответственной за колебания гидроксильных групп. Появление новых полос в области 1240–1180 $см^{-1}$ интерпретируется как полосы поглощения P=O связи, в области 1050–1000 $см^{-1}$ – как полосы поглощения $P–O–C_{алиф}$.

Анализ спектров показал, что взаимодействие хлоридов фосфора и гексаэтилтриамида фосфористой кислоты с лигнином обусловлено присоединением к карбонильным группам и периэтерификацией алифатических и фенольных групп лигнина. Взаимодействие гидролизного лигнина с другими фосфорилирующими агентами происходит по алифатичеслим гидроксильным группам.

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ И ЕЕ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПЕНТАОКСИДОМ ФОСФОРА

Е.В. Лагуткина, Л.В. Белашева

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия)
E-mail: lagutkina@ chem.asu.ru

Органические производные фосфорной кислоты составляют наиболее многочисленный раздел ФОС, что связано со следующими двумя факторами. Первый – исключительно богатые синтетические возможности в этой области. Второй – перспективность получения широких рядов фосфатов и родственных им соединений для создания корреляций между их структурой или физическими характеристиками и реакционной способностью, физиологической активностью, комплексообразующим действием и другими ценными в теоретическом и практическом отношении свойствами.

Древесина является сложным природным комплексом большого количества индивидуальных веществ, составляющих лигноуглеводный комплекс, физико-химически, а иногда просто химически связанных между собой. При выделении из древесины ее основные компоненты претерпевают ряд изменений, отражающихся на их химической активности. Поэтому реакции древесины изучают, исследуя поведение ее основных компонентов: целлюлозы, лигнина, полиоз.

В процессе фосфорилирования образуются в основном простые и сложные эфиры основных компонентов древесины.

Нами исследована зависимость содержания фосфора в древесине от продолжительности процесса фосфорилирования. Фосфорилирование проводили в вибраторе Арденна.

Содержание фосфора в древесине при увеличении продолжительности обработки от 30 до 120 мин повышаетсяс 0,32 до 2,65%, но после 120 мин происходит снижение содержания фосфора. В процессе интенсивной механической обработки древесины в вибраторе Арденна происходит «аморфизация» кристаллических структур, а также резкое снижение плотности аморфных полимеров, что приводит к увеличению реакционной способности древесины. Происходит разрыв связей, при этом образуются низкомолекулярные соединения и мономеры. Отщепление низкомолекулярных продуктов является побочным процессом при механодеструкции полимеров. При этом происходит активация метоксильных групп лигнина, отщепление низкомолекулярных растворимых продуктов целлюлозы и лигнина. Низкомолекулярные соединения и мономеры фосфорилируются легче вследствие их большей реакционной способности.

Исходя из надмолекулярного строения целлюлозы и наличия в ней аморфных – рыхло упакованных – и кристаллических – плотно упакованных областей, можно предположить, что кислота легко проникает в аморфные области, в которых воздействует на все глюкозидные связи макромолекул, а в кристаллических атакует только поверхностные глюкозидные связи.

Большая часть гемицеллюлоз вследствие их аморфной структуры и меньшей длины цепей характеризуется более низкой устойчивостью к разбавленным кислотам, чем целлюлоза, т.е. легкой гидролизуемостью. Ароматическая часть древесины – лигнин – аморфное вещество, представляющее собой пространственный гетероцепной полимер. В отличие от полисахаридов для лигнина характерно большое разнообразие связей между структурными звеньями в макромолекулах, а также высокая степень разветвленности. Предполагают, что лигнин имеет сетчатую структуру, что значительно облегчает проникновение кислоты внутрь.

Изучено фосфорилирование изолированных компонентов, выделенных из древесины осины (целлюлоза, холоцеллюлоза, ксилан, лигнин). Все вышеперечисленные вещества модифицировали при равных условиях (температура, влажность, продолжительность механического воздействия). Результаты исследования приведены в таблице 1.

Взаимодействие древесины и ее основных компонентов с пентаоксидом фосфора протекает по следующей схеме:

$$3\ R{-}OH + P_2O_5 \rightarrow (RO)(HO)_2PO + (RO)_2(HO)PO.$$

Логично предположить, что оксид фосфора (V) частично переходит в метофосфорную кислоту, при взаимодействии пентаоксида фосфора и воды, которую пентаоксид поглощает из воздуха, а частично из древесины (вода – сильный отнимающий агент). Метофосфорная кислота также реагирует с образцами древесины и ее основными компонентами. Этерификации подвергаются в первую очередь первичные гидроксильные группы глюкозной единицы.

Механизм реакции фосфорилирования гидроксилсодержащих соединений недостаточно изучен и, по-видимому заключается в электрофильной атаке ионом фосфония PO_2^+ кислорода ОН – группы с отщеплением протона.

Макромолекулы лигнина легко взаимодействуют с электрофильными реагентами вследствие ароматической природы их структурных эвеньев, активированных электронодонорными заместителями.

Для лигнина показано, что под действием кислот катализируются реакции дегидратации, расщепления алкил-арильных связей, реакции деметилирования и диметоксилирования. При этом также протекают процессы фосфорилирования, окисления и деструкции лигнина с образованием ароматических фосфорпроизводных [1].

Изучение реакций лигнина представляет серьезные трудности, так как лигнин – полимер нерегулярной структуры, содержащий большое число функциональных групп и химических связей, потенциально способных взаимодействовать с нуклеофилом, но обладающих различной реакционной способностью. Вследствие этого нуклеофильные реакции протекают параллельно и последовательно, причем, как правило, им сопутствуют также побочные превращения, как реакции элиминирования, перегруппировки и конденсации.

Сравнение ИК-спектров древесины, ее основных компонентов и продуктов фосфорилирования пентаоксидом фосфора показывает появление широкой размытой полосы в области 1200−1220 $см^{-1}$, которую приписывают валентным колебаниям группы P=O. Появилась полоса поглощения в области 1020 $см^{-1}$, характерная для P–O–C связи. Наблюдается сильное уменьшение интенсивности полос поглощения в области валентных колебаний гидроксильных групп 3000–3600 $см^{-1}$, что свидетельствует о взаимодействии фосфорилирующих агентов с гидроксильными группами.

Продукты механохимического фосфорилирования P_2O_5 были обработаны растворителями, способными растворять ортофосфорную кислоту (этанол, вода). В таблице 2 представлены данные о потерях массы древесины и ее основных компонентах при промывании.

При интенсивном механическом измельчении древесина претерпевает механическую деструкцию. Предполагают, что при механической деструкции компонентов древесины возможен разрыв даже углеродных связей, происходит укорачивание цепей, т.е. снижение молекулярной массы, появляются новые концевые группы и звенья. Низкомолекулярные фракции впоследствии растворяются в промывных водах и удаляются из образцов при промывании.

Таблица 1. Содержание фосфора в древесине и ее основных компонентах

Компоненты	Содержание фосфора, %
Лигнин	2,65±0,06
Холоцеллюлоза	2,82±0,08
Целлюлоза	1,97±0,04
Ксилан	2,39±0,03
Древесина	2,65±0,04

Таблица 2. Потеря массы образцов при промывании

Компоненты	Потеря массы при промывании, %	
	вода	этанол
Лигнин	14,8	23,9
Холоцеллюлоза	39,8	47,8
Целлюлоза	12,5	20,5
Ксилан	34,1	55,8
Древесина	10,2	17,0

Список литературы

1. Кононов Г.Н. Химия древесины и ее основных компонентов: Монография. М., 2002. 253 с.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОСФИТОВ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ

Е.В. Лагуткина, Е.Г. Козырева

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия)
E-mail: lagutkina@ chem.asu.ru

Фосфорилирование целлюлозы и древесины производными кислот фосфора является важным и перспективным процессом, для получения огнезащитных материалов и созданияь новых сорбентов. Знание кинетики фосфорилирования позволяет более эффективно использовать производные кислот фосфора в этом процессе и прогнозировать получаемые результаты.

По данным осорбционных свойствах древесины можно судить о ее гигроскопичности, являющейся одним из основных свойств, определяющих возможности применения древесины как гидрофильного материала; делать выводы о структуре древесины и ее изменении при модифицировании.

В литературе практически нет сведений о непосредственном фосфорилировании растительного сырья ортофосфористой кислотой, поэтому целью исследования являлось изучение процесса фосфорилирования в среде различных растворителей, а именно в пропаноле-2, расплаве фосфористой кислоты, *о*-ксилоле, а также возможности применения полученных фосфитов в качестве сорбента ионов тяжелых металлов.

Органические растворители в химии древесины применяются для изменения ее физико-химических свойств, улучшения доступности и повышения реакционной способности. Многие химические модификации и последующие обработки лигноцеллюлозных материалов проводятся, как правило, в органических средах. .Исследовали зависимость содержания фосфора в продуктах фосфорилирования в зависимости от растворителя. Данные приведены в таблице 1.

На основании экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что растворители оказывают влияние. Так, в менее полярных растворителях содержание фосфора в продукте фосфорилирования древесины увеличивается.

При изучении ИК-спектров фосфорилированной и исходной древесины было получено, что в области 3000–3600 $см^{-1}$ для обоих продуктов располагаются валентные колебания ОН-групп. Валентные колебания Р=О группы соответствуют полосам поглощения в области 1100–1300 $см^{-1}$ фосфорилированной древесины, но также может происходить сдвиг этих полос в область низких частот, т.е. до 1450 $см^{-1}$, что соответствует о включении группы Р=О в водородную связь Р=О…НО. Для доказательства того, что в процессе фосфорилирования древесины участвует именно фосфор (V) значение имеет идентификация Р-Н связей. В области 2300–2450 $см^{-1}$ в фосфорилированной древесине наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям Р–Н связей.

Спектральный анализ исходного образца древесины и его фосфорилированного препарата свидетельствует о том, что уменьшается интенсивность полос поглощения в области валентных колебаний гидроксильных групп (3600–3000 $см^{-1}$), что в свою очередь подтверждает тот факт, что фосфорилирование происходит по гидроксильным группам древесины. Возрастание интенсивности полос поглощения в области 1050–1030 $см^{-1}$, обусловлено возникновением связи Р–О–С. Появилась полоса поглощения в области 1250–1180 $см^{-1}$, ответственная за валентные колебания связи Р=О.

Значительные потери фосфора при фосфорилировании в расплаве кислоты (35,13%) свидетельствуют о том, что во время фосфорилирования произошла деструкция, и большая доля фосфора содержалась в низкомолекулярной части древесины.

Одна из целей работы – изучение сорбционных свойств полученных фосфитов древесины осины фосфорилированием ортофосфористой кислотой в среде различных растворителей, вследствие чего определена гидроли-

тическая стойкость образцов фосфорилированной древесины осины с максимальным содержанием фосфора. Гидролитическая стойкость определена при комнатной и температуре кипения воды. Полученные результаты свидетельствуют о том, что фосфит древесины фосфорилированный в *о*-ксилоле наиболее гидролитически устойчив, о чем свидетельствует небольшие потери фосфора (12,22%). Тип связи, удерживающей ионогенные группы, сильно сказывается на свойствах ионита, в особенности на его химической стойкости. Связь Р–С является более химически стойкой, чем сложноэфирная связь Р–О–С, что определило высокий интерес к ионитам с фосфоновокислыми группами, непосредственно присоединенными к полимерному каркасу. Необходимо отметить также термическую и химическую стабильность ионитов со связью С–Р и особенно Ar–P, которая значительно выше, чем для ионитов со связями С–N, С–S и С–С, термическое разложение которых начинается именно с деструкции связей, закрепляющих ионогенные группы в матрице ионита.

Загрязнение биосферы тяжелыми металлами стало одной из глобальных проблем, обусловленных их поступлением в окружающую среду как с промышленными сточными водами, так и с рассеиванием с газовыми выбросами. Рассеянные металлы способны концентрироваться в растениях, водоемах, почве, а затем с продуктами питания, питьевой водой и воздухом поступать в организм человека.

Результаты исследования сорбционной способности немодифицированной древесины позволили сделать вывод о том, что введение в молекулу лигноцеллюлозы древесины осины группировок, содержащих атомы координационноненасыщенного фосфора увеличивает его сорбционные свойства.

Таблица 1. Содержание фосфора (%) в фосфорилированной древесине ($\nu(OH) : \nu(H_3PO_3) = 1 : 1$)

Растворитель	Температура кипения растворителя, °С	Содержание фосфора,(%)
Расплав ортофосфористой кислоты	73,6	1,85±0,10
Пропанол 2	82,4	1,77±0,05
о-ксилол	144,4	3,42±0,02

Таблица 2. Сорбционная емкость фосфорилированной древесины осины по отношению к ионам тяжелых металлов

Образец	Сорбционная емкость мг/г	
	Ni^{+2}	Fe^{+3}
Немодифицированная древесина осины	30,5	48,6
Растворитель		
Расплав ортофосфористой кислоты	58,3	80,3
Пропанол-2	67,7	87,5
о-ксилол	98,6	110,10

С целью изучения термостабильности древесины, модифицированной ортофосфористой кислотой в среде *о*-ксилола, проведен термический анализ методом ДТА.

На кривой ДТА фосфита древесины наблюдаются эндотермические процессы? протекающие до 170 °С. Экзотермические пики в интервалах температур 320–360 °С обусловлены деструкцией компонентов древесины.

Термическое разложение препарата целлюлозы протекает очень медленно до температуры 250 °С. В области температуры 80 °С испаряется прочно адсорбируемая вода, экзоэффект при температуре 250 °С фиксирует последующие реакции конденсации. Бурный экзотермический процесс, заканчивающийся к 380 °С, характеризует реакции конденсации и рекомбинации осколков макромолекулы.

Дериватографическая кривая лигнина показывает, что в области 80 °С проявляются первичные процессы уплотнения, за счет удаления капиллярной влаги. При 250 °С начинается дальнейшее уплотнение макромолекулы. Зона активного терморазпада проявляется при 260–380 °С.

Введение остатков фосфористой кислоты повышает температуру протекания конденсационных процессов и увеличивает термостабильность древесины.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА СОЗДАНИЯ ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОНИЖАЮЩИХ СВОЮ ТЕМПЕРАТУРУ ПРИ НАГРЕВАНИИ, НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДОБАВОК МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ

Н.А. Романова

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, г. Барнаул (Россия)
E-mail: natroman645_1987@mail.ru

В последнее время наблюдается повышенный интерес к созданию новых экологически чистых материалов, обладающих необычными свойствами. В данной работе изучена возможность создания материала, понижающего свою температуру при нагревании. Основой для работы явились результаты экспериментальных и теоретических исследований жидкой среды, стратифицированной по температуре и солености, при нагревании кото-

рой сверху наблюдается понижение температуры в результате возникновения турбулентных конвекций и термических циркуляций [1, 2].

В данной работе экспериментально исследована зависимость температуры от времени нагревания материалов, содержащих в своем составе древесные опилки и кристаллогидраты минеральных солей: соду ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$), мирабилит ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), эпсомит ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), железокалиевые квасцы ($K_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$), алюмокалиевые квасцы ($Al_2SO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 12H_2O$). Данные соли испытывают фазовые переходы второго рода, которые наблюдаются при температурах: $t_Ф$ = 32,5 °C ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$), 32,4 °C ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), 33 °C ($K_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$), 92,5 °C ($Al_2SO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 12H_2O$) [3].

Экспериментальные образцы диаметром 20 см и толщиной 1 см герметично заворачивали в металлическую фольгу, обладающую высокой теплопроводностью, прочностью, а также малой толщиной и малым весом. В ходе эксперимента образец нагревали, приводя в соприкосновение с плоским электрическим нагревателем, непрерывно измеряя температуру с погрешностью не более 1 °C на поверхности нагревателя и на удаленной от него поверхности образца. В ряде опытов у непрерывно нагреваемых образцов наблюдалось понижение температуры удаленной от нагревателя поверхности образца на величину Δt, зависящую от количества и типа кристаллогидрата, а также от количества и скорости передаваемого тепла.

На рисунке 1 приведены зависимости температуры на нижней, соприкасающейся с нагревателем (график 1), и верхней (графики 2–4) поверхностях образца от времени нагревания τ для разных кристаллогидратов.

Из графиков 2–4 видно, что для образцов, содержащих смесь опилок и кристаллогидратов к 10…20 минуте нагревания (в зависимости от типа и количества кристаллогидрата) наблюдается стабилизация температуры на удаленной от нагревателя поверхности материала, что может быть связано с кипением кристаллизационной воды, высвободившейся при плавлении кристаллогидратов, и ее дальнейшим парообразованием. Также было зафиксировано понижение температуры на 1…3 °C, причем температурный интервал оказался различным для материалов, содержащих разные кристаллогидраты.

Этот эффект возможно обусловлен тем, что кристаллогидратов распадается больше того количества, чем должно было бы распасться при данном количестве подведенного тепла, за счет увеличения растворимости насыщенного раствора.

На рисунке 2 приведены зависимости температуры на верхней поверхности образца от времени нагревания τ для опилок (график 1) и соды (график 2). Результаты измерений показали, что для образца, состоящего только из опилок, завернутых в фольгу, к 8 минуте начинался процесс их обугливания. Это подтвердилось визуальным осмотром образца после остывания. В то же время для образца, состоящего из соды, при тех же условиях и аналогичном потоке передаваемого тепла наблюдали понижение температуры с 12 по 17 минуту.

На рисунке 3 приведена зависимость температуры на верхней поверхности образца от времени τ при нагревании и последующем остывании. Анализируя данную зависимость, можно сделать вывод о наличии гистерезиса. На этапе нагревания наблюдается горизонтальный участок, обусловленный плавлением кристаллогидратов и переходом высвободившейся кристаллизационной воды в пар. На этапе остывания наблюдаются участки повышения температуры поверхности образца, что может быть связано с образованием кристаллогидратов, сопровождающимся выделением тепла.

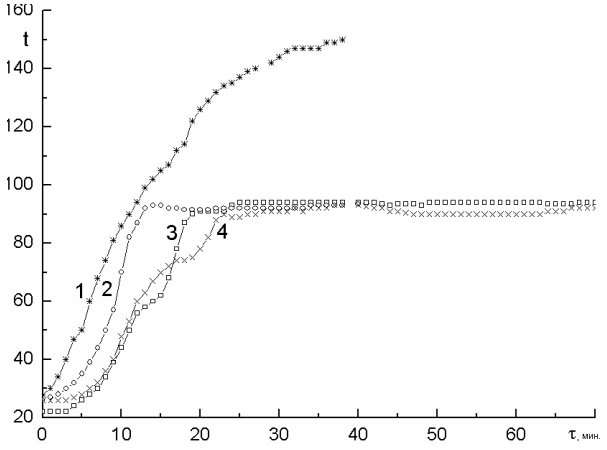


Рис. 1. Зависимости температуры на нижней (1) и верхней (2-4) поверхностях образца, от времени нагревания τ:
2 – 25% железокалиевых квасцов + 25% эпсомита + 50% опилок, 3 – 100% железокалиевых квасцов, 4 – 50% алюмокалиевых квасцов + 50% опилок

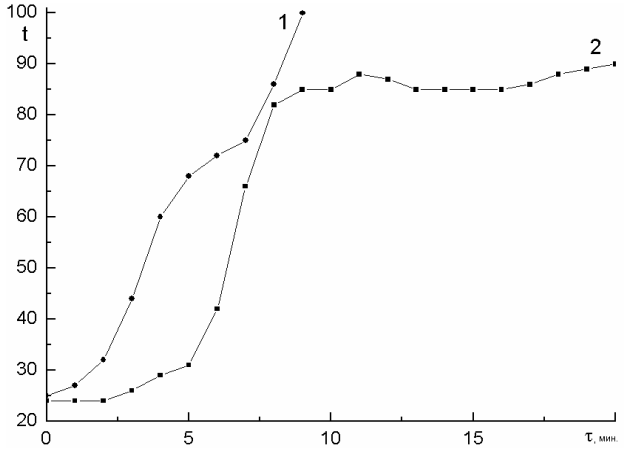


Рис. 2. Зависимости температуры на верхней границе образца, от времени нагревания τ: 1 – 100% опилок, 2 – 100% соды

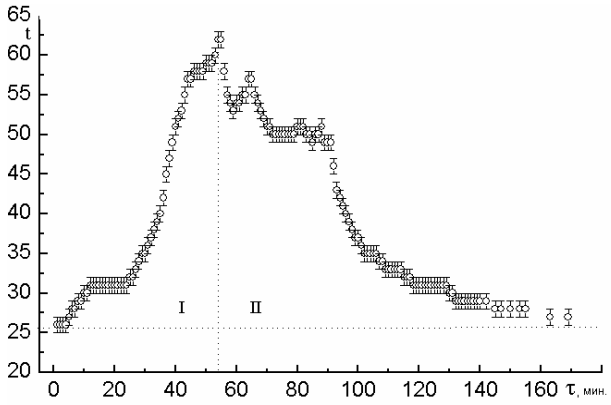


Рис. 3. Зависимость температуры на верхней границе образца, от времени нагревания τ для смеси опилок и соды: I – нагревание, II – остывание

Подобное поведение зависимостей $t(\tau)$ может быть объяснено тем, что при подведении некоторого количества тепла к смеси, состоящей из нескольких веществ, одним из которых является кристаллогидрат, температура смеси начинает повышаться, но при $t \geq t_Ф$ происходит фазовый переход второго рода, где $t_Ф$ – температура фазового перехода, что приводит к плавлению кристаллогидрата, высвобождению кристаллизационной воды и образованию насыщенного солевого раствора, растворимость которого зависит от температуры.

Подводимое к образцу тепло тратится на плавление кристаллогидрата, а также расходуется на повышение температуры насыщенного раствора. В свою очередь, нагревание насыщенного раствора приводит к увеличению растворимости и плавлению дополнительных порций кристаллогидрата, за счет увеличения растворимости соли, а также парообразованию при нагревании смеси до 100 °С и выше.

В результате этого в смеси образуется своеобразный «кипящий слой», не дающий температуре смеси повышаться выше определенного значения, зависящего от типа и количества кристаллогидрата, влияющего на количество высвободившейся кристаллизационной воды, образовавшегося насыщенного раствора и пара.

Результаты проведенных экспериментальных исследований наглядным образом показывают возможность создания материалов, способных понижать свою температуру при нагревании.

Список литературы

1. Nicholls K. W. Predicted reduction in basal melt rates of an Antarctic ice shelf in a warmer climate // Nature. 1997. V. 388. №6641. P. 460–461.
2. Ингель Л.Х. Отрицательная теплоемкость стратифицированных жидкостей // УФН. 2002. Т. 172, №6. С. 691–699.
3. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. СПб., 1994. 432 с.

ПЕКТИН ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ УЗБЕКИСТАНА

С.К. Атхамова, А.М. Хван

Институт биоорганической химии им. академика А.С. Садыкова АН РУз, пр. М. Улугбека, 83, Ташкент, 100125 (Узбекистан) E-mail: amkhvan@mail.ru

Пектиновые вещества представляют собой сложные высокомолекулярные соединения, различающиеся по составу и, возможно, по строению и структуре. В растительном материале они находятся в различном взаимодействии с другими компонентами клеток. Кроме того, пектины, как растворимые пищевые волокна, являются физиологически ценными пищевыми добавками, присутствие которых в продуктах традиционного рациона способствует улучшению состояния здоровья человека.

Специфическое физиологическое воздействие растворимых пищевых волокон обусловлено их способностью снижать уровень холестерина в крови, нормализовать деятельность желудочно-кишечного тракта, связывать и выводить из организма некоторые токсины и тяжелые металлы [1]. Рекомендуемое суточное потребление пектиновых веществ в рационе здорового человека составляет 5–6 г.

Издавна в народной медицине широко применяется растение *Alcea Rosea* L. сем. *Malvaceae,* как лекарственное средство. Водные отвары корня, листьев этого растения используются при бронхите, воспалении легких, язвенной болезни желудка, а водные отвары цветов – как вяжущие средства.

В настоящем сообщении представлены пектиновые вещества, полученные из красной и черной форм *Alcea Rosea* L.*,* культивируемых на территории Узбекистана и собранных во время массового цветения. Сухое

сырье цветков дважды обрабатывали кипящим 82% спиртом (модуль 1:5) для удаления спирторастворимых сахаров, низкомолекулярных соединений, красящих веществ. Затем экстрагировали водой при комнатной температуре. Из остатков сырья, из которого полностью удалили водорастворимые полисахариды, выделили пектиновые вещества двумя способами: 1 – 0,7% соляной кислотой; 2 – смесью 0,3% соляной и 0,3% щавелевой кислот в соотношении 1 : 1 при 70 °С.

Пектиновые вещества из экстрактов осаждали спиртом, выход пектина из красной формы шток-розы составил 7,8 и 9,04%, черной формы – 6,7 и 8,1% соответственно. Видно, что выход пектиновых веществ из красной формы шток-розы выше по сравнению с черной формой в обоих вариантах экстракции, причем экстракция смесью кислот приводила к большему выходу как для красной, так и для черной формы шток-розы.

Полученные образцы пектиновых веществ представляют собой аморфные порошки красного и фиолетового цветов с ароматным запахом, кисло-слизистые на вкус, не растворимые в большинстве органических растворителей. Растворяясь в воде, диметилсульфоксиде, формамиде, они образуют вязкие растворы. Реакция раствора на крахмал отрицательная. Молекулярная масса пектиновых веществ, определенная вискозиметрическим методом [2], для пектинов, экстрагированных 0,7% раствором HCl, – 30000 (красная форма) и 40000 (черная форма). При использовании в качестве экстрагента смеси 0,3% раствора HCl и 0,3% раствора щавелевой кислоты молекулярная масса пектинов – 45000 и 50000.

Образцы пектина, экстрагированные смесью соляной и щавелевой кислот, характеризовались высоким показателем степени этерификации: 71,4 (красная форма) и 81,1% (черная форма), что позволило отнести их к группе высокоэтерифицированных пектинов.

Для определения моносахаридного состава образцы пектина подвергали полному кислотному гидролизу (2 н H_2SO_4 при 100 °С в течение 12 ч). Гидролизаты обрабатывали $BaCO_3$ до нейтральной реакции, центрифугировали, упаривали и анализировали бумажной и газожидкостной хроматографией [3]. В продуктах гидролиза пектинов (в обеих формах) обнаружены D-галактуроновая и D-глюкуроновая кислоты и моносахариды: рамноза, арабиноза, галактоза в соотношении 18 : 3 : 1 (красная форма) и 10,4 : 2,2 : 1 (черная форма). Содержание уроновых кислот в красной форме – 68%, а в черной – 73% (по карбазольному методу).

Полученные пектины обладают высокой желирующей способностью, сравнимой с желирующей способностью цитрусового пектина.

Пектины из цветов *Alcea Rosea* L. могут быть использованы в кондитерских и консервных изделиях как желирующие вещества, а также в медицине в качестве профилактического средства при интоксикации организма.

Список литературы

1. Потиевский Э.Г. // VI Российский съезд врачей-инфекционистов. СПб., 2003. С. 311.
2. Коваленко С.Л., Куриленко О.Д. // Украинский химический журнал. 1965. Т. 31, №21. С. 175.
3. Юлдашева Н.П., Рахимов Д.А., Кондратенко Е.С. // Химия природных соединений. 1985. С. 172.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЕКТИНСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ

С.Ф. Андрусенко, С.С. Аванесян, Е.Ю. Кравцова, О.О. Перфильева

Ставропольский государственный университет, Ставрополь (Россия)
E-mail: svet1677@yandex.ru, biomedchem@stavsu.ru

Пектины обладают рядом уникальных свойств, которые обусловливают их широкое применение в самых различных областях. Наряду с этим уникальные свойства хитина и хитозана привлекают внимание большого числа специалистов самых разных специальностей. Эти полимеры обладают рядом интереснейших свойств, высокой биологической активностью и совместимостью с тканями человека, животных и растений, не загрязняют окружающую среду, поскольку полностью разрушаются ферментами микроорганизмов, могут широко применяться в проведении природоохранных мероприятий.

Если до XX в. человеком использовались полимеры природного происхождения – крахмал, целлюлоза (дерево, хлопок, лен), природные полиамиды (шелк), природные полимерные смолы на основе изопрена – каучук, гуттаперча, то развитие химии органического синтеза в XX в. привело к появлению в различных областях деятельности человека огромного разнообразия полимеров синтетического происхождения – пластмасс, синтетических волокон и т.п. Произошедший технологический прорыв не только кардинально изменил нашу жизнь, но и породил массу проблем, связанных с охраной здоровья человека и защитой окружающей среды.

Радикальным решением экологической проблемы «полимерного мусора» является создание и освоение широкой гаммы полимеров, способных при соответствующих условиях подвергаться биодеструкции с образо-

ванием безвредных для живой и неживой природы компонентов. Большая часть разработанных к настоящему моменту полимеров с регулируемым сроком службы, кроме безвредных, содержит в своем составе специальные добавки, обеспечивающие фотодеструкцию, которые, как правило, токсичны и способны загрязнять окружающую среду как при переработке материала, так и при его эксплуатации и утилизации.

В связи с этим актуально получение экологически чистых, безвредных композиций, представляющих из себя смесь углеводов или белков природного происхождения, подвергающихся биодеструкции. Поэтому закономерным является большой интерес науки и промышленности к поиску и использованию полимеров природного происхождения, подвергающихся биодеструкции, таких как пектин и хитозан. Синтез комплексов на основе этих уникальных природных полимерных материалов расширит области их использования.

Цель нашего исследования – возможность получения углевод-углеводных комплексов с внесением антибактериальных агентов, обладающих целостной структурой, прочностью, способностью к биоразложению в естественных условиях среды.

В соответствии с поставленной целью были определены задачи исследования: получить устойчивые комплексы пектина с хитозаном, исследовать антибактериальные свойства полученных комплексов при внесении в них антибактериальных агентов, изучить способность данных комплексов к биоразложению.

Пектин выделяли двумя способами, схемы выделения представлены на рисунках 1 и 2.

В результате после высушивания получали порошки коричневого и желто-коричневого цвета.

Для получения пектин-хитозанового комплекса использовали полифракционный хитозан из панциря ракообразных (изготовитель – ЗАО «Биопрогресс»). Для растворения хитозана применяли 1 н соляную кислоту при нагревании смеси до 37 °С.

Проводилось варьирование процентного содержания компонентов для получения пленки с наилучшими показателями. Во время сливания раствора пектина с равным объемом раствора хитозана, происходило образование сгустков на границе контакта двух жидкостей. Сгустки имели гелеобразную структуру. При стоянии в течение нескольких суток происходило медленное осаждение сгустков на дно сосуда без образования однородной массы. При осторожном наслаивании на раствор хитозана раствора пектина происходило образование тонкой полимерной пленки. Однако после высыхания она плохо отделялась от стеклянных стенок и пленка не обладала пластичностью. Для придания пластичности пленки в композицию вводили пластификатор (глицерин) и 3% раствор метилцеллюлозы.

Толщину полученных пленок измеряли с помощью микрометра ELECTRO MC DIGITAL MICROMETER со шкалой деления 0,001 мм. Их толщина варьировалась в пределах от 0,075 до 1 мм. Образцы биодеградируемых пленок представлены на рисунке 3.

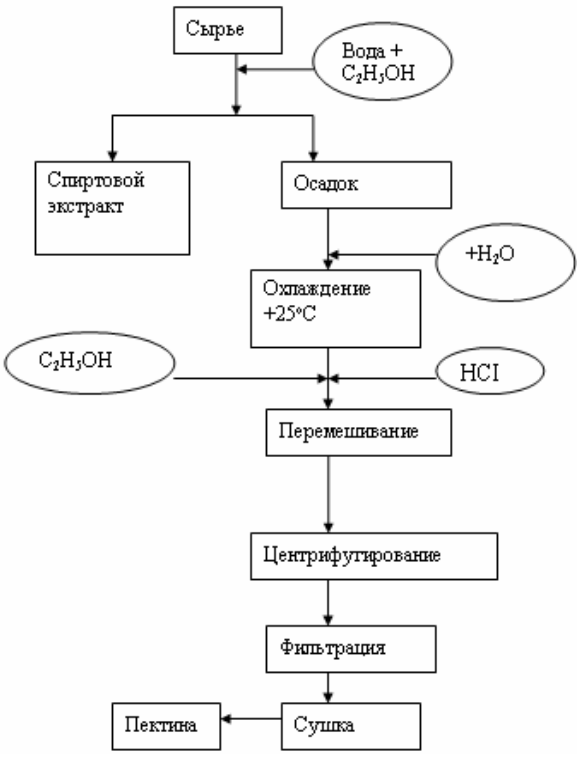


Рис. 1. Схема выделения пектина, методом экстракции

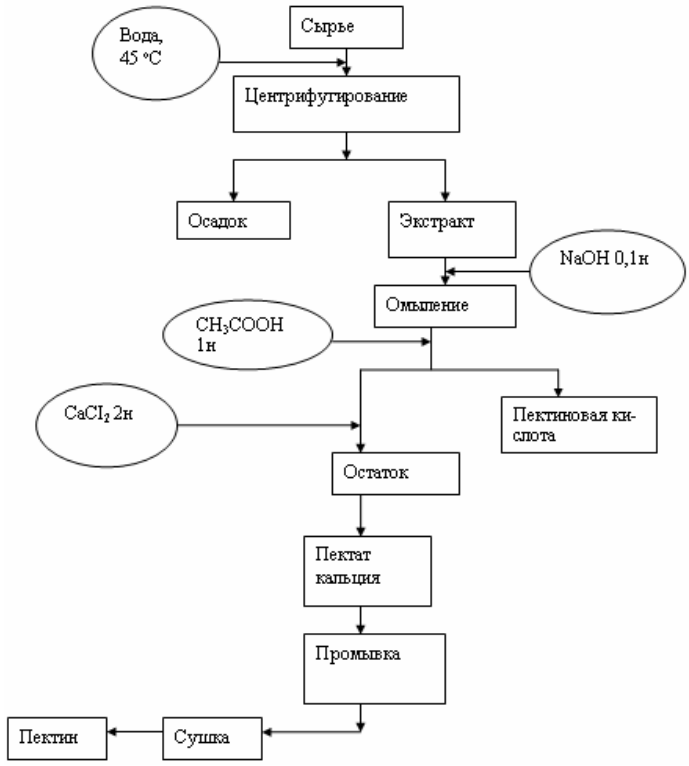


Рис. 2. Схема выделения пектина по пектату кальция

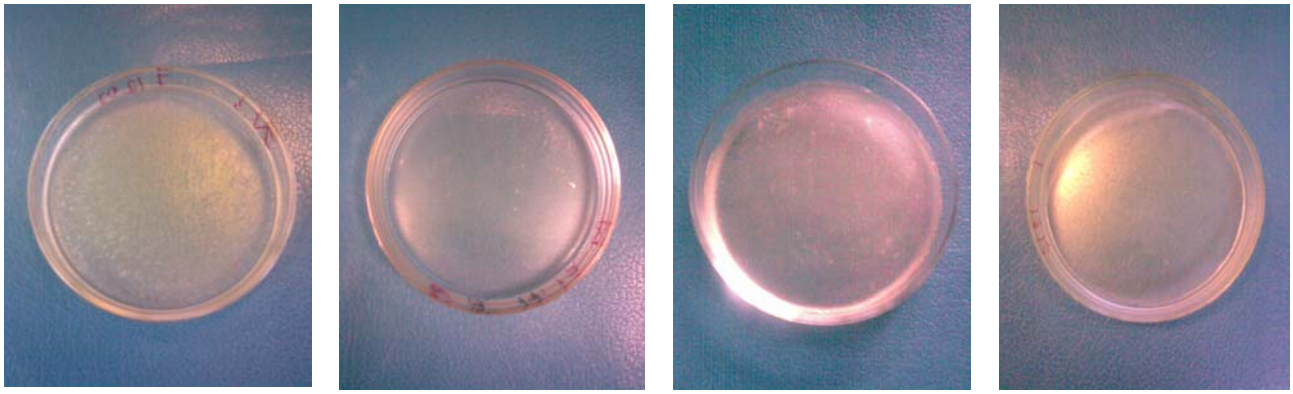


Рис. 3. Образцы полученных биодеградируемых полимеров

Для получения антибактериальных комплексов были использованы растворы пектина с концентрациями 0,1–0,5%, насыщенный раствор йода и раствор 0,1% йода с 0,3% йодидом калия. Проведенные исследования по бактериостатическому действию растворов пектина и хитозана с йодом и йодидом калия на микроорганизмах показали, что по своей эффективности комплексы йода с пектином близки к действию препарата «йодинол».

При оценке биоразложения пленок использовали прямые и косвенные методы оценки, основанные на изучении взаимодействия пленок с водой и метод потери массы. По изучению водопоглащения пленок была оценена потенциальная способность к биоразложению материалов, что дало возможность сделать заключение о пригодности исследуемых пленок для создания экологически безопасных материалов. Синтезированные пленки теряли массу постепенно.

Таким образом, в ходе проделанной работы было установлено, что полученные пленки на основе пектина и хитозана обладают антибактериальными свойствами и являются биодеградируемыми, что свидетельствует о перспективности их использования в качестве основы для создания биоразлагаемых экологически безопасных изделий, склонных к разложению в природных условиях. Продукты деструкции данных материалов могут легко включаться в процессы метаболизма природных биосистем, являясь питательной средой для микроорганизмов (углеводы, аминокислоты, витамины), и могут быть использованы для обогащения почв.

Список литературы

1. Алесковский В.Б., Бардин В.В., Булатов М.И. Физико-химические методы анализа: Практ. руководство. Л., 1988. 376 с.
2. Волова Т.Г., Беляева О.Г., Плотников В.Ф. Исследование биодеградации микробных полиоксиалканоатов // Прикладная биохимия и микробиология. 1998. Т. 34, №5. 165 с.
3. Офицеров Е.Н., Михеева Л.А., Офицерова Э.Х., Поздеев О.К. Комплексы пектина амаранта с хитозаном и йодом // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2000. Т. 1, №3. С. 75–80.

РЕГУЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИСАХАРИДОВ ГАЛАКТАНОВОГО РЯДА*

М.В. Лесничая, Г.П. Александрова

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия) E-mail: alexa@irioch.irk.ru

Природные полисахариды галактанового ряда галактоманнан и каррагинан благодаря сочетанию своих уникальных гелеобразующих, стабилизирующих и мембранотропных свойств находят достаточно широкое применение в различных отраслях промышленности и могут быть использованы как перспективные реагенты для ряда химических и биохимических реакций, протекающих в экологически безопасных водных средах. Биологическая активность полисахаридов определяется наличием структурных модификаций и величиною степени полимеризации, причем последний параметр является легко варьируемым [1, 2]. Добиться повышения реакционной способности, увеличения водорастворимости высокомолекулярных природных полисахаридов можно управляемым снижением степени полимеризации а соответственно, и молекулярной массы макромолекулы и сопутствующей им функционализации.

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта (проекты РФФИ 07-03-01009-а, 08-03-90204-Монг-а).

Цель работы состояла в определении оптимальных условий получения полисахаридов с заданной молекулярной массой посредством pH-катализируемого гидролиза.

Галактоманнан – гетерополисахарид с маннановым кором, в котором маннозные единицы соединены друг с другом посредством 1,4-β-гликозидных связей, от которого отходят боковые ветви из галактозных звеньев. Каррагинан представляет собой линейный сульфатированный полисахарид галактанового ряда, состоящий из D-галактозных звеньев. Молекулярная масса полисахаридов варьируется в интервале от нескольких десятков тысяч до нескольких миллионов. Оба полисахарида при взаимодействии с водой проявляют гелеобразующие свойства даже при низких концентрациях, что вызывает определенные трудности при их практическом использовании. Молекулярная масса, определенная вискозиметрически для исходных исследуемых полисахаридов, составила около 70 кДа для каррагинана и около 170 кДа для галактоманнана. Мы осуществили частичную фрагментацию полимерных молекул при помощи гидролиза, варьируя при этом тип и концентрацию гидролизующих агентов и время протекания процесса. Величину деструкции макромолекулы под воздействием pH-катализируемого гидролиза фиксировали вискозиметрическим методом.

Гидролиз полисахаридов осуществляли при температуре 100 °С в кислой и щелочной средах введением соляной кислоты, создавая концентрацию ионов водорода $2 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л, и гидроксида натрия с концентрацией гидроксид-ионов $3 \cdot 10^{-2}$—$6 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л, соответственно. Продолжительность гидролиза составляла 15–60 мин. Контроль за изменением степени полимеризации вели по изменению вязкости 0,25% водных растворов исходных и гидролизованных гетерополисахаридов, с использованием стеклянного капиллярного вискозиметра типа ВПЖ-2. Степень полимеризации и молекулярную массу полисахаридов рассчитывали на основании полученных значений характеристической вязкости и выражения, предложенного Дублие [3]: $[\eta] = 0{,}168\ p^{0,98}$, где [η] – характеристическая вязкость; p – степень полимеризации полисахарида; 0,168 – коэффициент, установленный для галактоманнанов.

Вязкостные характеристики исходных и гидролизованных в кислой среде галактоманнана и каррагинана

Гидролиз, мин	[η]	СП	MM_v, Да
Галактоманнан			
0	71,5	425,7	172840
15	1,6	9,5	3870
30	0,7	4,3	1740
60	0,2	1,0	406
Каррагинан			
0	43,5	259,0	70000
15	0,3	1,9	440
30	0,2	1,2	290

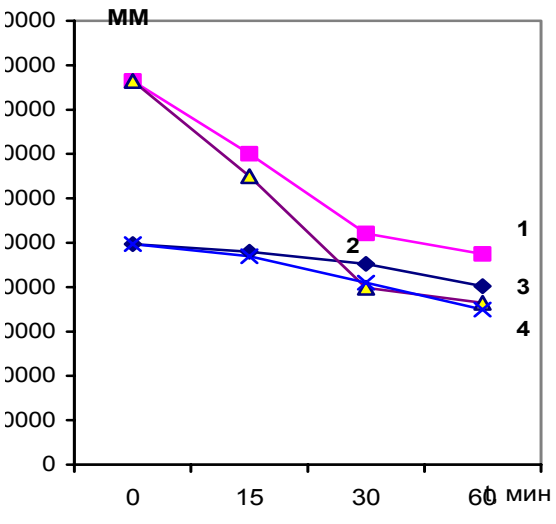


Рис. 1. Зависимость молекулярной массы полисахаридов от продолжительности гидролиза в присутствии гидроксид-ионов: 1 – галактоманнан ($[OH^-] = 3 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л), 2 – галактоманнан ($[OH^-] = 6 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л), 3 – каррагинан ($[OH^-] = 3 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л), 4 – каррагинан ($[OH^-] = 6 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л)

Из результатов, полученных при определении молекулярных масс полисахаридов галактоманнана и каррагинана в процессе гидролиза в кислой среде, представленных в таблице 1, очевидна роль присутствующих ионов водорода в резком снижении молекулярной массы и быстрой деградации макромолекулы. Уже в течение 15-минутного гидролиза происходит деструкция полисахаридов до олигомеров с резким уменьшением молекулярной массы галактоманнана более чем в 40 раз, а в случае каррагинана – даже на два порядка. По истечении 60 мин непрерывного гидролиза в кислой среде происходит практически полная деградация молекул полисахаридов.

Поскольку наша задача заключалась в необходимости только частичного снижения степени полимеризации и молекулярной массы, мы перешли к более щадящему щелочному гидролизу полисахаридов и определили непосредственную роль концентрации гидроксид-ионов в этом процессе. Проведение гидролиза в щелочной среде при концентрации гидроксид-ионов в интервале $3 \cdot 10^{-2}$–$6 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л позволило получить ряд образцов полисахаридов с варьируемой в широких пределах степенью полимеризации и молекулярной массой (рис. 1).

В представленных нами результатах четко прослеживается зависимость между временем протекания гидролиза, концентрацией реагентов и степенью деструкции макромолекулы. Наибольшую гидролизующую активность проявляет ион водорода, поскольку в кислой среде происходит быстрое резкое падение молекулярной массы гетерополисахаридов, свидетельствующее об исчерпывающем распаде макромолекулы до олигомеров и мономеров, что привело к потере полисахаридами своих уникальных гелеобразующих и

стабилизирующих свойств. Согласно существующим представлениям, реакция щелочного распада полисахаридов (пилинг) сопровождается постепенным отщеплением моносахаридных звеньев, начиная с восстанавливающего конца, что приводит к образованию дополнительной альдегидной группы [4, 5]. Также известно, что при гидролизе может происходить отщепление ряда функциональных групп, в нашем случае это сульфатные группировки в каррагинане. Наличие сульфогрупп и их отщепление в процессе гидролиза обусловливает менее выраженное снижение молекулярной массы в процессе гидролитической деструкции макромолекулы [5] Кроме того, на величину характеристической вязкости, на основании которой рассчитывали значения молекулярных масс, должно оказывать существенное влияние присутствие сопутствующих гидролизу ионов [6], учет влияния которых требует дополнительного изучения.

Повышение концентрации гидроксид-ионов при гидролизе привело к снижению величины молекулярной массы в среднем в 2,3 раза для галактоманнана и в 1,4 раза для каррагинана. Причем при увеличении времени протекания гидролиза молекулярная масса полисахаридов уменьшалась значительнее и достигала значений 70 кДа.

На основании полученных данных мы пришли к заключению о нецелесообразности использования гидролиза полисахаридов под воздействием ионов водорода для снижения их степени полимеризации вследствие ее резкого падения в этих условиях. В соответствии с вышеизложенным, для регулирования молекулярной массы и получения полисахаридов с заданной степенью полимеризации оптимальными можно считать условия гидролиза в щелочной среде при концентрации гидроксид-ионов $3 \cdot 10^{-2} – 6 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л. В зависимости от желаемой величины молекулярной массы продолжительность гидролиза при температуре 100 °С можно варьировать от 15 до 60 мин. Максимальная фрагментация макромолекулы происходит в условиях гидролиза в щелочной среде в течение 60 мин с концентрацией гидроксид-ионов, равной $6 \cdot 10^{-2}$ г- ион/л.

Таким образом, нами были рассчитаны молекулярные массы исходных и фрагментированных посредством pH-катализируемого гидролиза полисахаридов, а также установлено, что регулирование величины значений молекулярной массы полисахаридов может быть осуществлено только при гидролизе в условиях щелочной среды.

Список литературы

1. Щербухин В.Д., Анулов О.В. Галактоманнаны семян бобовых // Прикладная биохимия и микробиология. 1999. Т. 35, №3. С. 257–274.
2. Оводов Ю.С. Полисахариды цветковых растений: структура и физиологическая активность // Прикладная биохимия и микробиология. 1998. Т. 24, №7. С. 483–501.
3. Смирнова Н.И., Щербухин В.Д. Галактоманнан семян *Glegitsia caspia* (гледичии каспийской) // Прикладная биохимия и микробиология. 1988. Т. 24, №5. С. 653–660.
4. Дудкин М.С., Громов Н.А., Ведерников Н.А. и др. Гемицеллюлозы. Рига, 1991. 488 с.
5. Кочетков Н.К., Бочков А.Ф., Дмитриев Б.А., Усов А.И. и др. Химия углеводов. М., 1967, 671 с.
6. Ильина А.В., Местечкина Н.М., Щербухин В.Д., Варламов В.П. Деполимеризация галактоманнанов семян бобовых целловиридином Г20х // Прикладная биохимия и микробиология. 2006. Т. 42, №5. С. 580–586.

ХИТОЗАН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ НА РАСТИТЕЛЬНОЙ И КОМБИНИРОВАННОЙ ОСНОВЕ

Л.В. Гапонова, Т.А. Полежаева, Г.А. Матвеева, А.Л. Кузьмин

Всероссийский научно-исследовательский институт жиров, ул. Черняховского, 10, Санкт-Петербург, 191119 (Россия) E-mail: vniig@vniig.org

Хитозан – это групповое название веществ, получаемых при обработке хитина щелочами; эти вещества имеют различную степень дезацетилирования и деполимеризации. Хитин представляет собой линейный полимер, состоящий из остатков 2-ацетамидо-2-дезокси-D-глюкозы, связанных β-(1-4)-связями. Он выполняет роль главного органического скелетного вещества у беспозвоночных и компонента клеточной стенки у низших растений (грибов и зеленых водорослей). Хитин не встречается в чистом виде, а только как часть сложных систем; он находится в тесном контакте с карбонатом кальция, белком и другими органическими веществами. Из-за нерастворимости хитина и участия в тесной ассоциации с другими веществами для его выделения необходимы жёсткие методы, позволяющие удалить посторонние вещества; эти методы вызывают частичную гидратацию хитина. Хитин обычно приготавливают из панцирей ракообразных обработкой сильными кислотами и щелочами [1].

Под действием оснований амидные связи расщепляются труднее, чем сложноэфирные, и в обычных условиях происходит только О-дезацетилирование полных ацетатов аминосахаров. В жестких щелочных условиях ацетамидогруппа, рядом с которой в цис-положении находятся гидроксилы, может подвергаться N-дезацетилированию, но соответствующие транс-изомеры более устойчивы. Хитин, являющийся 2-ацетамидо-2-де-

зокси-D-глюканом с β-(1-4)-связями, имеет 2,3-*транс*-расположение заместителей в моносахаридных звеньях и поэтому чрезвычайно устойчив к большинству реагентов, включая щелочь. Как было показано Винтерштейном и Хоппе-Зайлером, сплавление хитина с гидроксидом калия при 180 °С дает вещество с меньшим содержанием ацетильных групп [2].

Хитин является главным компонентом панцирей ракообразных и насекомых. Мономер хитина – N-ацетил 1,4-D-глюкопиранозим. При деацетилировании хитина получается хитозан. По химической структуре хитозан является сополимером D-глюкозамина и N-ацетил-D-глюкозамина. В зависимости от эффективности реакции деацитилирования получаются хитозаны с различной степенью деацетилирования. Степень деацетилирования показывает процентное содержание D-глюкозамина в молекуле хитозана. Химические свойства хитозана связаны с его химической структурой. Многочисленные свободные аминогруппы в молекуле хитозана определяют его свойство связывать ионы водорода и приобретать избыточный положительный заряд, поэтому хитозан является прекрасным катионитом. Большое количество водородных связей, которые способен образовывать хитозан, определяет его способность связывать множество органических водорастворимых веществ, в том числе бактериальные токсины и токсины, образующиеся в толстом кишечнике в процессе пищеварения. Однако обилие водородных связей между молекулами хитозана приводит к его плохой растворимости в воде, поскольку связи между молекулами хитозана более прочные, чем между молекулами хитозана и молекулами воды. Вмесе с тем хитозан набухает и растворяется в органических кислотах – уксусной, лимонной, щавелевой, янтарной, причем при набухании он способен удерживать в своей структуре растворитель, а также растворенные и взвешенные в нем вещества. Хитозан также способен связывать предельные углеводороды, жиры и жирорастворимые соединения за счёт гидрофобных взаимодействий и сетчатой структуры, что сближает его по сорбционным механизмам с циклодекстринами.

Производные соединения хитозана, такие как N,N,N-триметил хитозан, N-пропил-N,N-диметилхитозан и N-фурфурил-N,N-диметилхитозан были получены при использовании в качестве исходного продукта хитозана со степенью деацетилирования 96%. Хотя хитина в природе много, он имеет ограниченное применение из-за его недостаточной растворимости в воде и реакционной способности. Хитозан растворим в уксусной кислоте и других органических растворителях. Он обладает некоторым бактерицидным и фунгицидным действием. Однако хитозан показывает свою биологическую активность только в кислой среде, так как плохо растворяется при pH выше 6,5. Таким образом, водорастворимые производные хитозана, которые растворяются в кислоте, могут иметь хорошие шансы быть внедренными в медицинскую практику как антибактериальные средства.

Полимеры группы хитозана обладают рядом интереснейших свойств, высокой биологической активностью и совместимостью с тканями человека, животных и растений, не загрязняют окружающую среду, так как могут разрушаться ферментами человека. Они могут широко применяться в проведении природоохранных мероприятий. Известно более 70 направлений использования хитина и хитозана в различных отраслях промышленности: медицине – в качестве средства борьбы с ожирением, связывания и выведения из организма холестерина, профилактики и лечения сердечно-сосудистых заболеваний, для производства хирургических нитей, искусственной кожи, лекарственных форм антисклеротического, антикоагулянтного и антиартрозного действия, диагностики и лечения злокачественных опухолей и язвы желудка; пищевой промышленности – в качестве загустителя и структуобразователя для продуктов диетического питания.

В результате исследования влияния молекулярной массы на антибактериальную и фунгицидную активность установлено, что хитозан с молекулярной массой в пределах от 10000 до 100000 может быть полезен для ограничения роста бактерий, а хитозан кальмара с молекулярной массой 220000 проявляет наибольшую противобактериальную активность.

Основная отрасль, требующая первостепенного внимания с точки зрения применения хитозана – пищевая промышленность. Первые попытки применения хитозана в молочной отрасли (1990 г.) позволили сформировать новое самостоятельное направление, включающее практически все основные группы молочных продуктов – содержание полисахарида хитозана в той или иной форме. В результате на кафедре прикладной биотехнологии СевКавГТУ разработан ряд перспективных направлений использования в технологии молочных продуктов. Рассмотрим некоторые из них.

1. Фракционирование молочного сырья хитозаном. Благодаря высокой сорбционной емкости уже низкие концентрации хитозана (менее 1%) вызывают глубокое разделение молочного сырья. Степень выделения молочного жира достигает 100%, белков – до 88%.

2. Стабилизация гомогенных и гетерогенных систем. Являясь активным природным полисахаридом, хитозан способен образовывать стойкие гели, в том числе в молочном сырье. Данное свойство может быть положено в основу производства структурированных многокомпонентных систем (пудинги, муссы, желе). При этом наилучших результатов можно достичь при введении комплексного стабилизатора, одним из компонентов которого является хитозан, причем введение хитозана не только дает стойкую консистенцию продукта, но и позволяет ее сохранить при хранении.

3. Ферментированные молочные продукты с хитозаном. Установлено, что бактерицидные свойства хитозана обусловливают подавление патогенной и условно-патогенной миклофлоры, одновременно оказывая значи-

тельное влияние и на рост технически важной микрофлоры при производстве кисломолочных продуктов. Разработаны технологии новых кисломолочных напитков с применением разных видов культур (*Str. lactis*, *Str. termophilus*, *Lb. bulgaricus*, *Lb. Acidophilus* и др.).

4. Повышение биологической ценности традиционных молочных продуктов. Именно ферментированным продуктам, в том числе, являющимся неотъемлемой частью ежедневного рациона практически всех социальных, профессиональных и возрастных групп населения, должна быть отведена первостепенная роль в укреплении и поддержании здоровья человека.

Нашим отделом в настоящее время проводятся исследования по изучению возможности применения хитозана в производстве лечебно-профилактических продуктов на соевой и соево-молочной основе, а также для стабилизации растительных масел и повышения стойкости их к окислению. В качестве основного сырья используется соевая основа (соевая дисперсия или соевое молоко) и его комбинации с коровьим молоком, а также комбинированные растительные масла, сбалансированные по жирнокислотному составу. В опытах использовали образцы хитозана с различной молекулярной массой (от 50 до 200 КДа) отечественного и импортного производства. Изучена возможность применения хитозана в фракционировании соевой дисперсии с разделением ее на две фракции: соевый творог (тофу) и соевую сыворотку. При этом установлено, что для этих целей может быть использован низкомолекулярный хитозан отечественного и импортного производства с молекулярной массой 5–110 Кда, в то время как добавление в рецептурную смесь перед нагреванием образцов хитозана с более высокой молекулярной массой (110–200 КДа) не приводит к фракционированию смеси, а способствует упрочнению структуры продукта, в том числе ферментированных продуктов на соевой и соево-молочной основе. При этом содержание сухих веществ в сыворотке при использовании низкомолекулярного хитозана снижается на 20–40% по сравнению с традиционно используемой кислотной коагуляцией.

Исследования в области использования хитозана для стабилизации растительных масел показали, что для этих целей пригодны образцы низкомолекулярных хитозанов (50–110 КДа), поскольку образцы с более высокой молекулярной массой (110–200 КДа) с трудом растворяются в маслах, а при дальнейшем их хранении выпадают в осадок.

В дальнейшем мы планируем продолжить исследования в этих направлениях, а также изучить влияние хитозана на развитие заквасочной микрофлоры в ферментированных продуктах на соевой и соево-молочной основе.

Список литературы

1. Бемиллер Дж.Н. Хитин. Введение // Методы химии углеводов. М., 1967. С. 340.
2. Хортон Д., Лайнбек Д.Р. N-Дезацетилирование. Хитозан из хитина. Введение // Методы химии углеводов. М., 1967. С. 504–505.

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА АДДУКТОВ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

А.В. Душкин[1], Е.С. Метелева[1], Т.Г. Толстикова[2], М.В. Хвостов[2], М.П. Долгих[2], Н.Э. Поляков[3], В.А. Бабкин[4], Е.Н. Медведева[4], Н.А. Неверова[4]

[1]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия) E-mail: dushkin@solid.nsk.su

[2]Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия)

[3]Институт химической кинетики и горения СО РАН, ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090 (Россия)

[4]Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия)

Одним из важнейших направлений развития современной фармации является разработка эффективных средств доставки активных ингредиентов лекарственных средств – так называемые Drug Delivery Systems. В русле этого направления лежит повышение эффективности и безопасности твердых лекарственных форм путем коррекции их солюбилизационных характеристик. Для создания лекарственных средств с направленной скоростью высвобождения действующих веществ весьма перспективны методы химии твердого тела, а именно: использование механохимических превращений в смесях твердых веществ. Преимущество механохимической технологии в том, что возможно проведение технологического процесса в одну стадию механической обработки порошкообразного материала при отсутствии растворителей, расплавов и технологических операций, свя-

занных с их использованием. В настоящей работе исследованы вмеханохимический синтез и свойства аддуктов малорастворимых лекарственных веществ и природных полисахаридов – арабиногалактана из лиственницы Сибирской, фруктового пектина и хитозана, а также глицирризиновой кислоты и биосинтетических декстранов и бета-циклодекстрина. Используемые нами полисахариды являются фармацевтически приемлемыми для использования в составе лекарственных средств. По ряду причин жидкофазные (из растворов и расплавов) способы получения их твердых дисперсий с малорастворимыми в воде лекарственными веществами имеют существенные ограничения. В этих случаях механохимический путь получения аддуктов природных полисахаридов и малорастворимых ЛВ обладает преимуществами.

Аддукты хитозана. Изучены твердофазные механохимические реакции хитозана со степенью деацетилирования 97% с твердыми одноосновными карбоновыми кислотами (бензойная, салициловая, ацетилсалициловая, ибупрофен, индометацин). Для этого смеси веществ обрабатывали в планетарной мельнице (ускорение 40g), затем продукты очищали от непрорегировавшей кислоты экстракцией этиловым спиртом. Синтезированные аддукты кислот и хитозана характеризовали по степени замещения, рассчитывавшейся из баланса загрузки реагентов и количества не прореагировавшей кислоты, определенной методом ВЭЖХ. Достигнуты степени замещения от 3 до 98%, причем с увеличением избытка кислоты степень замещения возрастает. В ряду бензойная кислота, ибупрофен, ацетилсалициловая и салициловая кислота наблюдалось повышение степени связывания их с хитозаном в соответствии с силой кислот. В исследованных аддуктах связывание остатков органических кислот и аминогрупп хитозана происходит, вероятно, либо за счет ковалентных связей (амидных, сложноэфирных), либо за счет образования соответствующих солей.

В водных суспензиях исследованные аддукты разрушаются с высвобождением соответствующих кислот в водную фазу. Полученные материалы могут служить основой создания лекарственных форм с замедленным высвобождением активных веществ [1].

Аддукты водорастворимых полисахаридов. Для повышения растворимости малорастворимых ЛВ часто используют способы, основанные на образовании их межмолекулярных комплексов с водорастворимыми синтетическими или природными полимерами или олигомерами. Применительно к такому подходу нами был разработан механохимический способ получения твердых дисперсий малорастворимых ЛВ и ряда полисахаридов, образующих при растворении в воде межмолекулярные комплексы.

Процессы растворения и комплексообразования малорастворимых ЛВ и комплексообразователей К описываются схемами 1 и 2.

$$ЛВ_{ТВ} \leftrightarrow ЛВ_{рр}\ (1),\ \text{а также}\ ЛВ_{рр} + К_{рр} \leftrightarrow (ЛВ \cdot К)_{рр}. \qquad (1)$$

При комплексообразовании общая концентрация ЛВ в растворе $С_{лв}$ будет равна сумме концентраций свободного ЛВ и ЛВ, находящегося в составе комплексов.

Таблица 1. Степени замещения продуктов твердофазного взаимодействия хитозана с карбоновыми кислотами при механической активации в планетарной мельнице

Образец №	Кислота	Загрузка реагентов хитозан:кислота, мольное соотношение*	Степень замещения** X %
1	**Бензойная**	1 : 0,5	3
2	($К_а$ = 4,20, $Т_{пл}$ = 122 °С)	1 : 1,0	10
3		1 : 1,5	18
4		1 : 2,0	29
5		1 : 3,0	31
7	**Ацетилсалициловая**	1 : 0,5	8
8	($К_а$ = 3,46, $Т_{пл}$ = 137 °С)	1 : 1,0	14
9		1 : 1,5	21
10		1 : 2,0	77
11	**Салициловая**	1 : 0,5	9
12	($К_а$ = 2,97, $Т_{пл}$ = 159 °С)	1 : 1,0	18
13		1 : 1,5	24
14		1 : 2,0	98
15	**Ибупрофен**	1 : 0,5	8
16	($К_а$ = 4,41, $Т_{пл}$ = 77 °С)	1 : 1,5	10
17		1 : 2,0	33
18	**Индометацин**	1 : 1,0	35
19	($К_а$ = 4,50, $Т_{пл}$ = 162 °С)	1 : 2,0	95

*мольное соотношение – количество мономерных аминоглюкопиранозных звеньев к количеству молей кислоты.

**степень замещения – отношение количества молекул «присоединенных» остатков органической кислоты к расчетному количеству мономерных звеньев хитозана.

$$Слв = [ЛВрр] + [(ЛВ \cdot К)рр] \quad (2)$$

А увеличение растворимости ЛВ в растворе Х в присутствии комплексообразователя будет:

$$X = C_{лв} / [ЛВ_{рр}]. \quad (3)$$

Нами получены твердые дисперсии малорастворимых лекарственных веществ и арабиногалактана, пектина, бета-циклодекстрина, декстранов 10, 40 и 70, а также глицирризиновой кислоты. Физико-химические изменения в твердых фазах после механической активации в планетарной (40g) и валковой (1g) шаровых мельницах в смесях исследованных веществ в различных весовых соотношениях исследованы методами рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, ВЭЖХ и оптической микроскопии. Молекулярная динамика межмолекулярных взаимодействий также исследована методами ЯМР-релаксации. Произведены оценки изменений молекулярно-массовых характеристик полисахаридов. Обнаружено значительное повышение растворимости лекарственных субстанций из полученных дисперсий за счет образования водорастворимых комплексов лекарственных веществ с примененными комплексообразователями (табл. 2).

Арабиногалактан во всех случаях является наиболее эффективным комплексообразователем и позволяет достичь наибольшей растворимости исследованных ЛВ. Кроме того, механохимический метод синтеза также увеличивает прочность межмолекулярных комплексов, вероятно, за счет их формирования в безводной твердой среде.

Таблица 2. Увеличение растворимостей малорастворимых лекарственных веществ из твердых дисперсий с комплексообразователями, приготовленными в весовом соотношении 1 : 10

№	Лекарственное вещество	Комплексообразователь	Увеличение растворимости Х, без м/а	Увеличение растворимости Х, после м/а
1	диазепам	арабиногалактан	1,8	2,4/48,2*
2	диазепам	пектин	отсутствует	14
3	диазепам	бета-циклодекстрин	1,7	1,8
4	диазепам	декстран-40	1,04	1,92
2	мезапам	арабиногалактан	4,9	19,1/140,6*
5	мезапам	пектин	отсутствует	77
6	мезапам	бета-циклодекстрин	4,1	4,6
7	азалептин	арабиногалактан	4,4	20,5/107,9*
8	азалептин	пектин	отсутствует	41
9	азалептин	бета-циклодекстрин	11,7	15,1
10	индометацин	арабиногалактан	1,1	9,9/40,4*
11	индометацин	бета-циклодекстрин	1,2	2,4
12	ибупрофен	арабиногалактан	отсутствует	16,5*
13	нифедипин	арабиногалактан	1,8	6,9
14	нифедипин	глицирризиновая кислота	1,3	5,1
15	иодантипирин	арабиногалактан	1,6	11,5*

* – механохимическая активация в валковой шаровой мельнице.

В проведенных в НИОХ СО РАН токсико-фармакологических испытаниях механохимически синтезированных композитов арабиногалактана и лекарственных веществ показано снижение (до 20 раз) терапевтической дозы при сохранении базовой фармакологической активности, а также снижение побочных эффектов, например, ульцерогенности у нестероидных противовоспалительных препаратов. Показана перспективность использования полученных в настоящей работе механохимическим путем аддуктов малорастворимых лекарственных веществ с полисахаридами и другими родственными соединениями как основы лекарственных средств повышенной эффективности и безопасности [2].

Список литературы

1. Метелева Е.С., Душкин А.В., Болдырев В.В. Механохимическое получение производных хитозана // Химия в интересах устойчивого развития. 2007. Т. 15. С. 127–133.
2. Душкин А.В., Метелева Е.С., Толстикова Т.Г., Толстиков Г.А. и др. Механохимическое получение и фармакологическая активность водорастворимых комплексов арабиногалактана и лекарственных веществ // Известия РАН. Сер. Химическая. 2008. №6. С. 1274–1282.

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ С ХИТОЗАНОМ И ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОМ

И.А. Паламарчук, О.С. Бровко, Т.А. Бойцова, Н.А. Макаревич

Институт экологических проблем Севера УрО РАН, наб. Северной Двины, 23, Архангельск (Россия)
E-mail: brovko-olga@rambler.ru

Известно, что ионная сила раствора оказывает существенное влияние на процесс комплексообразования [1, 2]. Вопрос о влиянии ионной силы растворов на процессы комплексообразования полимеров продолжает оставаться дискуссионным. Авторами [3] отмечается, что при добавлении NaCl в растворы полиакриловой кислоты с гидроксиэтилцеллюлозой наблюдается совпадение экспериментальной кривой с аддитивной зависимостью вязкости от соотношения компонентов, что свидетельствует об отсутствии интерполимерных взаимодействий. В то же время в ряде работ отмечается, что с ростом ионной силы раствора способность к комплексообразованию для некоторых систем (поликарбоновая кислота – неионный полимер) усиливается [2, 4, 5], что может быть обусловлено различной структурной организацией полиэлектролитных комплексов (ПЭК).

Введение хлорида натрия различной концентрации в систему лигносульфонат натрия (ЛС-Na) – полиамин приводит к тому, что реакции между полиэлектролитами теряют свою специфичность – отклонения от эквимолярности становятся заметными, что связано с перераспределением зарядов и приводит к смещению областей фазового разделения систем. На первой стадии макромолекулы лигносульфоната (лиофилизирующего полиэлектролита) «съеживаются» из-за экранирования их зарядов низкомолекулярными противоионами. На второй стадии при превышении определенной концентрации NaCl происходит перераспределение цепей вводимого полиамина (блокирующего полиэлектролита). В результате образуются компактные нерастворимые частицы стехиометрического комплекса (состав комплекса φ≈1), которые выпадают в осадок.

Следует также отметить, что введение NaCl экранирует заряженные функциональные группы полиэлектролитов, препятствуя электростатическому взаимодействию. Однако степень связывания ЛС-Na в комплекс полиаминами велика, следовательно, даже слабые Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия и водородные связи между звеньями макромолекул благодаря кооперативности приводят к возникновению устойчивых полиэлектролитных комплексов. Все это подтверждает кооперативный характер межмолекулярных взаимодействий в системе ЛС-Na – ХТ (ПЭПА).

На рисунке 1 (*а, б*) показана зависимость степени связывания ЛС-Na в комплекс от мольной доли ХТ (ПЭПА) реакционной смеси при различной концентрации хлорида натрия.

Для поликомплексов ЛС-Na – ХТ границы фазового разделения системы смещены влево, т.е. чем выше ионная сила раствора, тем при меньшей доле хитозана в реакционной смеси происходит фазовое разделение изучаемой системы (рис. 2*а*). Для поликомплексов ЛС-Na – ПЭПА границы фазового разделения системы смещены вправо, т.е. чем выше ионная сила раствора, тем при большей доле полиэтиленполиамина в реакционной смеси происходит фазовое разделение изучаемой системы (рис. 2*б*).

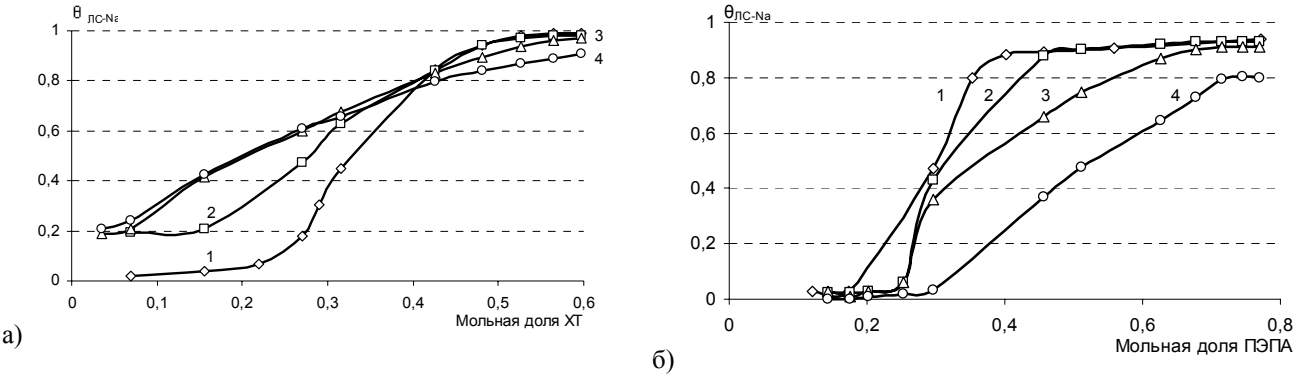
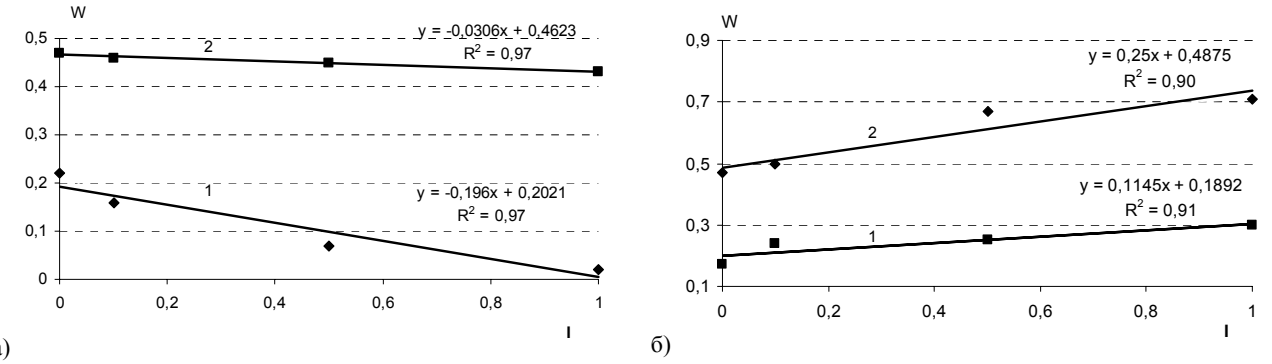


Рис. 1. Зависимость степени связывания ЛС-Na в комплекс от мольной доли полиамина (а – ХТ, б – ПЭПА) в реакционной смеси при различной концентрации NaCl: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1,0 моль/л



а) б)

Рис. 2. Зависимость мольной доли полиамина в точках фазового разделения систем ЛС – Na – полиамин (а – ХТ, б – ПЭПА) от ионной силы раствора (моль/л). 1 – водорастворимый, 2 – стехиометрический комплекс

Различный характер смещения границ фазового разделения с изменением ионной силы в изучаемых системах, по-видимому, связан со степенью полимеризации полиаминов (степень полимеризации ХТ в три раза выше, чем у ПЭПА) и различной структурной организацией образующихся ПЭК. Влияние степени полимеризации полиэлектролитов и низкомолекулярной соли на равновесную степень связывания в реакции полиионного замещения при взаимодействии интерполиэлектролитных комплексов ПМА – ПВП (полиметакриловая кислота – N-этил-4-винилпиридиний с винилпиридином) с полифосфатом различной степени полимеризации показано в работе [2].

Список литературы

1. Зезин А.Б., Рогачева В.Б. Полиэлектролитные комплексы // Успехи химии и физики полимеров. М., 1973. 353 с.
2. Кабанов В.А. Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе // Успехи химии Т. 74, 2005. №1. С. 5–23.
3. Будтова Т.В., Бельникевич Н.М., Иванова Н.П., Кузнецова В.А. и др. Зависимость процесса образования интерполимерных комплексов в водных растворах смесей полиакриловой кислоты и сополимеров винилового спирта и винилацетата от молекулярных параметров компонентов и их общей концентрации // Высокомолекулярные соединения. (Б). 1991. Т. 33, №8. С. 1664–1668.
4. Нуркеева З.С., Мун Г.А., Хуторянский В.В. Интерполимерные комплексы полимеров виниловых эфиров гликолей и композиционные материалы на их основе // Высокомолекулярные соединения. (Б). 2001. Т. 43, №5. С. 925–935.
5. Мун Г.А., Нуркеева З.С., Хуторянский В.В., Дуболазов А.В. Влияние pH и ионной силы на комплексообразование полиакриловой кислоты с гидроксиэтилцеллюлозой в водных растворах // Высокомолекулярные соединения. (Б). 2003. Т. 45, №12. С. 2091–2095.

МЕХАНОТЕРМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ ЖИДКОФАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА ДЛЯ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ*

Н.Е. Кочкина, Т.В. Федосеева, В.А. Падохин

Институт химии растворов РАН, Иваново (Россия) E-mail:vap@isc-ras.ru

Крахмал – дешевый биоразлагаемый природный полимер, вырабатываемый в мире в громадных количествах из ежегодно возобновляемого сырья. Он традиционно используется во многих процессах нефтедобывающей, пищевой, строительной, текстильной и ряде других отраслей промышленности, как правило, являясь основой композиционных материалов. Последние исследования показали, что введение в крахмальные композиты наноразмерных компонентов, в частности слоистых силикатов обеспечивает повышение их качества в несколько раз, придает им новые полезные свойства и в итоге расширяет сферу их применения [1, 2].

Нами предложен новый энергосберегающий способ получения жидкофазной системы, как основы био- и нанобиокомпозиционных материалов, заключающийся в наложении комбинированных механических и термических воздействий на дисперсии крахмала в смеси двух пластификаторов – воды и глицерина. Этот метод обеспечивает практически полное разрушение кристаллических гранул крахмала в жидкой среде, что крайне необходимо для равномерного распределения наночастиц слоистых силикатов среди полисахаридных цепей биополимера в процессе синтеза нанокомпозитов [3].

Вместе с тем любые коллоидные растворы и студни крахмала не являются термодинамически равновесными. Неотъемлемое свойство этих систем – склонность к рекристаллизации макромолекул составляющих крахмал по-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 27 и Российского фонда фундаментальных исследований (проект №09-08-97587-р_центр_а).

лисахаридов: линейной амилозы и линейных цепей разветвленных макромолекул амилопектина. Этот процесс, называемый ретроградацией, протекает во времени и приводит к значительному изменению структуры растворов крахмала, что ограничивает их использование в производстве нанокомпозиционных материалов.

В настоящей работе оценена устойчивость к ретроградации полисахаридов в крахмальных матрицах, используемых для синтеза нанобиокомпозитов с участием слоистых силикатов. В целях решения данной задачи исследовали через равные промежутки времени в течение 72 часов вязкость систем на основе крахмала, отличающихся типом пластификатора биополимера (вода или вода/глицерин) и способом приготовления (новый механо-термический или традиционный термический). Измерения вязкости выполняли с помощью вискозиметра «Brookfield». Полученные результаты представлены в таблице.

Как видно, вязкость крахмальных систем без глицерина, полученных обычным термическим способом, изначально высока и уже после первых суток хранения возрастает настолько, что ее измерение становится невозможным. Это обусловлено агрегацией амилозных макромолекул, быстро протекающей во времени и приводящей к формированию поперечно-сшитой сети в структуре крахмального студня. Подобные биополимерные системы практически не пригодны для синтеза нанокомпозиционных материалов.

Влияние состава и способа приготовления жидкофазных крахмальных матриц на их вязкость, Па (при скорости сдвига на вискозиметре 3,6 $с^{-1}$)

№	Состав (масс.%)	Время выдержки систем при температуре 20 °С до измерения вязкости, ч	Способ приготовления	
			механо-термический	термический
1	Крахмал (5) Вода (95)	0 24 72	0,46 0,70 1,49 $\eta_{24}/\eta_0 \approx 1,5$ $\eta_{72}/\eta_{24} \approx 2,1$ $\eta_{72}/\eta_0 \approx 3,5$	0,66 Величина вязкости высокая и не может быть измерена на данной модели вискозиметра
2	Крахмал (5) Глицерин (5) Вода (95)	0 24 72	0,18 0,44 0,56 $\eta_{24}/\eta_0 \approx 2,4$ $\eta_{72}/\eta_{24} \approx 1,3$ $\eta_{72}/\eta_0 \approx 3,1$	0,40 17,0 24,5 $\eta_{24}/\eta_0 \approx 42,1$ $\eta_{72}/\eta_{24} \approx 1,4$ $\eta_{72}/\eta_0 \approx 61,3$

В целях снижения межмолекулярных взаимодействий в полимерные матрицы на основе крахмала, как правило, вводят пластификаторы, в частности глицерин. Последний, образуя водородные связи с гидроксильными группами полисахаридных макромолекул, увеличивает их подвижность, снижает вязкость системы и препятствует ассоциации полимерных цепей. Тем не менее степень ретроградации амилозы в матрице, полученной обычной термической клейстеризацией, достаточно велика (через сутки вязкость увеличивается более чем в 40 раз). По-видимому, это связано с наличием в системе неразрушенных крахмальных гранул, которые сохраняют кристаллические области, инициирующие процесс рекристаллизации макромолекул биополимера. Синтез нанокомпозитов на основе таких систем может быть осуществлен только сразу после их приготовления.

Вязкость крахмальной матрицы, включающей глицерин, соизмерима с вязкостью коллоидного раствора крахмала, полученного механо-термическим способом без этого пластификатора. Вместе с тем в структуре клейстеризованных систем есть существенные различия, которые находят отражение в процессе ретроградации. Комплексная механическая и термическая обработка дисперсий крахмала в РПУ обеспечивает получение матрицы, не содержащей кристаллитов. Степень рекристаллизации макромолекул в нем мала и определяется, главным образом, ассоциацией амилопектина ($\eta_{24}/\eta_0<\eta_{72}/\eta_{24}$).

Наименьшая степень ретроградиции крахмала из всех изученных систем присуща коллоидным растворам биополимера, клейстеризованного в РПУ в присутствии глицерина. Важно отметить, что больший вклад в рассматриваемый процесс здесь вносит амилоза, а не амилопектин ($\eta_{24}/\eta_0>\eta_{72}/\eta_{24}$). Вероятно, степень деструкции макромолекул амилопектина под действием механо-термической обработки при наличии в системе глицерина выше, чем без него. Показано, что благодаря высокой устойчивости данная крахмальная матрица может быть использована для синтеза нанокомпозитов как сразу, так и по истечении некоторого времени после ее приготовления.

Список литературы

1. Fischer S. Natural biopolymers reinforced by inorganic nano-particles. TNO Industrial Technology: Eindhoven. The Netherlands. 2005. 23 p.
2. Chivrac F., Pollet E., Schmutz M., Avérous L. New approach to elaborate exfoliated starch-based nanobiocomposites // Biomacromolecules. 2008. №9. P. 896–900.
3. Федосеева Т.В., Кочкина Н.Е., Падохин В.А. Влияние механо-термического способа получения коллоидных растворов крахмала на их реологические свойства // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2008. №11. С. 44–46.

К ВОПРОСУ О СТРУКТУРЕ И СТРОЕНИИ ЛИГНОФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

А.А. Варфоломеев[1,2], А.Ф. Гоготов[1], А.Д. Синегибская[2], Л.В. Каницкая[1], А.В. Рохин[3]

[1]Иркутский государственный технический университет, ул. Лермонтова, 83, Иркутск (Россия)
E-mail: alfgoga@irk.ru

[2]Братский государственный университет, ул. Макаренко, 40, Братск, Иркутская обл. (Россия)

[3]Иркутский государственный университет, ул. Лермонтова, 126, Иркутск (Россия)

Резольные фенолформальдегидные смолы являются одними из самых распространенных клеевых компонентов в производствах различной древесной продукции – фанеры, ДВП, ДСтП и т.п. Модификация резольных ФФС различными техническими лигнинами, как показывает практика, является одним из распространенных методов экономии фенола при синтезе без снижения основных технологических свойств получаемых смол [1, 2]. Известно, что химическое строение и свойства ФФС существенно зависят от используемого катализатора синтеза – кислоты или щелочи, а новолачные смолы могут переходить в резольные при повышении pH и дополнительной сшивке, например, уротропином. Резольные же смолы в новолачные не превращаются [3, 4]. Классические представления о строении ФФС полагают, что фенольные ядра при конденсации с альдегидами замещаются в *орто*- и *пара*-положения к фенольному гидроксилу либо метиленовыми, либо диметиленэфирными группами. Эти представления стали настолько тривиальными, что, как казалось, в дополнительных доказательствах не нуждались. Поэтому других данных о строении и особенностях синтеза фенольных полимеров в литературе практически не встречается. Цель настоящей работы – получение информации о строении как самой резольной стандартной ФФС, так и продуктов совместной поликонденсации фенола, формальдегида и сульфатного лигнина в щелочной среде. С использованием метода количественной ЯМР ^{13}C спектрометрии проведен анализ стандартной резольной ФФС «СФЖ-3013», сульфатного щелочного лигнина, сульфатного черного щелока и продуктов их сополиконденсации с фенолом и формальдегидом в щелочной среде. Естественно, что в качестве стандарта использовалась промышленная ФФС «СФЖ-3013». Ее характеристики: вязкость 75 сек (по ВЗ-4), щелочность – 5,0%. Все показатели смолы соответствуют требованиям ГОСТ. Соответственно, требованиям ГОСТ отвечают и модифицированные смолы.

В результате впервые установлено (при использовании методик обработки результатов по [5, 6]), что ароматические ядра стандартной ФФС соединены не только метиленовыми $–CH_2-$ и диметиленэфирными $–CH_2-O-CH_2-$ мостиками, но и этиленовыми $–CH_2-CH_2-$ фрагментами. Появление этиленовых мостиков ранее фиксировалось только в смоле, подвергнутой термической конденсации [7]. По нашему мнению, появление подобных элементов в резольной ФФС до жесткой термической обработки можно объяснить неизбежными окислительными процессами, протекающими при воздействии растворенного в щелочном растворе кислорода с феноло–спиртами [8]. Кроме этого, найдено, что часть метиленовых мостиков имеет окисленную форму в виде кетонных, карбоксильных групп, а также хинонных и хинонметидных фрагментов. Присутствие сульфатного лигнина или черного щелока в синтезе лигнинсодержащих ФФС усугубляет протекающие в щелочном растворе процессы и приводит к значительному повышению доли этиленовых мостиков в получаемых лигноФФС (в 1,4 раза для лигнина и в 1,8 раза для черного щелока). Деструктированный щелочной лигнин достаточно реакционноспособен в процессах конденсации, в результате чего степень конденсированности щелочных лигнинов по положениям 2 и 5 – C_2 и C_5 – ароматического ядра фенилпропановой единицы в процессе резольной поликонденсации возрастает для лигнина в 2 раза, для лигнина в щелоке – в 20 раз. Этот факт указывает на то, что присутствие лигнина в щелочной среде провоцирует иные процессы, нежели только конденсация фенола с формальдегидом и образование фенолоспиртов. Известно, что в конденсационных процессах ФПЕ лигнина более активна в радикальной составляющей механизмов конденсации [9], а незамещенный фенол – в реакциях химического нерадикального связывания [3].

Также установлено, что щелочные технические лигнины как в выделенном виде, так и в виде щелоков сопровождаются примесью жирных и смоляных кислот, а также значительным количеством адсорбированных и соосажденных углеводов – продуктов деструкции целлюлозы и гемицеллюлоз исходной древесины. Присутствие экстрактивных веществ в технических лигнинах в виде жирных и смоляных кислот и углеводов вполне объяснимо для технического гидролизного лигнина, также испытанного ранее в качестве ингредиента лигноФФС [1]; для сульфатного же щелочного их присутствие обнаружено впервые.

В результате работы установлены такие закономерности:

А) чем больше берется лигнина (вместо фенола), тем меньше конечная щелочность смолы, что можно объяснить наличием кислых групп лигнина, в частности СООН, и потреблением щелочи на их нейтрализацию;

Б) чем больше берется лигнина вместо фенола, тем меньше вязкость получаемой смолы при одинаковой продолжительности процесса синтеза, что можно объяснить ролью лигнина в синтезе как компонента, обрывающего рост полимерной цепи синтеза ФФС. Для устранения данного недостатка приходится удлинять время кипения (конденсации) смолы.

Роль лигнина как модификатора резольной ФФС заключается, по нашему мнению, во-первых, в обрыве растущих цепей поликонденсации фенола и формальдегида, а, во-вторых, лигнин играет роль наполнителя фенольной смолы малореакционноспособным фенольным полимером. Эти утверждения являются следствием пониженной реакционной способности лигнина по сравнению с фенолом (~0,4 для лигнина против 3,0 для фенола). Поэтому оптимальным количеством лигнина как заменителя фенола в синтезе смолы являются ~10–30%, причем пониженная реакционная способность лигнина диктует необходимость введения его в синтез тогда, когда полимерные цепи ФФС уже достаточно развиты. Более высокая замена – 40, 50% и т.д. – неэффективна, поскольку лигнин либо не связывается химическими связями с основной полимерной цепью фенолформальдегидного полимера и играет роль наполнителя, либо эффективно обрывает растущие цепи основного полимера и снижает его молекулярную массу (в зависимости от режима синтеза). Введение лигнина на начальной стадии синтеза приводит к получению резольного сополимера пониженной вязкости, что подтверждается вышеприведенными закономерностями.

Список литературы

1. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М., 1983. 200 с.
2. Медведева Е.Н., Бабкин В.А. Использование лигнина для синтеза фенолформальдегидных смол // Химия в интересах устойчивого развития. 1996. №4. С. 333–342.
3. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.; Л., 1966. С. 411–436.
4. Кондратьев В.П., Доронин Ю.Г. Водостойкие клеи в деревообработке. М., 1988. 212 с.
5. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М., 2000. 408 с.
6. Kalynowsky H.O., Berger S., Braun S. Carbon-13 NMR Spectroscopy. New York, 1988. 776 p.
7. Кноб А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. М., 1983. 280 с.
8. Гоготов А.Ф., Варфоломеев А.А., Синегибская А.А. и др. К вопросу о синтезе и строении резольных фенолформальдегидных смол // Журнал прикладной химии. 2009. (в печ.).
9. Чупка Э.И. Роль некоторых окислительно-восстановительных процессов при делигнификации древесины щелочными способами: Дис. … докт. хим. наук. Л., 1974. 535 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЙ СМЕСИ ГИДРОЛИЗНЫЙ ЛИГНИН – НЕФТЕШЛАМ – БУРЫЙ УГОЛЬ

Т.Г. Шендрик[1], В.В. Симонова[1], Н.В. Чесноков[2,3], Б.Н. Кузнецов[2,3]

[1]Институт физико-органической химии и углехимии НАНУ, Р. Люксембург, 70, Донецк, 831114 (Украина)

[2]Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: bnk@icct.ru

[3]Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)

Ранее были установлены основные закономерности термической деструкции смесей гидролизного лигнина (Л) и нефтешлама (НШ) при различных температурах в условиях неизотеромического нагрева, пиролиза и парогазовой активации [1]. Взаимодействие компонентов лигнина и нефтешлама проявляется в неаддитивном изменении функционального состава смеси, в смещении температурного интервала областей термического разложения (ОТР), увеличении скоростей термопревращений в максимуме ОТР по сравнению с исходными лигнинами и нефтешламами. Наблюдаются изменения надмолекулярной структуры уже на стадии смешивания гидролизного лигнина с нефтешламом, которые прогрессируют при термической обработке смеси.

Совместная карбонизация лигнина с нефтешламами позволяет получить активные угли с хорошо развитой поверхностью БЭТ (≤800 $м^2$/г).

В настоящей работе были изучены термохимические превращения смеси лигнин–нефтешлам в присутствии другого твердого углеродного вещества – бурого угля (БУ).

Для получения активных углей использовали гидролизный лигнин Красноярского биохимического завода состава (%): W^a – 3,6; A^d – 1,8; V^{daf} – 63,4; C – 60,2; H – 6,0; O – 33,0; (S+N) – 0,8; бурый уголь Александрийского месторождения (Украина) состава (%): W^a – 12,4; A^d – 11,7; V^{daf} – 57,6; C – 70,4; H – 6,0; O – 17,8; N – 2,0;

S – 3,8 и нефтешлам – отход очистки цистерн на промывочно-пропарочной станции (Одесса), представляющий собой водную эмульсию тяжелых фракций нефти с примесями ПАВ.

Смеси лигнин–нефтешлам, лигнин–бурый уголь и лигнин–нефтешлам–бурый уголь получали механическим смешением при комнатной температуре в течение 5 мин, без последующего формования. Содержание нефтешлама в смеси составляло 20–50% мас., что отвечает наиболее эффективному его взаимодействию нефтешлама с твердым углеродсодержащим материалом [1].

Активные угли получали в вертикальном реакторе с неподвижным слоем при совмещении процессов пиролиза и активации паром по методике, описанной в работе [2].

Величину удельной поверхности ($S_{БЕТ}$, $м^2/г$) оценивали по низкотемпературной десорбции аргона на установке «Sorptomatic-1900».

Исследование надмолекулярной структуры активного угля проводили с помощью дифрактометра ДРОН-1УМ (излучение CuK_α, kV, 20 mA).

Величины адсорбционной активности по метиленовому голубому ($А_{МГ}$) и йоду определяли по ГОСТам 4453-74 и 6217-74.

Эффект взаимного влияния компонентов смеси лигнин–нефтешлам при термохимических превращениях проявляется в неаддитивном изменении выхода карбонизованного материала и его текстурных характеристик. Величина эффекта зависит от температуры активации и является наиболее значимой в интервале 800–900 °С, когда выход активного угля из смеси примерно равен его выходу из лигнина. В этих условиях компоненты нефтешлама максимально вовлекаются в формирование пространственной решетки активного угля, причем удельная поверхность активных углей из смеси лигнин–нефтешлам (1 : 1) выше, чем из лигнина (рис. 1).

Совместная карбонизация лигнина с нефтешламом позволяет получить активный уголь с хорошо развитой поверхностью БЭТ (≤800 $м^2/г$). Вероятно, взаимодействие лигнина с компонентами нефтешлама при повышенных температурах создает дополнительное количество реакционных центров, играющих роль зародышей будущих микро- и мезопор активного угля в ходе реакций газификации. К ним могут быть отнесены реакционноспособные функциональные группы лигнина, содержащие атомы O, S, N [3].

Бурый уголь, так же как и лигнин, имеет высокое содержание кислородных функциональных групп (O^{daf} – 17,8%) и является более термостабильным из-за структурных отличий: присутствия более конденсированных (2–3 кольчатых) аренов, большим числом трехмерных сшивок между структурными фрагментами, т.е. большей жесткостью угольного каркаса [4].

Хотя качественный характер изменения выхода активного угля со временем активации для бурого угля и гидролизного лигнина во многом аналогичен, наблюдаются существенные количественные отличия. Во-первых, в случае бурого угля наибольшее развитие поверхности регистрируется через 15 мин активации, тогда как при активации лигнина – через 30 мин. Во-вторых, максимальная величина поверхности продукта активации (290 $м^2/г$) бурого угля в несколько раз ниже, чем активного угля из лигнина (650 $м^2/г$).

Выход активного угля из смеси с равным содержанием бурого угля и нефтешлама сопоставим с его выходом из бурого угля. С учетом крайне низкого выхода активного угля из нефтешлама расчетный выход активного угля из смеси бурый уголь – нефтешлам в 2 раза ниже экспериментального. Таким образом, наблюдается неаддитивный эффект, обусловленный участием нефтешлама в формировании структуры активного угля при активации смеси бурый уголь – нефтешлам. Величина удельной поверхности активного угля из бурого невысока и достигает 290 $м^2 \cdot г^{-1}$. Активированные угли из смеси бурый уголь–нефтешлам обладают менее развитой поверхностью (230 $м^2/г$), которая намного ниже величин поверхности для активного угля из смеси лигнин–нефтешлам.

Можно предположить, что наблюдаемые различия вызваны структурными особенностями лигнина и бурого угля. Лигнин сложен из малоразветвленных фенилпропановых цепей, агрегированных в трехмерный каркас с легко разрушаемыми межмолекулярными связями. В силу этого структура лигнина обладает высокой конформационной подвижностью и может легче перестраиваться под действием компонентов нефтешлама как при смешении, так и в условиях образования каркаса активного угля при активации. Структурные фрагменты бурого угля имеют меньшую конформационную подвижность, более плотно упакованы, что ведет к менее пористой структуре получаемых активных углей. Кроме того, состав кислородных функциональных групп у бурых углей и лигнина качественно различен [3, 4], что также может влиять на взаимодействие с ними компонентов нефтешлама при активации.

Было сопоставлено поведение тройной смеси лигнин–бурый уголь–нефтешлам (1 : 1 : 1) в плане оценки взаимного влияния твердых компонентов смеси на формирование активного угля. Значения его выходов из тройной смеси ниже, чем для смеси бурый уголь–нефтешлам, но выше по сравнению со смесью лигнин–нефтешлам.

Эти результаты указывают на отсутствие заметного взаимного влияния лигнина и бурого угля в процессе активации смеси. Для тройной смеси в условиях одностадийной активации не удалось одновременно достичь высоких выходов активного угля, характерных для смесей бурый уголь–нефтешлам и высоких величин поверхности, характерных для смесей лигнин–нефтешлам (рис. 2). Тем не менее из смесей лигнин–бурый уголь–нефтешлам можно получить активные угли с поверхностью около 400 $м^2/г$ и выходом 15–20%.

Необходимо подчеркнуть, что достигнутые выходы и величины поверхности достаточны для промышленного применения активных углей из смесей углеродсодержащих отходов.

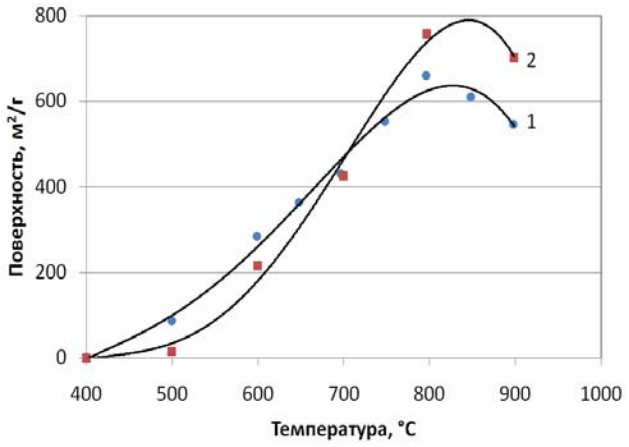


Рис. 1. Влияние температуры активации на удельную поверхность активных углей из лигнина (1) и смеси лигнин–нефтешлам (2)

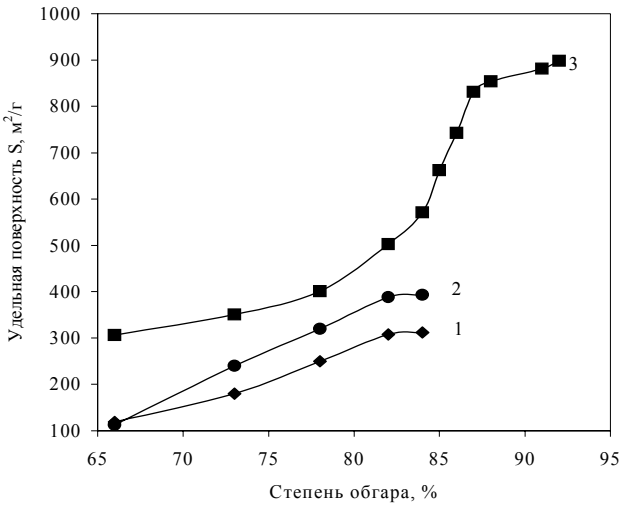


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности активированного угля от степени обгара: 1 – смесь бурый уголь–нефтешлам (1 : 1); 2 – тройная смесь лигнин–бурый уголь–нефтешлам (1 : 1 : 1); 3 –смесь лигнин–нефтешлам (1 : 1)

Список литературы

1. Шендрик Т.Г., Пащенко Л.В., Симонова В.В., Дроздов В.А. и др. Адсорбенты из лигнина и смывочных нефтяных отходов // Химия твердого топлива. 2007. №2. С. 62–67.
2. Simonova V.V., Shendrik T.G., Kucherenko V.A., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Study of thermochemical transformation of hydrolytic lignin and properties of the produced active carbons // Journal of Siberian Federal University. 2008. №2. P. 107–117.
3. Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Елкин В.В. Реакционная способность лигнина. М., 1976. 368 с.
4. Саранчук В.И., Бутузова Л.Ф., Минкова В.Н. Термохимическая деструкция бурых углей. Киев, 1993. 224 с.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛИГНИНА В ЖИДКИЕ ПРОДУКТЫ

В.И. Шарыпов[1], Н.Г. Береговцова[1], С.В. Барышников[1], Б.Н. Кузнецов[1,2]

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: bnk@icct.ru

[2]Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)

В последнее время большое внимание уделяется получению моторных топлив из растительной биомассы. Одним из перспективных направлений является производство высокооктановых компонентов бензинов на основе бутилового и этилового спиртов, получаемых ферментацией продуктов гидролиза биомассы. Крупнотоннажным отходом процессов гидролиза биомассы является лигнин, эффективные методы промышленной утилизации которого с получением востребованных материалов и химических веществ пока отсутствуют.

В настоящей работе изучен процесс пиролиза образцов лигнина в атмосфере аргона в проточных и автоклавных условиях. Исследовано влияние режимных параметров процесса пиролиза и вида лигнина на выход и состав образующихся органических продуктов.

Пиролиз лигнина в токе инертного газа. Пиролиз образцов лигнина проводили в трубчатом реакторе в токе аргона при 400 °С. Выбор температуры пиролиза был основан на результатах исследования термопревращения образцов лигнина термогравиметрическим методом. Жидкие продукты собирались в ловушке, охлаждаемой смесью этилового спирта и жидкого азота. Содержание воды в них определяли по методу Карла–Фишера. Газообразные продукты анализировались on-line методом ГЖХ.

Таблица 1. Показатели пиролиза различных образцов лигнина в токе аргона

Вид лигнина	Степень конверсии, мас. %	Выход жидких продуктов, мас. %		Выход газов, мас. %
		Вода	Органические продукты	
Гидролизный[1]	38	16,5	3,5	18,3
Крафт[2]	39	14,7	7,1	17,6
Органосольвентный[3]	65	19,8	26,1	18,6

[1]Гидролизный лигнин красноярского БХЗ. [2]Крафт лигнин – Aldrich (CAS N° 8068-05-1). [3]Органосольвентный лигнин – Aldrich (CAS N° 8068-03-9)

Из таблицы 1 следует, что тип лигнина оказывает существенное влияние на степень конверсии его органической массы и выход жидких органических продуктов. Отмеченные различия в реакционной способности образцов, очевидно, связаны с особенностями их строения и состава. Так, по данным ИК-спектроскопии, органосольвентный лигнин характеризуется высокой интенсивностью полос поглощения в области валентных колебаний С–Н-алифатических связей 2970–2730 $см^{-1}$ и в области внеплоскостных деформационных колебаний при 1430 $см^{-1}$, а также в области С–О-связей эфиров и кислот при 1200 $см^{-1}$. В спектрах гидролизного лигнина наблюдается наибольшая в ряду исследуемых образцов интенсивность полос поглощения в области валентных колебаний С–Н-связей в ароматических структурах при 3050 $см^{-1}$ и в области внеплоскостных деформационных колебаний связей С=С- в ароматических структурах при 1600 $см^{-1}$. Кроме этого, появляются полосы поглощения при 900 и 700 $см^{-1}$, характерные для полиароматических структур. Низкий выход органических жидких продуктов из крафт-лигнина, по-видимому, связан с повышенным содержанием в нем минеральных компонентов 6 мас. % (в том числе Na^{+}(37.2 мас. %), K^{+}(7.5 мас. %), Al^{3+}(2 мас. %), Mg^{2+}+ Ca^{2+}(<0.4 мас. %), которые могут промотировать образование углеродного остатка и газов.

В ИК-спектрах жидких продуктов наблюдаются интенсивные полосы поглощения замещенных фенолов (3400, 3000–2800, 1600, 1513 и 1430 $см^{-1}$). По данным термогравиметрического анализа жидкие продукты не менее чем на 80 мас. % переходят в летучее состояние до температуры 300 °С.

Результаты исследования жидких продуктов методом хромато-масс-спектрометрии приведены в таблице 2. Здесь же для сопоставления приведены данные по составу продуктов пиролиза целлюлозы в аналогичных условиях. Для жидких продуктов пиролиза гидролизного лигнина характерно высокое содержание производных фенола, причем содержание 2-метоксифенола составляет более 24 мас.%. Неожиданно высокое содержание ациклических кислородсодержащих соединений обнаружено в продуктах пиролиза Крафт-лигнина.

Совместные превращения лигнина и синтетических полимеров. Ранее было показано, что в процессе совместного пиролиза гидролизного лигнина и атактического полипропилена (А-РР) под давлением аргона при 400 °С могут быть получены с высоким выходом легкокипящие углеводородные фракции (н.к. – 180 °С) [1]. При добавлении к пиролизуемой смеси 30% лигнина (в расчете на массу смеси) выход легкокипящих продуктов из А-РР увеличивается почти в 3 раза и достигает максимального значения – 55 мас. %. Легкокипящие продукты совместного пиролиза полипропилена и лигнина образуются преимущественно в результате термической деструкции полипропилена. Специфическим действием лигнина является увеличение содержания в них углеводородов C_9 и β-олефинов [1, 2].

Установлено, что определенная криоскопическим методом средняя молекулярная масса высококипящих продуктов продуктов пиролиза смесей гидролизного лигнина с А-РР и с полиэтиленом (РЕ) (температура кипения выше 180 °С) существенно ниже соответствующих продуктов пиролиза синтетических полимеров. Высококипящие жидкости содержат в основном фракции, элюируемые гексаном (табл. 3), состав которых по данным ЯМР и хромато-масс-спектрометрии определяется природой пиролизуемого полимера. Продукты деструкции лигнина присутствуют в этой фракции в виде производных фенола. Увеличение содержания лигнина в пиролизуемой смеси приводит к снижению более чем в 2 раза доли протонов у атомов С=С олефиновых углеводородов.

Фракции, элюируемые дихлорметаном, содержат в основном продукты разложения лигнина ароматической природы. Они характеризуются высокой интенсивностью полос поглощения, характерных для ароматических С=С-связей при 1600 и 789 $см^{-1}$, а также кислородсодержащих соединений: область 3600–3200 $см^{-1}$ колебаний О–Н группы, деформационных колебаний карбонильных групп в области 1650–1750 $см^{-1}$и деформационных колебаний С–О групп в области 1350–1000 $см^{-1}$. Наличие интенсивных пиков в области деформационных колебаний 760–720 $см^{-1}$ $–CH_2$ может свидетельствовать о достаточно высоком содержании длинноцепочечных углеводородов, содержащих более 4 $–CH_2$-групп в цепи. Алкилароматические соединения с длиной алифатических заместителей более 3 атомов углерода, вероятно, образуются в результате химических реакций продуктов термораспада синтетического полимера и лигнина.

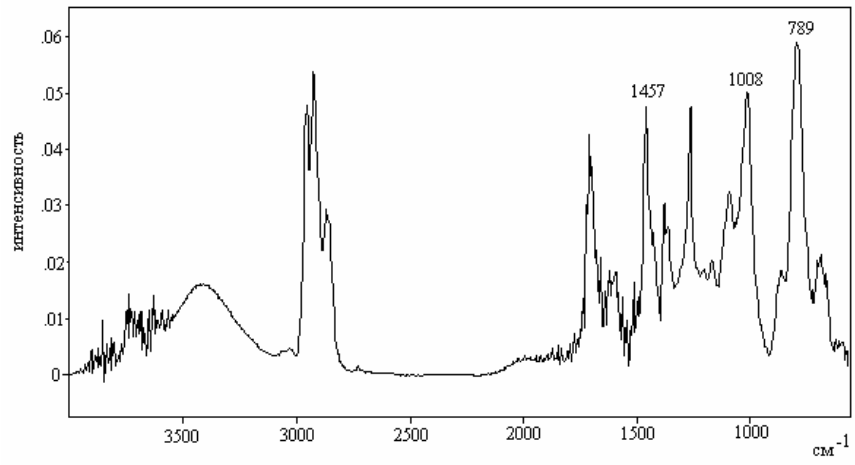
По данным высокоэффективной тонкослойной хроматографии высококипящие фракции, полученные совместным пиролизом лигнина и полиолефина, содержат меньше (по сравнению с пиролизом индивидуальных образцов лигнина) полициклических ароматических соединений и больше производных бензола. Выход этих фракций снижается при добавлении к лигнину полиолефинов.

Таблица 2. Групповой состав жидких продуктов пиролиза лигнинов и целлюлозы, по данным хромато-масс-спектрометрии

Образец	Содержание, мас. % от регистрируемых компонентов						Вода
	Циклические кетоны	Бензол и его производные	Фенол и его производные	Производные фурана	Ациклические кислоты спирты и кетоны	Сахара	
Лигнин гидролизный	0,6	5,6	30,4	3,6	19,2	0,2	40,4
Лигнин Крафт	0,3	14,0	18,0	3,2	30,0	0,5	33,4
Целлюлоза	4,0	0,5	1,0	25,5	8,0	38,5	22,5

Таблица 3. Результаты разделения высококипящих продуктов пиролиза смесей лигнин/полиолефин (температура кипения выше 180 °С) препаративной колоночной хроматографией

Пиролизуемый образец	Выход фракций, мас.%		
	Элюируемая гексаном	Элюируемая дихлорметаном	Остаток
Лигнин гидролизный /А-РР (1/1 мас. частей)	78,1	13,5	8,4
Лигнин гидролизный/РЕ (1/1 мас. частей)	76,0	16,7	7,3



ИК-спектр высококипящих продуктов пиролиза смеси гидролизный лигнин/РЕ (1/1 мас. частей)

Выводы. Сопоставлена реакционная способность различных образцов лигнина (гидролизный, Крафт, органосольвентный) в процессе пиролиза в инертной атмосфере. Обнаружено, что выход жидких продуктов пиролиза возрастает по мере снижения степени конденсации лигнина в ряду: гидролизный лигнин < Крафт лигнин < органосольвентный лигнин.

При совместном превращении с синтетическими полимерами лигнин промотирует деструкцию макромолекул полимеров. В свою очередь добавки полимеров влияют на состав жидких продуктов пиролиза лигнина, в частности, приводят к снижению содержания полиароматических соединений в высококипящих фракциях.

Список литературы

1. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Кузнецов Б.Н., Барышников С.В. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. №11. С. 429–436.
2. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Скворцова Г.П. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Мат. III Всерос. конф. Барнаул, 2007. Т. 3. С. 37–41.

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ ИЗ ШЕЛКОПРЯДНИКОВ

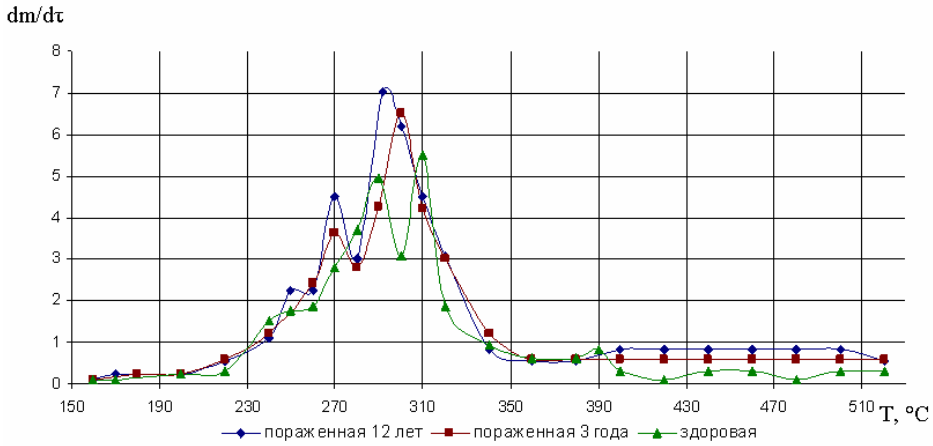
Н.С. Епифанцева, Ю.Я. Симкин

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: garant2005@bk.ru

Работами проблемной лаборатории СибГТУ было показано, что древесина здоровой лиственницы сибирской является полноценным сырьем для получения угольных материалов различного назначения [1]. Вместе с тем в Сибири существуют большие массивы хвойных лесов, пораженных лесным вредителем – сибирским шелкопрядом. Эти древостои низкого качества непригодны для деревообрабатывающей промышленности, но могут представлять собой потенциальное сырье для получения древесноугольной продукции.

Изменение химического состава и свойств древесины погибших деревьев может оказывать влияние на термические процессы, в ходе которых получают древесные и активные угли. На дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдеи был проведен термический анализ древесины лиственниц, пораженных сибирским шелкопрядом со сроками давности поражения 3 и 12 лет.

Кривые ДТГ, характеризующие изменения скорости потери массы здоровой древесины и давностью поражения 3 и 12 лет, представлены на рисунке.



Кривые скорости потери массы здоровой и пораженной древесины, давность поражения 3 и 12 лет

Из представленных на рисунке кривых следует, что пики максимальных скоростей разложения древесинного вещества, характерные для гемицеллюлоз и целлюлозы на кривых ДТГ в температурном интервале 230–350 °С сдвигаются относительно здоровой древесины в низкотемпературную область: для целлюлозы древесины давностью поражения 3 года – на 10 °С, для целлюлозы древесины давности поражения 12 лет – на 20 °С; для гемицеллюлоз – на 10 °С соответственно. Разложение гемицеллюлоз и целлюлозы погибших деревьев при более низких температурах, чем у древесины здоровой лиственницы, показывает на ослабление прочности внутренних связей древесинных компонентов этих деревьев. Кроме того, здесь может также сказаться пониженное содержание лигнина и повышенное гемицеллюлоз в древесине пораженных лиственниц, что также может приводить к подобному смещению пиков [2]. Более высокие пики скоростей разложения гемицеллюлоз и целлюлозы древесины пораженных лиственниц в сравнении со здоровой древесиной показывают, что с увеличением давности поражения лиственниц разложение компонентов древесины происходит с большими скоростями, по сравнению с древесиной здоровых деревьев.

В интервале конечных температур 390–510 °С разложение древесины различных сроков поражения проходит практически одинаково и немного отличается от здоровой древесины более высокими величинами скоростей. Приведенные результаты показывают, что с изменением срока давности поражения дерева характер термохимических реакций основных древесинных компонентов существенно меняется, что в свою очередь может влиять на процессы формирования углеродных остатков, определяя таким образом потребительские свойства и качество получаемых углей.

Список литературы

1. Петров В.С. Основы теории и технологии углей из лесосечных отходов лиственницы и других хвойных пород Сибири: Дис. … докт.техн. наук. Красноярск, 1986. 340 с.
2. Кислицын А.Н. Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы. М., 1990. 312 с.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ДИСПЕРСНОСТИ КОРЫ И МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ЕЕ БРИКЕТОВ И УГЛЕЙ

Ю.Я. Симкин, И.Н. Беседина, А.А. Орлов

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: simkinyurii51@mail.ru

Кора по своим прочностным свойствам существенно уступает древесине [1–3]. Даже незначительные механические воздействия на нее в промышленных процессах приводят к ее разрушению и появлению большого количества мелочи. Полезное свойство коры к брикетированию без применения связующих веществ дает возможность ее промышленного использования, в том числе и при производстве угольных продуктов. Полидисперсность коры, образующаяся в процессах окорки древесины, может в значительной степени определять механические свойства углеродных восстановителей и сорбентов, получаемых из брикетов коры. В таблице представлен фракционный состав коры, образующийся в процессе сухой окорки лиственницы сибирской на Селенгинском целлюлозно-картонном комбинате.

Фракционный состав отходов сухой окорки лиственницы сибирской

№ п/п	Размер частиц, мм	Содержание, % мас.
1	<1	10
2	1–5	15
3	5–10	57
4	10–20	8
5	>20	10

Фракции коры были разбиты на три группы: I (мелкая) <5 мм, II (средняя) 5–10 мм, III (крупная) 10–20 мм. Брикеты из коры были получены на прессе ГСМ-50 в одноместной пресс-форме без применения связующего материала и без нагревания при давлении прессования 100 МПа. Размеры брикетов составили 20×35×35 мм, диаметр – 37,5 мм.

По результатам механических испытаний брикетов [4, 5] их прочность на раздавливание изменялась в диапазоне 40-47 МПа, на истирание – 80–90%. Было установлено, что наибольшей прочностью как на раздавливание, так и на истирание обладают брикеты, полученные из крупных фракций коры. Это, видимо, связано с тем, что большая поверхность и количество сохранившихся связей в отдельном крупном кусочке коры, а также глубина его расположения в брикете в сравнении с более мелкими частичками способствуют увеличению сопротивления к смещению отдельных слоев брикета при раздавливании и к отрыву отдельных частичек при истирании. Кажущаяся плотность «сырых» брикетов, полученных из различных фракций коры, также различается: так плотность полученных из крупной фракции – 920–940 кг/м^3, для средней – 870–890 кг/м^3 и для мелкой – 830–845 кг/м^3.

Из брикетов коры при конечной температуре пиролиза 500 °С был получен уголь-сырец. Прочность на раздавливание полученных углей в сравнении с «сырыми брикетами» уменьшилась в 1,7–2 раза и незначительно на истирание: на 3–7%. Наибольшие значения прочности по этим показателям имели угли, полученные из брикетов фракции коры 10–20 мм: 20 МПа и 83% соответственно. Данная закономерность сохраняется и при получении активных углей. Так, при обгаре 45–50% механическая прочность активных углей на раздавливание из брикетов фракции 10–20 мм составляет 2,2 МПА, из фракции менее 5 мм – 1,5 МПа, на истирание соответственно 55 и 72%. Полученные результаты показывают, что для получения углей из брикетов коры, обладающих необходимой механической прочностью, предпочтительнее использовать при брикетировании крупные фракции коры.

Список литературы

1. Цивин М.М. Использование древесной коры. М., 1973. С. 5–24.
2. Уголев Б.Н. Древесиноведение с основами лесного товароведения. М., 1986. 368 с.
3. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). М., 1988. 511 с.
4. Родовская К.И., Рябина Л.Б., Новик Ю.Г. Технический анализ. М., 1972. 120 с.
5. Меньковская М.А., Каминский В.С., Петров Н.А. Технический анализ углей. М., Л., 1952. 159 с.
6. Сорокина Г.И. Свойства и получение углеродистого восстановителя из лесосечных отходов лиственницы сибирской: автореф. дис. … канд. техн. наук. Рига., 1985. 21 с.

СТРУКТУРА ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Е.Л. Плехова, Ю.О. Лесишина, А.Ф. Дмитрук

Донецкий национальный университет экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского, Донецк (Украина) E-mail: lamedd@mail.ru

Пористые углеродные материалы (ПУМ) на основе возобновляемых растительных отходов имеют широкую область применения. Турбостратная структура ПУМ, полученных из древесины, исследована достаточно хорошо [1]. В последнее время для получения ПУМ стали использовать разнообразное растительное сырье, в том числе опавшую листву [2]. Естественно, что структурные характеристики таких материалов практически не изучены. В работе представлены результаты исследования методами рентгенофазового анализа и малоуглового рентгеновского рассеяния структурных характеристик ПУМ из опавшей листвы.

В качестве исходного сырья использовали опавшую листву лиственных деревьев. Состав листвы (%): целлюлоза – 37, лигнин – 22, экстрактивные вещества, извлекаемые этанолом, – 23, зольность – 7, влажность – 6. ПУМ на основе листвы получали: а) карбонизацией сырья при температуре 200 °С в течение 30 минут, затем охлаждали до комнатной температуры и выдерживали 50 раз при температуре 600 °С в течение 15 мин в соответствии с [3], данные ПУМ были обозначены как C_1; б) карбонизацией сырья при тех же условиях, но предварительно обработанного $HCl_{конц}$ (C_2); в) карбонизацией сырья при температуре 380 °С в течение 3 ч (C_3), карбонизат затем активировали водяным паром при температуре 800° С в течение 1часа (C_4).

Турбостратную структуру ПУМ исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре типа ДРОН-2,0 (NiK_α, λ=0,166 нм). Для изучения структурной организации образцов C_3 и C_4 использовали метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) на дифрактометре ДРОН – 3 в $CuK\alpha$-излучении. Фрактальная

размерность рассеивающей области D_f была определена с помощью метода, описанного в [4], по наклону соответствующего линейного участка кривой рассеяния МУРР, представленной в координатах lg(I(s))–lg(s). Для оценки пространственного строения рассеивающей области ПУМ кривые малоуглового рентгеновского рассеяния анализировались в координатах Кратки $I \cdot s^2 – s$ [5].

Ренгеноструктурные параметры ПУМ представлены в таблице. Исходя из величины межслоевого расстояния d_{002}, была определена плотность упаковки кристаллитов (ρ), которую рассчитывали по формуле [1]: $\rho = 0{,}762 / d_{002}$.

Как видно из таблицы, рентгеноструктурные параметры ПУМ зависят от условий их получения. Так, величина межслоевого расстояния d_{002} в образце C_2 составляет 0,369 нм. Такое значение d_{002} соответствует литературным данным [6]: в ряду активированных углей на основе различного углеродсодержащего сырья расстояния между слоями колеблются в пределах 0,344–0,365 нм. Величина межслоевого расстояния d_{002} в образце C_1 ниже данного предела, а в образце C_4 значительно выше. Очевидно, предварительная обработка исходного сырья концентрированной соляной кислотой (C_2) либо же активирование карбонизата водяным паром (C_4) приводит к разрыхлению пачки кристаллита ПУМ. При этом происходит увеличение расстояния между слоями, уменьшается диаметр слоя и количество слоев в кристаллите. В результате снижается плотность упаковки кристаллитов. В случае с образцом C_2 такое разрыхление может быть связано с деструкцией целлюлозы под действием $HCl_{конц}$. Высокое значение параметра d_{002} в образце C_4 также может быть обусловлено присутствием в системе значительного количества кислородсодержащих функциональных групп, приводящих к смещению максимума (002) в сторону малых углов.

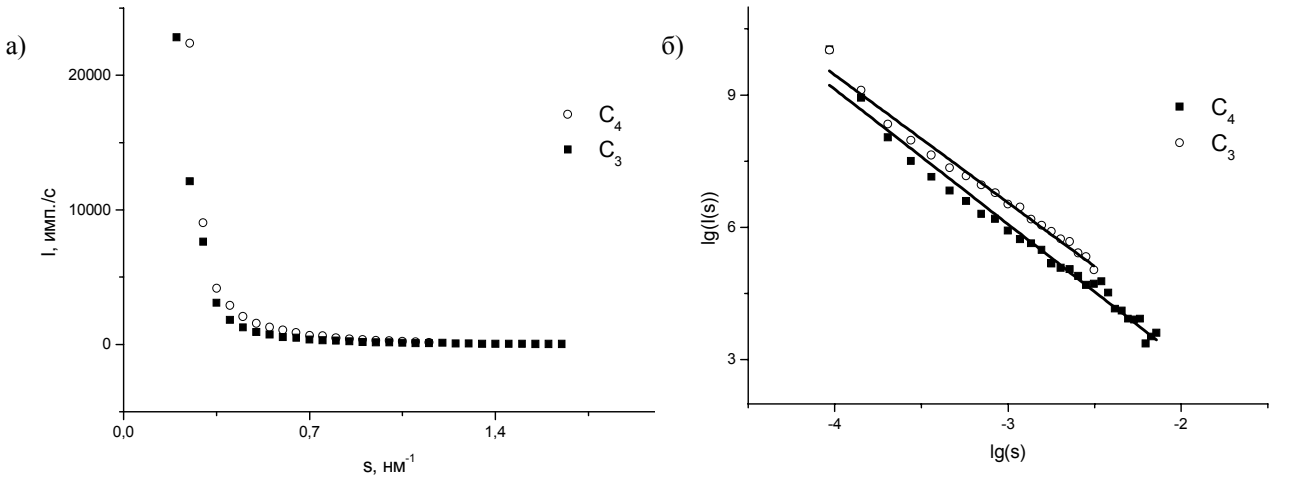
В процессе карбонизации органической массы формируемая система ПУМ является в некотором смысле случайной. Однако такая система все же характеризуется определенной иерархической структурой, для описания геометрии которой может быть использовано представление случайного фрактала [1]. Фрактальная геометрия может рассматриваться как один из эффективных способов установления некоторой специфической упорядоченности в хаотических системах, проявляющих самоподобие на разных иерархических уровнях. Наиболее распространенным методом определения фрактальной размерности является метод малоуглового рентгеновского рассеяния. На рисунке представлены: а) зависимость интенсивности рассеяния от волнового вектора для образцов C_3 и C_4 соответственно; б) данные рассеяния в координатах lg(I(s))-lg(s) для образцов C_3 и C_4 соответственно.

Из рисунка видно что образцы C_3 и C_4 характеризуются наличием одного уровня пространственного строения рассеивающей области – в координатах lg(I(s))–lg(s) для каждого из образцов выделяется один прямолинейный участок. Из наклона этих прямых была определена величина фрактальной размерности, равная 2,65 для C_3 и 2,80 для C_4, что соответствует литературным данным для древесного угля [7]. Можно утверждать, что активация водяным паром и увеличение температуры карбонизации приводит к уплотнению фрактальной структуры рассеивающей области.

Использование метода аппроксимации гауссианами экспериментального спектра малоуглового рассеяния в координатах Кратки позволило оценить характерные размеры рассеивающих областей исследуемых систем – $L=2\cdot\pi/s$. Диаметр пор в образце C_3 составил 20,2 нм, а в образце C_4 – 12,7 нм, то есть полученные ПУМ можно охарактеризовать как мезопористые.

Рентгеноструктурные параметры ПУМ (C_1, C_2, C_4)

Образец	d_{002}, нм	L_c, нм	L_a, нм	n	h/l	ρ, г/см^3
C_1	0,301	5,94	13,55	21	0,3	2,530
C_2	0,369	2,93	5,66	9	0,2	2,065
C_4	0,423	1,98	7,11	6	0,4	1,801



Зависимость интенсивности рассеяния от волнового вектора для образцов C_3 и C_4 (а). Данные рассеяния в координатах lg(I(s))–lg(s) для образцов C_3 и C_4 (б)

Таким образом, можно констатировать, что турбостратная структура ПУМ из растительного сырья характеризуется кристаллитами, параметры которых существенно зависят от условий карбонизации. Повышение температуры карбонизации и использование активирующего агента приводит к увеличению фрактальной размерности ПУМ и уменьшению диаметра пор.

Список литературы

1. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск, 1995. 513 с.
2. Дмитрук А.Ф., Лесишина Ю.О., Шендрик Т.Г., Галушко Л.Я. и др. Возможности комплексного использования палой листвы // Химия растительного сырья. 2005. №4. С. 71–78.
3. http://www.chemport.ru/datenews.php?news=100
4. Marin J.E., Hurd A.J. // J. Appl. Cryst. 1987. V. 20. P. 61.
5. Porod G. // Kolloid Z. 1952. V. 51. P. 109.
6. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л., 1984. 215 с.
7. Hopkins A., Howard G.J. // J. Polym. Sci. 1971. A9. P. 841.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК НА ТЕКСТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.М. Микова, И.П. Иванов, Н.В. Чесноков, Б.Н. Кузнецов

Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail:cnv@icct.ru

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660079 (Россия)

Производство пористых углеродных материалов (ПУМ) может рассматриваться как один из перспективных способов утилизации отходов лесозаготовки и переработки древесины [1, 2].

Важным классом ПУМ являются микропористые сорбенты, для которых характерен высокий объем микропор с размерами <0,1 нм. Наличие таких пор обеспечивает углеродному материалу способность к эффективной сорбции низкомолекулярных газов, а также придает ему молекулярно-ситовые свойства, что делает возможным его использование в газоразделительных процессах [3, 4].

Однако традиционные способы получения ПУМ с использованием паро-газовой активации малоэффективны для получения микропористых углеродных материалов. Для их приготовления может быть использована щелочная активация, способствующая развитию микропористой структуры [5].

Настоящая работа посвящена изучению влияния условий щелочной активации на формирование пористой структуры и сорбционных свойств углеродных материалов, получаемых карбонизацией смеси древесных опилок и гидроксида калия.

Экспериментальная часть. В качестве исходного сырья для получения пористых углеродных материалов использовали воздушно-сухие опилки (фракция 0,25–1,0 мм) древесины березы и осины.

Образцы ПУМ получали по следующей методике: механическую смесь опилок и гидроксида калия взятых в массовом отношении 1 : 1 – 1 : 4, нагревали в горизонтальном проточном реакторе в токе аргона со скоростью нагрева 5 ^{o}C/мин до температуры 800 °С и выдерживали при конечной температуре в течение 1 ч. Затем термообработанные образцы охлаждали до комнатной температуры, отмывали 0,5 М HCl и дистиллированной водой до нейтральной среды и высушивали в сушильном шкафу при температуре 105–110 °С до постоянного веса. Выход ПУМ составлял 5–8 вес. % в расчете на исходную древесину.

Величину удельной поверхности, общий объем пор и объем микропор рассчитывали из изотерм адсорбции азота, снятых при 77 К. Измерения проводили в диапазоне относительных давлений P/Po от 0,005 до 0,995 на приборе ASAP 2420.

Сорбционные свойства полученных ПУМ по отношению к водороду определяли при 77 К и давлении H_2 6,5 МПа, после предварительной тренировки образцов под вакуумом при температуре 300 ^{o}C в течение 2 ч. Десорбцию водорода осуществляли в неизотермическом режиме со скоростью подъема температуры 5 ^{o}C/мин до температуры 400 ^{o}C.

Результаты и обсуждение. В результате проведенных исследований было установлено, что величина удельной поверхности (Sуд.) и сорбционные свойства получаемых ПУМ определяются природой используемой древесины и отношением древесина/щелочь. Характер изменения Sуд. при вариации состава смеси древесина/КОН иллюстрируется данными, представленными в таблице. В ходе термообработки структура лигноцеллюлозных образцов претерпевает значительные изменения, которые тем заметнее, чем выше количество КОН в смеси.

Из представленных в таблице данных следует, что удельная поверхность ПУМ, полученных из древесины березы, при росте доли щелочи в смеси от 1 до 4 увеличивается наиболее заметно – с 880 до 2050 $м^2/г$, тогда как из древесины осины – с 820 до 1348 $м^2/г$. Развитие пористости в активированном углеродном материале, очевидно, происходит при сочетании реакций дегидратации и конденсации, протекающих на стадии карбонизации значительно более интенсивно, чем без активирующего агента. В отсутствие щелочи Sуд карбонизованных образцов из древесины осины не превышает 116 $м^2/г$, а из древесины березы – 378 $м^2/г$.

Наблюдаемые различия текстуры ПУМ, полученных из древесины березы и осины, возможно, связаны с различным содержанием в исходном сырье углерода (береза 50,33 вес.%, осины 45,34 вес.%) и лигнина (береза – 22,1; осина – 19,4 вес.%).

Как следует из полученных данных, изменение содержания щелочи в смеси влияет на удельную поверхность, объем и ширину пор в образцах ПУМ. Самые высокие значения объема пор для ПУМ из осины (0,70 $см^3/г$) и березы (1,05 $см^3/г$) достигнуты при использовании массового отношения древесина/КОН = 1 : 4, при этом средний размер пор не превышает 2,1–2,2 нм.

Изотермы адсорбции азота на образцах ПУМ, полученных термообработкой смесей КОН с древесиной березы и осины (рис. 1, 2) по форме и виду соответствуют изотермам I типа, что свидетельствует о развитой микропористой текстуре образующихся углеродных материалов [6].

Высокая удельная поверхность и значительная доля микропор в полученных углеродных материалах позволяют рассматривать их в качестве эффективных адсорбентов низкомолекулярных газов, в частности водорода [3]. Как показали проведенные исследования (табл.), сорбционная активность по водороду в основном коррелирует с микропористостью образцов. Из анализа полученных данных следует, что максимальную сорбционную емкость по водороду (264 $см^3/г$) имели углеродные материалы, полученные из древесины березы, доля микропор в которых составляет > 50% от общего объема пор. Увеличение ширины пор в углеродных образцах, с ростом содержания КОН в смеси приводит к снижению количества сорбированного водорода, вероятно, за счет изменения характера его адсорбции в более крупных порах [6].

Заключение. В результате проведенных исследований установлено, что при карбонизации механических смесей древесных опилок (береза, осина) и гидроксида калия образуются нанопористые углеродные материалы с высокой удельной поверхностью (≥2000 $м^2/г$) и средним размером пор 2,0–2,2 нм. Полученные ПУМ могут быть использованы в процессах адсорбции молекулярного водорода и других малых молекул, а также в качестве углеродных молекулярных сит для разделения газовых смесей.

Характеристики пористых углеродных материалов, полученных термообработкой смеси древесины березы (ДБ) и осины (ДО) с КОН при 800°С и их сорбционная емкость по H_2

N п/п	Образец	Отношение древесина/КОН	Удельная поверхность, Sуд., $м^2/г$	Суммарный объем пор, $V_{пор}$	Объем микропор, $V_{микро}$, $см^3/г$	Средняя ширина пор (D), нм	Сорбционная емкость, H_2, $см^3/г$ (вес. %)
1	ДБ	1:1	880	0,42	0,31	2,19	214 (1,91)
2	ДБ	1:2	963	0,48	0,33	2,14	248 (2,21)
3	ДБ	1:3	1338	0,69	0,40	2,08	264 (2,35)
4	ДБ	1:4	2050	1,05	0,24	2,16	242 (2,16)
5	ДО	1:1	822	0,47	0,27	2,20	192 (1,71)
6	ДО	1:2	1005	0,53	0,31	2,15	228 (2,04)
7	ДО	1:3	1100	0,51	0,34	2,16	247 (2,21)
8	ДО	1:4	1348	0,70	0,17	2,15	232 (2,07)

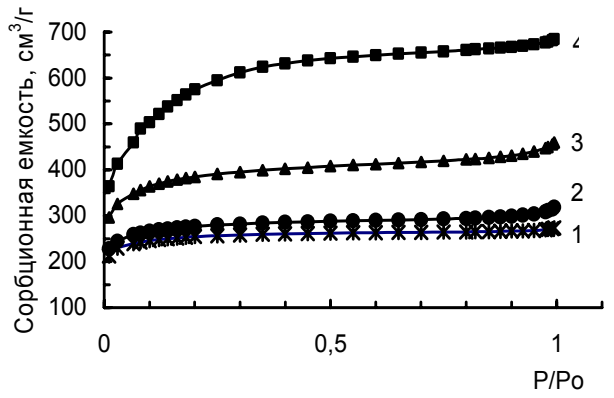


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота на образцах ПУМ, полученных термообработкой смесей ДБ/КОН различного массового соотношения: 1 – 1 : 1; 2 – 1 : 2; 3 – 1 : 3; 4 – 1 : 4

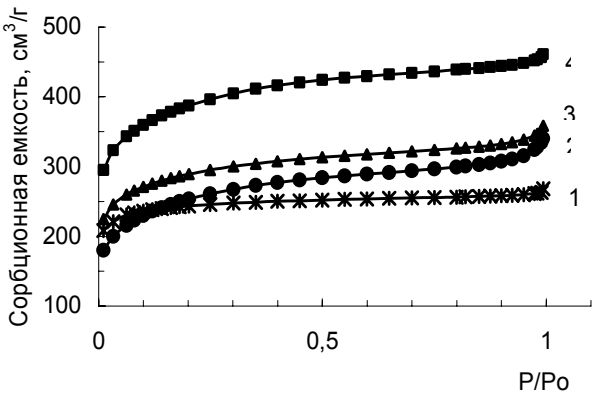


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота на образцах ПУМ, полученных термообработкой смесей ДО/КОН различного массового соотношения: 1 – 1 : 1; 2 – 1 : 2; 3 – 1 : 3; 4 – 1 : 4

Список литературы

1. Byrne C.E., Nagle D.C. // Carbon. 1997. V. 35. P. 267–273.
2. Pastor-Villegas J.P., Pastor-Valle J.F., Rodriguez J.M.M., Garcia M.G. // J. Appl. Pyrolysis. 2006. V. 76. P. 103–108.
3. Texier-Mandoki N., Dentzer J., Piquero T., Saadallah S., David P., Vix-Guterl C. // Carbon. 2002. V. 42. P. 2744–2747.
4. Плаксин Г.В., Бакланова О.В., Дроздов В.А., Дуплякин В.К. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8. С. 715.
5. Alvim Ferraz M.C.M., Cabral Monteiro J.L. // Fuel. 2000. V. 79. P. 645–650.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность. М., 1984. 306 с.

ПЕРЕРАБОТКА ОПИЛОК ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ В ПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

С.И. Цыганова, Е.Г.Каверзина, Н.В. Чесноков, Б.Н. Кузнецов

Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail:cnv@icct.ru

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660079 (Россия)

Переработка древесных отходов с получением пористых углеродных материалов (ПУМ) представляет одну из важных экологических задач в связи с большим количеством вторичного сырья, накопленного в лесном хозяйстве и деревообрабатывающей промышленности. Перспективным способом получения ПУМ является химическая активация растительного сырья [1–3]. При этом в зависимости от природы активного реагента и условий термообработки можно получить при относительно невысоких температурах ПУМ с разнообразной текстурой и свойствами. Актуальной задачей является подбор оптимальных условий получения ПУМ с требуемым комплексом свойств из конкретных видов растительного сырья. В данной работе мы фокусируем внимание на изучении процесса получения пористых углеродных материалов из модифицированной KOH, H_3PO_4 и $ZnCl_2$ древесины березы с целью оптимизации условий формирования их пористой структуры.

В качестве исходного материала использовали измельченные опилки древесины березы фракции менее 0,5 мм. Модифицирование древесины проводили путем пропитки водным раствором фосфорной кислоты, хлорида цинка или гидроксида калия. Полученную смесь сушили при температуре 102–105 °С в течение 2–3 суток до постоянного веса. Содержание KOH, H_3PO_4 и $ZnCl_2$ в древесине берёзы (ДБ-KOH, ДБ-H_3PO_4 и ДБ-$ZnCl_2$) составляло 50 мас.%.

Карбонизацию проводили на установке с горизонтальным проточным реактором в токе аргона, подаваемого со скоростью 130 $см^3$/мин. При этом скорость нагрева составляла 10 °С/мин, конечные температуры нагрева – 200, 300, 400, 500, 600, 700 и 800 °С, выдержка при конечной температуре – 30 мин. Полученный твердый продукт промывали водой в течение 1,5 ч при температуре 60 °С с получением нерастворимой в воде фракции.

Удельную поверхность образцов определяли методом тепловой десорбции азота на анализаторе СОРБТОМЕТР-М. Структуру и состав образцов исследовали на ИК-Фурье-спектрометре Vector 22 и рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 Pioneer.

На рисунке 1 представлена динамика выхода твердого продукта в процессе карбонизации исходной и модифицированной древесины.

Как видно, при карбонизации исходной древесины березы основное уменьшение массы образца (до 70 мас.%) наблюдается в области 200–400 °С. Заметное уменьшение выхода твердого продукта термообработки модифицированной щелочью древесины наблюдается в более узком интервале температур (200–300 °С). Образцы, модифицированные добавками кислотного типа – ДБ-50H_3PO_4 и ДБ-$ZnCl_2$, заметно теряют массу уже при 200 °С. При этом выход твердого продукта составляет 65–70 мас.%, а дальнейший нагрев до 800 °С приводит к постепенному его снижению до 35–40 мас.%. Таким образом, модификаторы кислотного и основного типа смещают протекание процессов деструкции древесной массы в низкотемпературную область и повышают выход углеродного продукта при температурах карбонизации выше 300 °С.

Известно, что на развитие пористой структуры химически активированных лигноцеллюлозных материалов оказывает существенное влияние стадия отмывки полученного углеродного продукта водой [1]. На рисунке 2 приведены данные по выходам нерастворимой в воде фракции твердого продукта в зависимости от температуры карбонизации образцов. Как видно, карбонизованные образцы с добавкой щелочи практически полностью растворимы в воде в отличие от образцов, карбонизованных с добавками H_3PO_4 и $ZnCl_2$.

Определение удельных поверхностей нерастворимой в воде фракции твердого продукта при различных температурах обработки (рис. 3) позволило обнаружить различный характер изменения текстурных характеристик модифицированных образцов в процессе карбонизации, а также определить оптимальные условия получения высокопористого продукта. При этом можно заметить близкий характер изменения величин удельных поверхностей

в процессе карбонизации кислотно-модифицированных образцов (ДБ-H_3PO_4 и ДБ-$ZnCl_2$) – их рост при повышении температуры до 400 °С и постепенное уменьшение при дальнейшем нагревании до 700 °С. Максимальные удельные поверхности нерастворимых в воде продуктов карбонизации составляют 1880 $м^2/г$ и 1350 $м^2/г$ соответственно для образцов ДБ-H_3PO_4 и ДБ-$ZnCl_2$, термообработанных при 400 °С.

Изменение удельной поверхности отмытых твердых продуктов, полученных при карбонизации образцов ДБ-КОН, носит следующий характер: при нагревании до 500 °С удельная поверхность образца практически не изменяется, а при дальнейшем повышении температуры наблюдается заметный её рост. При температуре 800 °С удельная поверхность отмытого продукта, полученного при карбонизации ДЩБ-КОН, составляет 1550 $м^2/г$.

Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют, что добавка к древесине фосфорной кислоты приводит к образованию полифосфатных эфиров, а добавка щелочи – к образованию калиевых солей карбоновых кислот. Рентгенофлюоресцентный анализ показал, что калийсодержащие соединения в твердых продуктах ДБ-КОН практически полностью растворимы в воде и удаляются в процессе водной обработки.

Таким образом, получены высокопористые углеродные материалы из модифицированных КОН, H_3PO_4 и $ZnCl_2$ опилок березы и определены оптимальные условия их синтеза. Показано, что развитие пористой структуры образцов, модифицированных гидроксидом калия происходит, в высокотемпературной области, а модифицированных фосфорной кислотой или хлоридом цинка – в низкотемпературной.

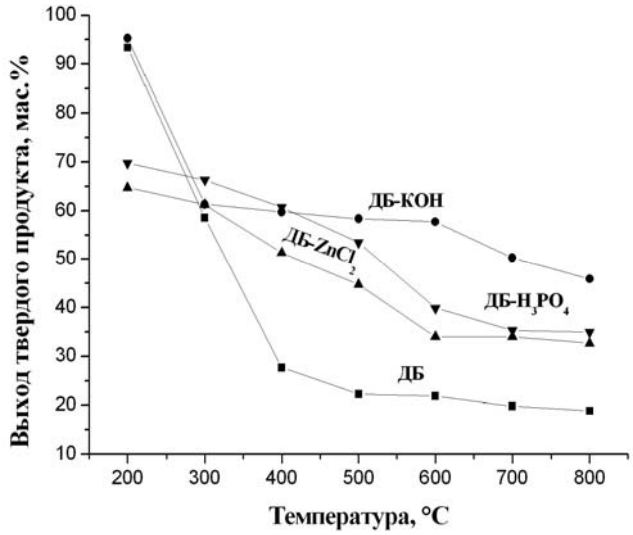


Рис. 1. Зависимость выхода твердого продукта от температуры карбонизации исходной и модифицированной КОН, H_3PO_4 и $ZnCl_2$ древесины березы

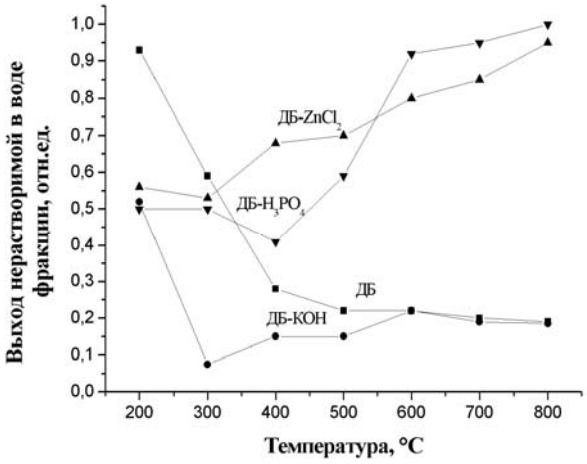


Рис. 2. Зависимость выхода нерастворимой в воде фракции твердого продукта (в относительных единицах) от температуры карбонизации исходной и модифицированной КОН, H_3PO_4 и $ZnCl_2$ древесины березы (выход твердого продукта принят равным единице)

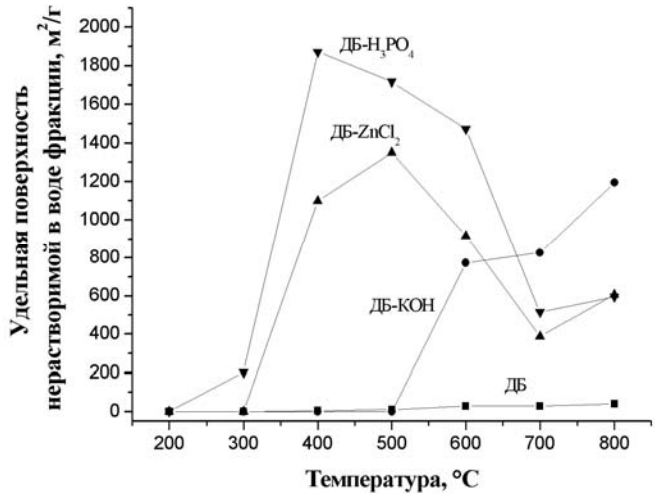


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности нерастворимой в воде фракции твердого продукта от температуры карбонизации исходной и модифицированной КОН, H_3PO_4 и $ZnCl_2$ древесины березы

Список литературы

1. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated Carbon. Elsevier Ltd., 2006. 536 p.
2. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск, 2002. 414 с.
3. Цыганова С.И., Мельников А.Н., Королькова И.В., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80, Вып. 6. С. 943–945.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК В КАЧЕСТВЕ СТРУКТУРНОГО ТЕПЛАТА ДЛЯ СИНТЕЗА CE-ZR-КАТАЛИЗАТОРОВ.

А.О. Туракулова, Н.В. Залетова, В.В. Лунин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119992 (Россия) E-mail: atur@kge.msu.ru

В последние годы возрастает интерес к использованию растительных материалов для получения пористых керамических систем. Растительные объекты в технологии синтеза выполняют функции структурного темплата. Процесс синтеза включает следующие стадии: введение прекурсора керамики в биоматериал (нативный или подвергнутый пиролизу), карбонизацию и прокаливание полученной системы на воздухе.

Разнообразие анатомического строения растительных материалов позволяет варьировать структуру и морфологию получаемой системы в зависимости от выбора природного объекта. Так, в работе [1] при синтезе систем Y_2O_3–ZrO_2 в качестве биотемплатов использованы фрагменты ротанга и сосны. Полученные оксиды воспроизводят микроструктуру биологической матрицы. Отмечается, что подобный метод синтеза позволяет получить керамические блоки, обладающие высокопористой структурой. Пористость полученного биоморфного оксида составляет 75–82 %. В литературе отмечается возможность использования в качестве биотемплатов промышленных отходов: отработанных древесных материалов, использованной бумаги, растительных отходов в сахарном производстве и т.д. При применении мелких фракций древесины (опилок) получаются порошки, состоящие из пористых частиц керамики [2]. При использовании растительного сырья (кокосовые волокна, отходы джута и льна) возможно получение биоморфных волокон оксидов [3, 4].

В настоящей работе исследованы свойства бинарного оксида $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$, приготовленного с использованием сосновых опилок (*Pinus Sylvestris*) в качестве структурного темплата. Эти системы широко используются в катализе. Они являются основными компонентами катализаторов в фильтрах, которые проводят очистку выхлопных газов автомобильных двигателей от токсичных выбросов.

При эксплуатации фильтров в реальных условиях возможны локальные перегревы, резкие колебания температуры, изменение состава выхлопных газов. Поэтому основным требованием, выдвигаемым к этим катализаторам, является высокая термическая стабильность и способность поставлять кислород решетки для проведения процессов в широком интервале температур. Термическая стабильность Ce–Zr-оксида зависит в основном от текстуры и морфологии системы, которые определяются методом приготовления образца. Известно [5], что высокую термическую стабильность показывают образцы, приготовленные с помощью темплатов. Отмечается, что наилучшими свойствами обладают системы, характеризующиеся широким распределением пор по размеру. О влиянии морфологии оксида на его термическую стабильность указывают данные, опубликованные сотрудниками фирмы Ford [6], известной разработками технологий приготовления каталитических фильтров. Сообщается, что биоморфные волокна Ce-Zr-оксида, полученные с использованием целлюлозы в качестве темплата, сохраняют высокое значение удельной поверхности после высокотемпературных обработок.

Схема синтеза биоморфного оксида представлена на рисунке 1. Соотношение массы конечного бинарного оксида к количеству опилок, использованных в синтезе, составляло 1 : 10. Для сравнения был приготовлен Ce-Zr-оксид, полученный традиционным методом соосаждения, прошедший аналогичные термические обработки [7].

Биоморфный образец – это порошок, состоящий из пористых частиц, сформированных из волокон бинарного оксида. Вероятно, сорбция солей происходит на целлюлозосодержащей компоненте древесины, которая служит каркасом древесного материала. Соосажденный образец состоит из плотных гладких кристаллитов. На рисунке 2 приведены электронные микрофотографии двух оксидов.

На рисунке 3 представлены изотермы адсорбции азота и распределение пор по размерам в образцах. Удельная поверхность оксидов составляет 72 и 54 $м^2/г$ для биоморфного оксида и его соосажденного аналога, соответственно.

Как видно из рисунка 3, в соосажденном оксиде присутствуют преимущественно микропоры. Биоморфный образец характеризуется наличием микро- и мезопор. Кроме того, из микрофотографий биоморфного образца можно заключить, что в нем присутствуют также макропоры. Этот образец показывает высокую устойчивость к высокотемпературным обработкам, его удельная поверхность – 21 $м^2$/г после прокаливания при 1000 °С (2 ч). Аналогичная обработка соосажденного оксида вызывает резкое уменьшение удельной поверхности, она составляет 2 $м^2$/г после спекания.

Исследованные образцы отличаются по составу. Элементный анализ показал присутствие в биоморфном образце ионов щелочных и щелочноземельных металлов (Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+}). Эти примеси являются минеральными компонентами древесины и включаются в структуру оксида в результате использования ее в синтезе.

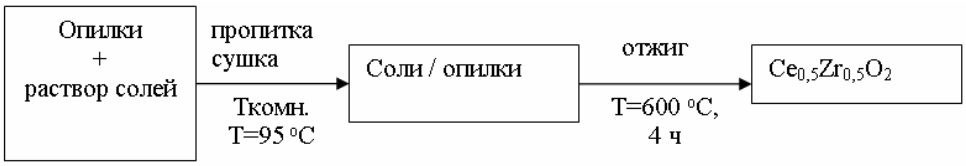
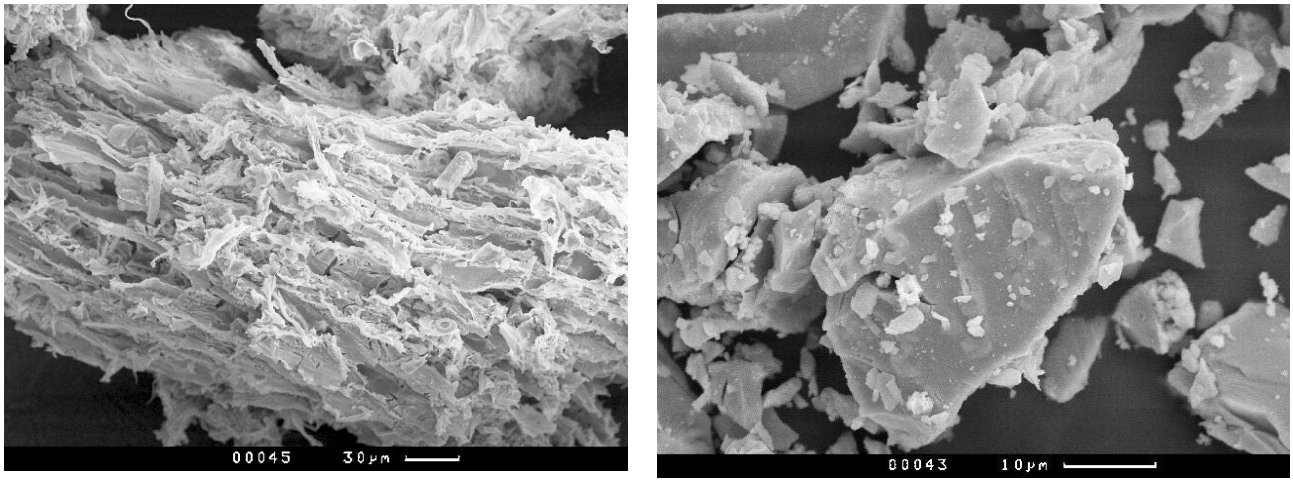


Рис. 1. Схема синтеза образца



Биоморфный Соосажденный

Рис. 2. Электронные микрофотографии Ce-Zr-оксидов

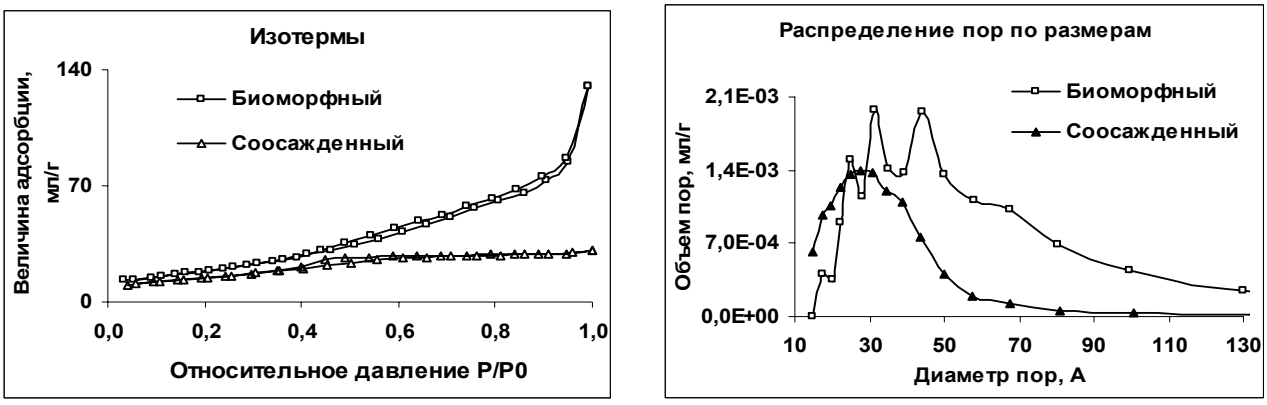


Рис. 3. Текстурные характеристики образцов $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$

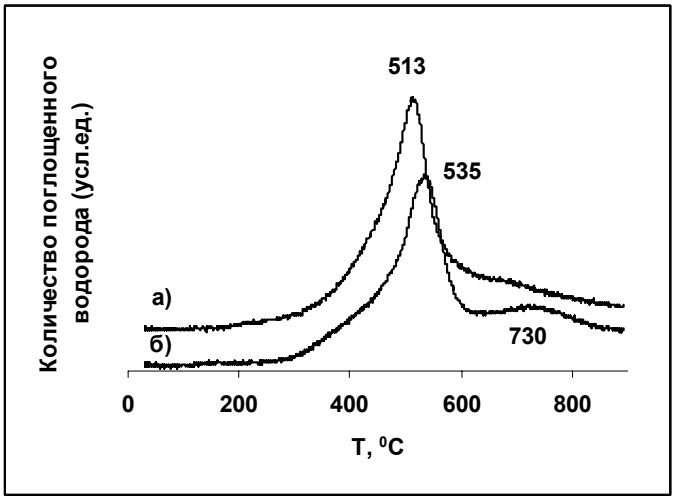


Рис. 4. ТПВ – профили для биоморфного (а) и соосажденного (б) $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ (5 об.% H_2 в He, скорость потока 23 мл/мин, скорость нагрева 50°/мин)

Оценка кислородообменных свойств катализаторов проводилась с использованием метода термопрограммированного восстановления (ТПВ) водородом. ТПВ-профили для двух образцов представлены на рисунке 4. Из рисунка 4 видно, что температура восстановления биоморфного образца на 22 °С ниже, чем у соосажденного аналога. Высокую подвижность кислорода в биоморфном образце можно связать с присутствием в нем примесных ионов. Как известно, введение модифицирующих добавок оксидов ряда металлов (Y_2O_3, La_2O_3, CaO, MgO и др) в структуру является одним из способов повышения мобильности кислорода в Ce–Zr-оксидах [8].

Таким образом, использование древесины в качестве темплата при синтезе Ce–Zr-катализаторов позволяет наряду с улучшением термических свойств образца повысить мобильность кислорода в решетке оксида. Поскольку подвижность кислорода в решетке оксида важный фактор, определяющий его каталитическую активность, следует ожидать увеличения активности в окислительных процессах.

Список литературы

1. Rambo C.R., Cao J., Sieber H. // Mater.Chem. and Physics. 2004. V. 87. C. 345–352
2. Muto A., Bhaskar T., Kaneshiro Y., Uddin A., Sakata Y., Kusano Y., Murakami K. // Green Chemistry. 2003. V. 5. P. 480–483.
3. Ulyanova T.M., Sivakova L.T. // Russ. J. Appl. Chem. 1998. V. 71. P. 1450.
4. Yermolenko I.N., Vityaz P.A., Ulyanova T.M., Fyodorova I.L. // Spechsaal. 1985. V. 118. P. 323.
5. Di Monte R, Kaspar J. // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. P. 633–648
6. Shigapov A.N., Graham G.W., McCabe R.W., Plummer H.K. // Appl. Catal. A Gen. 2001. V. 210. P. 287.
7. Бурова М.В., Туракулова А.О., Муравьева Г.П., Лунин В.В. // Вестник Московского университета. Сер. 2: Химия. 2006. Т. 47, Вып. 6. С. 374.
8. Minwei Zhao, Meiging Shen, Xuemei Wen, Jun Wang // J. Alloys Compd. 2008. V. 457. C. 578–586.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОВ ИЗ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ РАСТЕНИЙ РОДА LIMONIUM

О.Б. Дуйсебаева[1], Р.Г. Оводова[2], Г.Е. Жусупова[1], Ж.А. Абилов[1]

[1]Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы (Казахстан)
E-mai: o_duiebayeva@mail.ru

[2]Институт физиологии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар (Россия)

Род кермек (*Limonium Mill*) относится к семейству свинчатковых (*Plumbaginaceae*) и насчитывает около 300 видов, распространенных повсеместно, но большая их часть встречается в Восточном Средиземноморье. Это многолетние травы с крупными, большей частью прикорневыми листьями, реже полукустарники. Во Флоре СССР описано около 35 видов кермека, обычно он произрастает на засоленных почвах и сухих горных склонах, главным образом на юго-востоке Европейской части, Кавказе и Средней Азии [1]. Растения рода кермек широко известны и используются в народной медицине в качестве вяжущего средства, при острых желудочно-кишечных заболеваниях и заболеваниях верхних дыхательных путей, для полоскания полости рта при ангине, фарингите и других воспалительных заболеваниях, а также для остановки маточного кровотечения. Препараты кермека обладают противовоспалительным, противомикробным, вяжущим и кровоостанавливающим действием, способны повышать артериальное давление. Отвар корней – мощное противомикробное средство.

В Казахстане насчитывается 18 видов кермека, из них три вида (*L. gmelinii, L. myrianthum, L. otolepis)* являются промышленно значимыми, три других (*L. popovii, L. suffruticosum, L. leptophyllum*) произрастают с ними на одной территории и, следовательно, могут увеличить их сырьевую базу, а остальные виды встречаются редко, в единичных экземплярах, и поэтому не могут быть использованы для практического применения [2]. Все промышленные виды богаты конденсированными дубильными веществами (танинами), агликонами и гликозидами флавоноидов восстановленного и окисленного типа с преобладанием последних, а также углеводами, аминокислотами, микроэлементами, жирными кислотами и другими группами БАВ.

На основе корней растения *L. gmelinii* была получена с высоким выходом и по простой технологической схеме субстанция «лимонидин», доклинические исследования которой показали ее высокие противовоспалительные, антивирусные антиоксидантные, гепатопротекторные и другие свойства, и к настоящему времени на ее основе получен ряд лекарственных препаратов в виде мази, сиропа и настойки, зарегистрированных на территории РК и разрешенных для применения в медицине.

Для стандартизации как данного вида растений, так и всех остальных, необходимо исследование их углеводного состава, так как последние наряду с конденсированными дубильными соединениями и флавоноидами во многих растительных объектах являются их действующими веществами.

Цель нашей работы – разработка технологии выделения из некоторых видов растений рода кермек различных фракций углеводов, их количественная оценка и установление компонентного состава.

Материалы и методы. Объектом исследования были корни или надземная часть трех видов растений рода кермек (*L. gmelinii*, *L. myrianthum*, *L. popovii* – эндемик), произрастающих на территории Казахстана и заготовленных в Енбекшиказахском районе осенью 2006–2007 гг.

Процесс извлечения углеводов включал экстрагирование, фильтрацию, осаждение, центрифугирование и сушку. Экстракция проводилась при атмосферном давлении и температуре 23÷70 °С, при ее кратности от двух до четырех и продолжительности от 30 мин до шести часов. Эффективность процесса оценивалась по выходу сухих веществ (в % от массы абсолютно сухого сырья). Для хроматографического исследования использовалась методика одномерной бумажной хроматографии с применением метчиков и специальных проявителей.

ГЖХ-спектры записаны на хроматографе Hewlett-Packard 4890A (США) на капиллярной колонке RTX-1 (0,25 мм × 30м Restek), газ-носитель аргон, в программе: от 175 °С (1 мин) до 250 °С (2 мин) со скоростью 3 °/мин.

Сырье измельчали до диаметра не более 3 мм и экстрагировали его исчерпывающе этилацетатом для удаления пигментов и веществ неуглеводной природы с использованием для контроля наличия последних в экстракте специфических проявителей (ванилин, железо-аммонийные квасцы и аммиак).

5 г воздушно-сухого сырья, полученного после обработки этилацетатом, экстрагировали водой при комнатной температуре при постоянном перемешивании до отсутствия окраски водного экстракта по фенол-сернокислотному методу. При наличии в экстракте моно-, олиго- и полисахаридов появляется окраска от бледно-оранжевой до темно-вишневой (при малой и большой концентрации соответственно). Повторное извлечение проводили трижды при соотношении сырье-экстрагент 1 : 10. Экстракты фильтровали, объединяли и концентрировали до небольшого объема при 40 °С под вакуумом. Полученный экстракт обрабатывали трехкратным (по отношению к извлечению) объемом этилового спирта и оставляли на 3–4 ч. Выпавший осадок центрифугировали, последовательно промывали 96% этиловым спиртом и ацетоном, высушивали и взвешивали (фракция 1 – водорастворимые полисахариды, с условным обозначением ВРПС).

Шрот, оставшийся после выделения водорастворимых полисахаридов, использовали для следующей стадии. Экстракцию проводили водой, при этом смесь нагревали при 70 °С на водяной бане в течение часа, меняя воду трижды и контролируя окраску экстракта по фенол-сернокислотному методу. Экстракты объединяли, упаривали до 1/5 первоначального объема и затем обрабатывали по схеме, описанной выше, с получением осадка (фракция 2 – водорастворимые полисахариды, ВРПСt° соответственно).

После экстракции горячей водой сырье заливали водой, подкисленной до pH 4, нагревая смесь при 50 °С на водяной бане, периодически помешивая и контролируя pH, выдерживали в течение 3 ч при температуре 50 °С для разрушения кальциевых мостиков и облегчения экстракции пектиновых веществ. Экстракцию контролировали по фенол-сернокислотному методу (фракция 3).

Из шрота, оставшегося после выделения водорастворимых полисахаридов, выделяли пектиновые вещества. Для этого сырье заливали 0,7%-ным раствором щавелевокислого аммония, нагревали на водяной бане при температуре 68–70 °С в течение 6 ч. Экстракцию проводили дважды, объединенные экстракты концентрировали и осаждали 96% этиловым спиртом. Осадок отделяли центрифугированием, промывали, сушили и взвешивали (фракция 4 – пектиновые вещества, ПВ).

Для установления качественного моносахаридного состава выделенные полисахариды подвергали кислотному гидролизу. Кислотный гидролиз водорастворимых полисахаридов проводили 2 н раствором серной кислоты при температуре 100 °С в течение 6 ч. Пробы отбирали каждые 15 мин.

Моносахариды определяли в гидролизате с помощью стандартных образцов методом бумажной хроматографии в системе растворителей. Моносахариды проявлялись в виде красно-коричневых и фиолетовых пятен.

Идентификацию моносахаридного состава корня кермека Гмелина проводили также с помощью ГЖХ в виде ацетатов полиолов тех моносахаридов, которые содержались в гидролизате полисахаридных фракций. 5 мг полисахарида заливали 1 мл 2 М ТФУ (трифторуксусной кислоты) и нагревали 5 ч при 100 °С в запаянных ампулах. Ампулы вскрывали и растворы упаривали на роторном испарителе досуха, добавляя 3–5 раз по 1 мл метилового спирта до отсутствия запаха ТФУ. В эти же колбочки добавляли по 1 мл 1 М аммиака, 5–6 мг $NaBH_4$ и оставляли на ночь при комнатной температуре. Затем в эти колбочки добавляли 0,2 мл ледяной уксусной кислоты до слабокислой реакции и содержимое упаривали досуха, периодически добавляя метиловый спирт с последующим его упариванием. Процесс продолжали до тех пор, пока стенки не покрылись сухим белесым порошком. В эти же колбочки добавляли по 0,2 мл свежеперегнанных пиридина и уксусного ангидрида, смесь оставляли при комнатной температуре в закрытых пробками колбочках. После этого в нее добавляли 0,2 мл перегнанного толуола и упаривали на роторном испарителе, периодически добавляя метиловый спирт до отсутствия запаха пиридина и уксусного ангидрида. Ацетаты полиолов сахаров экстрагировали хлороформом (высушенном и перегнанном над хлористым калием) по 1 мл 3 раза, фильтровали хлороформные экстракты через бумажные фильтры, предварительно смоченные хлороформом, в пробирки Эпиндорфа. После испарения хлороформа пробы анализировали методом ГЖХ.

Результаты и их обсуждение. В результате проведенной работы из природного сырья было выделено три фракции полисахаридов: водорастворимые полисахариды (ВРПС), водорастворимые при нагревании полисахариды (ВРПСt°), пектиновые вещества (ПВ). Характеристики процесса и выход полисахаридных фракций представлены в таблицах 1 и 2.

Проведенный гравиметрический анализ показал преобладание в исследуемом полисахаридном комплексе водорастворимых полисахаридов.

Методом хроматографии на бумаге параллельно с достоверными образцами в гидролизатах исследуемых ВРПС идентифицировали рамнозу, арабинозу, ксилозу, маннозу, глюкозу, фруктозу и галактозу. По величине и интенсивности окраски пятен на хроматограмме, по предварительной оценке для всех видов преобладающими моносахаридными компонентами являются глюкоза и галактоза.

Моносахаридный состав полисахаридов, выделенных из корня кермека Гмелина, проанализированный методом ГЖХ, представлен в таблице 3.

Выводы.

1. В результате проведенной работы были выделены и разделены на фракции полисахариды трех видов растений рода кермек, методом бумажной хроматографии и ГЖХ (для одного вида) установлен их качественный моносахаридный состав.

2. Установлено, что преобладающими компонентами в исследуемом углеводном комплексе являются водорастворимые фракции полисахаридов, что говорит о перспективности использования данных видов в качестве источников ВРПС.

Таблица 1. Условия выделения полисахаридных фракций

Экстрагируемое вещество	Экстрагент	Гидромодуль	Температура, °С	Время, мин	Количество сливов
ВРПС	Вода очищенная	1 : 10	23	30	4
ВРПС t°	Вода очищенная	1 : 10	70	60	2
ПВ	0,7% (NH4)2C2O4	1 : 10	68–70	360	2

Таблица 2. Выход полисахаридных фракций, %

Исследуемый вид	ВРПС	ВРПС t°	ПВ
Кермек Гмелина (*L. gmelinii*), надземная часть	2,6	0,7	1,4
Кермек Попова (*L. popovii*), корни	3,6	1,1	1,3
Кермек тысячецветковый (*L. myrianthum*), корни	2,4	0,9	1,9

Таблица 3. Моносахаридный состав, % к полисахаридному комплексу корней кермека Гмелина

	UA, %	Rha	Ara	Xyl	Man	Glc	Gal
ВРПС	18,3	3,4	12,0	1,6	1,5	2,8	8,1
ВРПС t°	32,7	2,6	14,1	3,2	3,1	8,5	14,3
ПВ	71,4	3,3	11,1	1,8	0,6	0,9	6,0

ПОЛИСАХАРИДНЫЙ СОСТАВ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ CHAMERION ANGUSTIFOLIUM (L.) HOLUB.

Р.И. Валов, М.А. Ханина

Новосибирский государственный медицинский университет, ул. Красный проспект, 52, Новосибирск, 630091 (Россия) E-mail: romanvalov@rambler.ru

В течение многих лет традиционно считалось, что углеводные соединения в растительной клетке играют роль конструктивного материала или энергетического резерва и не обладают фармакологическим эффектом. Однако в последние десятилетия заметно возрос интерес к лекарственным растениям, содержащим полисахариды, так как было доказано, что данная группа веществ обладает специфическими биологическими функциями в отношении животного организма. Полисахариды выполняют роль антигенов в отношении грамотрицательных бактерий и участвуют в межклеточных взаимодействиях, дифференциации клеток [1–3]. Они обладают широким спектром биологической активности, в частности, оказывают обволакивающее, ранозаживляющее, противоязвенное и противораковое действие. Полисахариды влияют на опухолевый рост опосредованно через целый комплекс защитных реакций организма, так под их влиянием нормализуются обменные процессы, нарушенные введением алкилирующих противоопухолевых препаратов, улучшается общее состояние онкологических больных [4].

Экспериментально доказано, что различные фракции полисахаридов (водорастворимые полисахариды, пектиновые вещества, гемицеллюлоза В) угнетают рост саркомы и усиливают фагоцитарную активность лейкоцитов. Совместное применение полисахаридов с цитостатическими препаратами усиливает их эффективность [4].

Поэтому поиск источников данной группы биологически активных веществ является востребованным научной и практической медициной. В этом плане представляет интерес *Chamerion angustifolium* (L.) Holub (хамерион узколистный, семейство Onagraceae – кипрейные.

Пухальская и соавт. изучали биологическую активность препаратов, полученных из цветков *C. angustifolium* и разработали два экспериментальных препарата: ханерол – полифенольное соединение и канерозан – полисахаридный комплекс. При внутрибрюшинном введении ханерола и канерозана животным с карциномой Льюиса, раком желудка и шейки матки имело место выраженное ингибирование роста новообразований.

Ранее нами при микроскопическом анализе надземной части C. angustifolium были выявлены клетки идиобласты, содержащие слизь и рафиды. Данные клетки характеризуются большими размерами и они обнаружены во всех частях растения (соцветие, листья, стебли) [8].

Общий фитохимический анализ надземной части *C. angustifolium*, проведенный нами ранее подтвердил присутствие полисахаридов [8].

Цель нашей работы – исследование полисахаридов в надземной части *C. angustifolium*.

Для достижения поставленной цели перед нами стоял ряд задач: сбор сырья из различных точек ареала, по фазам развития растения; проведение анализа качественного состава и количественного содержания полисахаридов надземной части *C. angustifolium.*

Объектами исследования были образцы надземной части *C. angustifolium*, собранные в фазе цветения из различных мест произрастания: Новосибирская область (НСО), респ. Бурятия м. Тонкий, Ярославская область; и по фазам развития в НСО в 2005–2008 гг.

Методы исследования: для качественного обнаружения полисахаридов извлечение из надземной части *C.angustifolium* получали фармакопейным методом [5]. С полученным извлечением проводили следующие реакции:

1. Реакция с реактивом Молиша: к 1 капле извлечения прибавляют 1 мл 20% раствора тимола в 95% этиловом спирте. По стенке пробирки приливают 1 мл концентрированной серной кислоты. При наличии полисахаридов на границе раздела появляется малиновое кольцо.

2. К 5 мл извлечения прибавляют 15 мл 95% спирта этилового при комнатной температуре. При наличии полисахаридов выпадает осадок [6].

Количественное содержание полисахаридов определяли по методике [7].

Результаты. Определение содержания полисахаридов по фракциям в надземной части C.angustifolium в зависимости от фазы вегетации растения показало, что в фазу вегетации содержание всех фракций полисахаридов минимально, так как растение находится на раннем этапе развития, по мере развития растения содержание полисахаридов возрастает к фазе бутонизации и достигает своего максимума в фазу цветения, а в фазу плодоношения содержание полисахаридов снижается (табл. 1).

Исследование зависимости содержания полисахаридов от типа органа растения показало, что в надземной части *C. angustifolium* установили, что водорастворимые полисахариды и гемицеллюлозы В преобладают в листьях, пектиновые вещества – в стеблях (табл. 2).

При определении влияния географического фактора на содержание полисахаридов нами выявлено, что водорастворимые полисахариды и гемицеллюлоза В накапливаются в равной степени во всех трех исследуемых образцах, а пектиновые вещества преобладают в образце, собранном в НСО (табл. 3).

Таблица 1. Содержание полисахаридов в надземной части *C. angustifolium* в зависимости от фазы вегетации (в % в пересчете на абсолютно сухое сырье)

Фракция полисахаридов	Фаза вегетации растения			
	вегетация	бутонизация	цветение	плодоношение
Водорастворимые вещества	4,46±0,54	4,78±0,82	7,36±0,34	2,91±0,54
Пектиновые вещества	12,32±0,31	13,74±0,23	21,31±0,46	10,15±0,68
Гемицеллюлозы В	10,62±0,42	11,38±0,15	23,41±0,53	12,82±0,73

Таблица 2. Содержание полисахаридов во всей надземной части *C. angustifolium* и по органам (в % в пересчете на абсолютно сухое сырье)

Фракция полисахаридов	Орган			
	надземная часть	лист	стебель	соцветие
Водорастворимые вещества	7,96±0,54	11,00±0,85	7,66±0,37	7,1±0,55
Пектиновые вещества	22,20±0,32	19,44±0,23	34,22±0,43	27,2±0,68
Гемицеллюлоза В	25,52±0,47	22,5±0,15	17,80±0,58	19,34±0,74

Таблица 3. Содержание полисахаридов в надз.части *C. angustifolium* в зависимости от места произрастания (в % в пересчете на абсолютно сухое сырье)

Фракция полисахаридов	Номер образца		
	НСО	Респ. Бурятия	Ярославская обл.
Водорастворимые вещества	7,40±0,53	8,50±0,97	7,54±0,46
Пектиновые вещества	22,43±0,87	25,38±0,78	24,71±0,48
Гемицеллюлоза В	24,92±0,43	22,7±0,65	19,35±0,84

Выводы

1. Установлено, что максимальное содержание полисахаридов накапливается в фазу цветения.

2. Показано, что содержание полисахаридов в зависимости от места произрастания существенно не изменяется.

3. Установлено, что все типы органов C.angustifolium накапливают полисахариды.

4. Надземная часть C.angustifolium представляет интерес как источник полисахаридов.

Список литературы

1. Hakamori S. // Ann. Rev. Biochem. 1981. V. 50. P. 733–764.
2. Frenderson B.A., Tddy E.M., Hakamori S. // BioEssays. 1990. V. 12. P. 173–179.
3. Hakamori S. // Caser Res. 1985. V. 45. P. 2045–2341.
4. Балицкий К.П., Воронцова А.Л. Растения и рак. Киев, 1982. 376 с.
5. Государственная фармакопея СССР. 11-е изд. М., 1987. Т. 1–2.
6. Гринкевич Н.И., Софронич Л.Н. Химический анализ лекарственных растений. М., 1983. 176 с.
7. Смирнова М.А., Гусейнова А.Я., Шабанов А.Г. Стандартизация травы фиалки полевой (*Viola arvensis L.*) по содержанию полисахаридов // Фитофарм 2006: Матер. X междунар. съезда. СПб., 2006. 574 с.
8. Валов Р.И. Некоторые результаты фармакогностического исследования *Chamerion angustifolium (L.) Holub*, произрастающего на территории Сибири // Экология России и сопредельных территорий. Экологический катализ: Матер. XI междунар. экол. студ. конф. Новосибирск, 2006. С. 135.

ПОЛУЧЕНИЕ КСИЛОЗЫ ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Б.Ш. Кедельбаев, Г.С. Рысбаева, Д.Р. Тортбаева, У.К. Аханов

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, Шымкент (Казахстан)
E-mail: kedelbaev@yandex.ru

Быстрое истощение природных ресурсов заставляет ученых постоянно вести поиск новых видов растительного сырья как источников горючего, масел, изоляционных материалов, бумаги, целлюлозы, текстильных изделий, лекарственных соединений. С этой точки зрения стебли хлопчатника – гуза-пая – считаются перспективными и обладающими неограниченными возможностями.

После уборки урожая хлопка на 1 га остается в среднем 100–110 тыс. стеблей хлопчатника высотой 100–150 см и толщиной у корневой шейки 1–1,5, а иногда до 2–3 см. На гуза-паю хлопчатника приходится около половины органического вещества, создаваемого растением в процессе фотосинтеза. Ежегодно в Южно-Казахстанской области воспроизводится примерно 1,5 миллиона тонн гуза-паи. По настоящее время эти многотоннажные отходы хлопководства не вовлекаются в сферу производства. Стебли хлопчатника в небольшом количестве используются в качестве топлива и как подстилка для скота, а большую часть их запахивают или сжигают. Между тем в стеблях хлопчатника содержится 40% целлюлозы и 17–18% пентозанов, в основном представленных ксиланом.

Помимо пентозанов и клетчатки, в состав стеблей входят лигнин (20%), протеин (3%), аминокислоты (1,2%), моносахариды (1,5%), декстрины (1,0%), крахмал (0,5%), зола (3,0%).

Комплексные исследования этого сырья показали, что оно может служить на гидролизных заводах для получения биоэтанола, фурфурола, ксилита, ксилитана и белково-кормовых дрожжей, на целлюлозно-бумажных комбинатах – для получения бумаги, картона и целлюлозы и на мебельных фабриках – для изготовления древесно-стружечных и древесно-волокнистых плит.

Промышленное производство пищевого кристаллического ксилита из непищевого растительного сырья впервые организовано в СНГ и применен этот продукт для питания больных сахарным диабетом [1]. В дальнем зарубежье ксилит применяется в основном в пищевой промышленности. Так, в США разрешено употребление ксилита для специального диетического питания, а также он применяется при приготовлении джемов, конфитюров и мармеладов. Пищевая промышленность СНГ выпускает большой ассортимент кондитерских изделий с применением ксилита – шоколад, зефир, пастилу, мармелад, печенье, консервы, варенье, фруктовые воды. Ксилит рекомендуется применять как заменитель сахара для людей, страдающих ожирением. Он также довольно широко используется для медицинских целей. Являясь физиологически активным продуктом, ксилит применяется в качестве желчегонного, послабляющего препарата и улучшающего функцию печени.

Ксилит стимулирует выделение пузырной и печеночной желчи, выделение панкреотических ферментов способствует лучшей перистальтике кишечника. Он обладает также гликогинезирующим действием на функцию печени, широко применяется при диагностике заболеваний желчевыводящих путей и кишечника, антикариесным действием, дает освежающий эффект.

На сегодняшний день масштабы производства ксилита далеко не удовлетворяют возросшие потребности, в связи с этим в настоящее время исследователями изучаются различные возможности их производства из ксилозы пищевого и непищевого сырья с использованием и микробиологических методов.

Сырьевой базой производства ксилозы являются отходы лесопиления и деревообработки (опилки, горбыли, рейки, обрезки и т.п.), растительные отходы сельского хозяйства (кукурузная кочерыжка, подсолнечная лузга, хлопковая шелуха, солома и т.п.) [1].

Все эти вещества, значительно отличающиеся одно от другого по внешнему виду и физическим свойствам, близки по химическому составу, а именно построены в основном из полисахаридов и лигнина.

Другие компоненты (крахмал, камеди, смолы, зольные вещества) содержатся в растительной ткани в малых количествах и, за исключением зольных веществ, не оказывают влияния на переработку растительных отходов.

Для гидролизной промышленности основное значение имеет содержание в сырье полисахаридов.

Полисахариды – сложные углеводы – значительно отличаются по своим свойствам от широко известных сахаров – глюкозы, ксилозы, фруктозы, галактозы (молочный сахар).

При нормальных условиях они практически не растворяются в воде и не могут использоваться для получения спирта, дрожжей. Гидролиз растительного сырья как раз и является таким процессом, в результате которого полисахариды распадаются с присоединением воды и образуются простые сахара – моносахариды, в частности пентозаны.

С целью изучения возможности расширения ассортимента растительного сырья и влияния почвенно-климатических условий нами исследован процесс гидролиза полисахаридов кукурузных кочерыжек (ВИР-156, Каз-126), гуза-паи (Ф-108, С-1727, 108 Ф), виноградной лозы (Дамский пальчик, Победа, Розовый тайфен), дармины и мака (*Artemisia cina Berg* и *Papaver somniferum L.*), которые широко распространены и имеются значительные ежегодно возобновляемые их ресурсы в Центральной Азии [2]. Следует отметить, что дармина и мак широко используются в химико-формацевтической промышленности для получения лекарственных препаратов. При этом в отходах их переработки присутствует значительное количество полисахаридов.

Измельченное растительное сырье для удаления нежелательных примесей обрабатывали 10%-ным H_2SO_4 раствором в течение 2 ч при соотношении исходное сырье: растворитель, равном 1 : 10. Неполный гидролиз проводили 2%-ным раствором H_2SO_4 при температуре 110 °С в течение 3 ч. В случае использования в качестве растительного сырья отходов дармины и мака гидролиз проводили сначала 2%-ным раствором HCl в течение 3 ч, а затем 80%-ным H_2SO_4 в течение 2 ч. В полученных гидролизатах редуцирующие вещества при использовании кукурузных кочерыжек, гуза-паи и виноградной лозы определяли методом Бертрана, а в случаях применения отходов дармины и мака – методом Макэна-Шоорля [3]. Индивидуальные моносахариды в гидролизатах анализировали бумажной хроматографией с использованием бумаги Filtrak FN-3, 11 и 14 в системах растворителей бутанол – уксусная кислота – вода (4 : 1 : 5). Вещества обнаруживали опрыскиванием сначала первым проявителем K_2SO_4, затем смесью бензидина, ацетона и соляной кислоты в соотношении 10 : 2 : 1.

Содержание моносахаридов в ксилозном гидролизате приведено в таблице.

Результаты анализа показали, что кукурузные кочерыжки, гуза-пая и виноградная лоза содержат достаточное для переработки количество ксилозы. Данные свидетельствуют о пригодности выбранных видов растительного сырья для получения моносахаридов.

Содержание моносахаридов в ксилозном гидролизате

Сырье	Выход РВ в % от сухого сырья	Содержание в гидролизате, г на 100 г				
		Ксилоза	Арабиноза	Галактоза	Глюкоза	Манноза
Кукурузные кочерыжки	38,0	73,0	6,0	3,1	6,8	–
Гуза-пая	20,1	57,8	7,2	3,3	5,2	–
Виноградная лоза	29,4	57,0	8,1	3,7	6,5	–
Дармина	58,7	12,7	2,2	2,0	32,7	2,5
Мак	36,3	6,7	5,5	3,2	25,2	1,0

Список литературы

1. Надиров Н.К., Слуцкин Р.Л. Каталитическое гидрирование и гидрогенолиз углеводов. М., 1976. 192 с.
2. Кедельбаев Б.Ш., Аширов А.М., Керимбаева К.З. Ксилит из растительного сырья // Химия природных соединений. 1997. №3. С. 458.
3. Кедельбаев Б.Ш., Шертаева Н.Т., Уразбаева К.А. Разработка метода синтеза катализаторов для получения промышленно важных продуктов // Поиск. 2002. №1. С. 8–10.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛЮКОЗНЫХ СИРОПОВ ИЗ ОПИЛОК ОСИНЫ И СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ

В.Г. Данилов, О.В. Яценкова, Е.Ф. Ибрагимова, Б.Н. Кузнецов

Институт химии и химической технологии СО РАН, К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: bnk@icct.ru

Глюкозные сиропы широко используются в пищевой, фармацевтической и биотехнологической промышленности [1]. Традиционно глюкозу получают путем гидролиза крахмалсодержащего сырья (картофель, кукуруза, пшеница, сорго, ячмень, рис и т.д.) [2]. В литературе имеются сведения о принципиальной возможности получения глюкозных сиропов из отходов переработки плодов и овощей, зернового сырья, шелухи зерна, соломы, отходов деревообработки (стружки, опилки и т.п.), отходов производства хлопка [3].

Глюкозные сиропы, получаемые кислотным гидролизом лигноцеллюлозного сырья, загрязнены продуктами деструкции лигнина, что требует применения многостадийных методов их очистки. Предварительное удаление лигнина из лигноцеллюлозного сырья позволяет решить эту проблему.

В данной работе описан способ получения глюкозных сиропов из опилок осины и соломы пшеницы, включающий стадию окислительной делигнификации лигноцеллюлозного сырья разбавленным водным раствором уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии сернокислотного катализатора [4].

В качестве исходного сырья использовали опилки (фракция < 2 мм) древесины осины обыкновенной *(Populus tremula L.)* и измельченную в дисковой мельнице солому пшеницы с размером частиц 0,1–1,6 мм. Содержание основных компонентов в исследуемой древесине осины (% мас.): целлюлоза 46,1–52,0; лигнин 17,4–19,0; гемицеллюлозы и уроновые кислоты 22,0; экстрактивные вещества 2,5–7,6. Содержание основных компонентов в соломе (% мас.): целлюлоза 48,7; лигнин 21,4; гемицеллюлозы 23,2; экстрактивные вещества 2,6; зола 4,1.

Схема получения глюкозного сиропа из опилок осины и соломы пшеницы приведена на рисунке 1.

Первая стадия включала удаление лигнина из опилок и соломы с использованием разработанного авторами [4] экологически безопасного способа делигнификации смесью уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии сернокислотного катализатора.

Делигнификацию осуществляли в реакторах из нержавеющей стали объемом 0,2 л. Температурный режим процесса в реакторах обеспечивался электрошкафом с точностью ±2 °С. Полученный целлюлозный продукт промывали дистиллированной водой до нейтральной среды, отфильтровывали, высушивали и анализировали на содержание целлюлозы и лигнина по стандартным методикам.

Далее целлюлозный продукт подвергали гидролизу 60–80% серной кислотой при комнатной температуре, гидромодулях 3–5, продолжительностью 1–2 ч. Затем гидролизат разбавляли водой и проводили инверсию при температуре 90–100 °С в течение 1–2 ч. После этого раствор нейтрализовали известковым молоком, выпавший осадок отфильтровывали. Осветление раствора проводили активированным углем с последующим отделением его фильтрованием. Упаренный глюкозный сироп анализировали на содержание глюкозы эбулиостатическим методом. Содержание гексоз и пентоз определялось с *о*-толуидиновым реагентом на фотокалориметре при длинах волн 355, 460, 630 нм.

С целью подбора оптимальных условий получения глюкозного сиропа, обеспечивающих его максимальный выход и высокое качество, было изучено влияние на указанные показатели технологических параметров стадий делигнификации, гидролиза и инверсии.

Рис. 1. Схема получения глюкозного сиропа из опилок осины и соломы пшеницы

Как следует из результатов, представленных в таблице 1, при делигнификации опилок осины высокий выход целлюлозы (79,3% мас. от а.с.д.) с содержанием остаточного лигнина 0,8 % мас. достигнут при температуре 130 °С, продолжительности делигнификации 3 ч. Такая целлюлоза практически не содержит лигнин и получаемые из нее глюкозные сиропы в дальнейшем могут быть переработаны в глюкозу более высокого качества, например для медицинских целей.

Гидролиз полученного целлюлозного продукта осуществляли серной кислотой (60–80% мас.) при комнатной температуре, гидромодулях 3–5, продолжительности 1–2 ч. Инверсию гидролизата проводили при температурах 90–100 °С, гидромодулях 30–40, в течение 1–2 ч.

Результаты исследования процессов гидролиза целлюлозы, полученной при оптимальных условиях делигнификации опилок осины, а также инверсии гидролизата представлены в таблице 2.

Таблица 1. Влияние условий делигнификации опилок осины на выход и состав целлюлозного продукта

Температура, °С	ГМ	Продолжительность, ч	Выход целлюлозного продукта*	Содержание в продукте, %**	
				целлюлозы	лигнина
120	10	2	63,4	64,7	6,1
		3	50,3	74,6	4,4
130	10	2	51,5	75,6	1,2
		3	48,8	79,3	0,8
140	10	2	50,8	78,8	1,6
		3	46,4	78,1	1,7

ГМ – гидромодуль; * – % от массы а.с. древесины, ** – % от массы а.с. целлюлозного продукта.
Состав реакционной смеси для каталитической делигнификации: CH_3COOH 25,8% мас. + H_2O_2 4,2% мас. + H_2SO_4 2% мас.

Таблица 2. Влияние условий процессов гидролиза целлюлозного продукта из осины и последующей инверсии на выход глюкозы

Концентрация H_2SO_4, %	Условия гидролиза и инверсии						Выход глюкозы, %**
	гидролиз			инверсия			
	ГМ*	Т °С	τ, ч	ГМ*	Т °С	τ, ч	
80	5	20	1	30	100	2	97,3
70	3	20	2	40	90	2	97,9
60	5	20	2	40	90	1	98,5
80	3	20	2	40	90	1	80,6
70	5	20	1	30	100	1	93,7
60	3	20	1	30	100	2	85,2

ГМ* – гидромодуль; ** – от массы абсолютно сухой целлюлозы.

Чтобы повысить полноту извлечения глюкозы из соломы пшеницы при кислотном гидролизе, исходную солому измельчали в дисковой мельнице для разрушения кристаллической структуры и увеличения удельной поверхности частиц сырья [5]. Затем измельченное сырье подвергали делигнификации (табл. 3). При этом получены целлюлозные продукты с близким выходом (от 48,7 до 51,2 % мас.). Содержание целлюлозы в них варьируется от 77,6 до 87,0% мас. и лигнина – от 7,0 до 7,9% мас.

Гидролиз полученных целлюлозных продуктов осуществляли серной кислотой (80% мас.) при комнатной температуре, гидромодулях 3–5, продолжительности 2 ч. Инверсию гидролизата проводили при температурах 90–100 ºС, гидромодулях 80–100, в течение 1–2 ч.

Результаты исследования процессов гидролиза целлюлозных продуктов, полученных при делигнификации соломы пшеницы, а также инверсии гидролизатов представлены в таблице 4.

Таблица 3. Влияние условий делигнификации соломы пшеницы на выход и состав целлюлозного продукта

Условия делигнификации						Выход целлюлозного продукта,%*	Содержание в продукте, %**	
Состав смеси, % мас.			T,ºC	ГМ	τ, ч		целлюлоза	лигнин
CH_3COOH	H_2O_2	H_2SO_4						
20	5	2	110	5	3	48,1	83,3	6,2
25,8	4,2	2	115	5	2,5	49,1	79,3	7,0
30	2	2	120	5	2	51,2	77,6	7,9

ГМ – гидромодуль; * – от массы а.с.соломы; ** – от массы а.с.целлюлозного продукта.

Таблица 4. Влияние условий гидролиза целлюлозных продуктов из соломы пшеницы и последующей инверсии на выход глюкозы

Концентрация H_2SO_4, %	Условия гидролиза и инверсии						Выход глюкозы, %**
	гидролиз			инверсия			
	ГМ*	T°C	τ, ч	ГМ*	T°C	τ, ч	
80	5	20	2	100	90	1	82,1
	3	20	2	90	100	2	91,6
	3	20	2	80	100	2	84,6

ГМ* – гидромодуль; ** –от массы абсолютно сухой целлюлозы.

Полученные глюкозные сиропы не содержат пентоз и не требуют дополнительной очистки. Это свидетельствует о полном распаде полимера целлюлозы при гидролизе и инверсии на D-глюкозу. Выход глюкозы составляет 80,6–98,5% от массы целлюлозы, полученной из опилок осины и 82,1–91,6% от массы целлюлозы, полученной из соломы пшеницы.

Полученные глюкозные сиропы, при необходимости, можно концентрировать вакуумным испарением, а также использовать для последующего получения кристаллической глюкозы.

Список литературы

1. Петрушевский В.В., Бондарь Е.Г., Винокурова Е.В. Производство сахаристых веществ. Киев, 1989. 168 с.
2. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. М., 1989. 496 с.
3. Яровенко В.Л., Маринченко В.А., Смирнов В.А. Технология спирта. М., 2002.
4. Патент № 2203995 (РФ). Способ получения микрокристаллической целлюлозы / В.Г. Данилов, О.В. Яценкова, С.А. Кузнецова, Б.Н. Кузнецов // БИ. №13. 10.05.2003.
5. Патент №2346055 (РФ). Способ получения глюкозы из целлюлозосодержащих отходов / В.Г. Данилов, О.В. Яценкова, Е.Ф. Ибрагимова, Б.Н. Кузнецов // БИ. №4. 10.02.2009.

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ ГИДРОЛИЗ НЕДРЕВЕСНОГО ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Е.А. Бурцева, А.А. Гора, В.В. Будаева

Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 639322 (Россия) E-mail: ipcet@mail.ru, budaeva@ipcet.ru

Потенциальным сырьем для производства биотоплива могут служить продукты естественной вегетации, отходы сельского хозяйства и урожай специально выращиваемых, так называемых «энергетических» растений [1].

Цель работы – исследование ферментативного и химического гидролиза шелухи овса и обогащенных целлюлозой продуктов ее химической переработки.

Плодовые оболочки (шелуха, лузга) овса, составляющие 28% от массы зерна, при низкой удельной плотности 0,2 т/м^3 и отсутствии схемы их утилизации, являются реальной угрозой ежемесячных штрафов для зерноперерабатывающих заводов со средней производительностью 1400 т овса в месяц. В то же время в связи с высоким содержанием целлюлозы (до 35%) шелуху овса можно рассматривать как концентрированный вид недревесных целлюлозосодержащих отходов.

Такие виды отходов могут быть активно использованы в качестве сырья в двухстадийном способе получения этанола, включающем ферментативный или химический гидролиз целлюлозы до редуцирующих веществ и дальнейшее сбраживание гидролизата до этанола.

Беленая целлюлоза из шелухи овса получена последовательно щелочной делигнификацией (4% NaOH, модуль 1 : 20, температура 98 ºС, продолжительность 4 ч) и отбелкой (1 % NaOH, модуль 1 : 20, температура 50 ºС, добавление 36% H_2O_2 в соотношении сырье : отбеливающий агент = 1,0 : 3,6). Затем целлюлозу измельчили на мельнице типа «кофемолки». Характеристика и фракционный состав приведены в таблицах 1 и 2.

Ферментацию проводили в емкости вместимостью 10 л при 50 ºС в течение 72 ч при постоянном вертикальном перемешивании. В емкость поместили 200 г беленой целлюлозы, 6 л ацетатного буфера и 5 г ферментного комплекса «ЦеллоЛюкс-А» [2]. Через определенные промежутки времени отбирали пробу объемом 50 мл и в фильтрате определяли массовую концентрацию редуцирующих веществ по Бертрану до и после инверсии [3]. Полученные результаты в виде зависимости массовой концентрации редуцирующих веществ от времени ферментации представлены на рисунке 1.

Поскольку относительная погрешность определения редуцирующих веществ не превышает 0,3 г/дм^3, очевидно, что кривые зависимостей до и после инверсии достоверно близки в течение первых 35 ч. Затем значения массовой концентрации редуцирующих веществ до и после инверсии достоверно различаются, и по окончании ферментации разница составляет 1,7 г/дм^3, или 8,5%. Этот факт свидетельствует о преимущественном образовании растворимых олигосахаридов в сравнении с мономерами сахаров и о глубоком проникновении ферментного комплекса в структуру целлюлозы.

В результате был получен гидролизат с массовой концентрацией редуцирующих веществ 20 г/дм^3, что соответствует выходу редуцирующих веществ 116 г, или 58%.

Лигноцеллюлозный материал из шелухи овса (после HNO_3) получен обработкой 3%-ной азотной кислотой (модуль 1 : 15, 95–98 ºС, 6 ч). Волокнистый продукт из шелухи овса (после HNO_3) получен последовательно щелочной делигнификацией (4% NaOH, модуль 1 : 15, температура 98 ºС, продолжительность 4 ч) и обработкой 3%-ной азотной кислотой (модуль 1 : 15, 95–98 ºС, 6 ч).

Сравнительную ферментацию исходной шелухи овса и обогащенных целлюлозой продуктов из шелухи овса проводили в колбах емкостью 500 мл на перемешивающей платформе марки ПЭ-6410М с частотой колебания 100 мин$^{-1}$при температуре 50 ºС в течение 72 ч. В каждую колбу поместили по 5 г исследуемого сырья, 150 см^3 ацетатного буфера (pH = 4,7), в котором растворено 0,083 г ферментного комплекса «ЦеллоЛюкс-А». Через определенные промежутки времени отбирали пробу объемом 2 мл и в фильтрате определяли концентрацию глюкозы спектрофотометрическим методом с использованием 3,5-динитросалициловой кислоты. По окончании ферментации проводили фильтрование и определяли убыль массы сырья гравиметрическим методом и концентрацию редуцирующих веществ в фильтрате гидролизата.

Полученные результаты в виде зависимости концентрации глюкозы от времени ферментации для первых 33 ч процесса представлены на рисунке 2.

Таблица 1. Характеристика беленой целлюлозы из шелухи овса

Влажность, %	5,30
Зольность, %	1,20
Остаточный лигнин, %	4,98

Таблица 2. Фракционный состав

Фракция, мм	Массовая доля фракции, %
Менее 0,63	22,0
0,63 – 1,00	25,0
1,00 – 2,00	42,5
2,00 – 2,50	7,5
Более 2,50	3,0

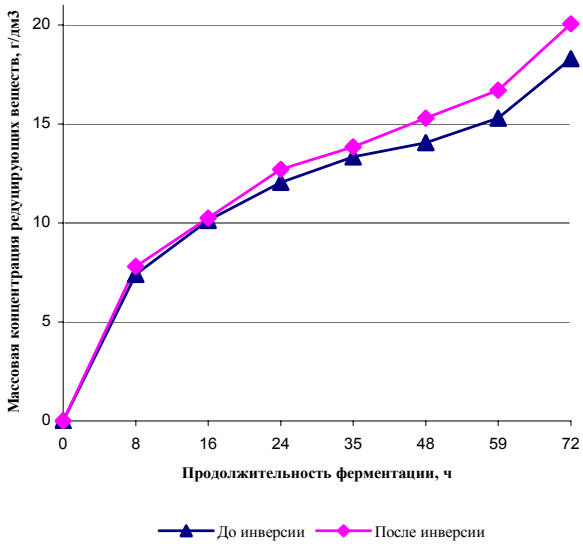


Рис. 1. Зависимость массовой концентрации редуцирующих веществ от времени ферментации измельченной беленой целлюлозы

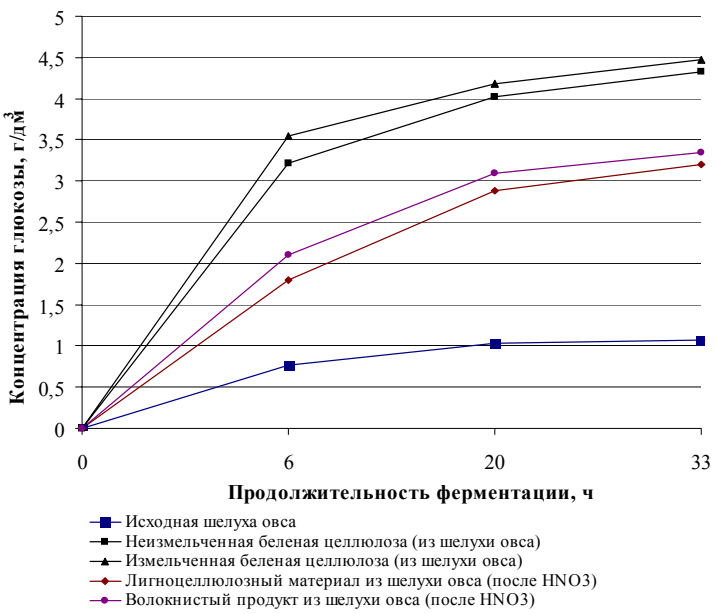


Рис. 2. Зависимость концентрации глюкозы от времени ферментации

Таким образом, очевидно, что нативная шелуха овса меньше всего подвергается ферментации. Это связано и с высоким содержанием лигнина, который экранирует действие ферментов, и с прочной лигноцеллюлозной матрицей. Наибольшее содержание глюкозы получено при ферментации образца измельченной беленой целлюлозы (из шелухи овса), что связно с частичным удалением лигнина и разрыхлением структуры целлюлозы под действием химической и механической предобработок. Среднее положение занимают образцы, полученные из шелухи овса обработкой азотной кислотой.

Физико-химические свойства и ферментативная реакционная способность шелухи овса и обогащенных целлюлозой продуктов ее переработки после 72 ч ферментации приведены в таблице 3.

Сравнение выходов по убыли массы сырья и редуцирующих веществ в гидролизате показывает высокую ферментативную способность волокнистого материала, близкую по значению к беленой целлюлозе.

При этом следует отметить, что эти два продукта (волокнистый продукт и беленая целлюлоза) имеют близкие значения зольности и остаточного лигнина. Ферментативная способность лигноцеллюлозного материала в 5 раз превышает способность исходной шелухи, хотя продукт имеет очень высокие значения и по зольности, и по остаточному лигнину. Этот факт позволяет рассматривать лигноцеллюлозный материал, полученный обработкой азотной кислотой в одну стадию, наиболее перспективным для предобработки с целью дальнейшей ферментации. Использование азотной кислоты предполагает достаточно легкую утилизацию вторичных растворов.

Химический гидролиз исходной шелухи овса, брикетированной шелухи овса и беленой целлюлозы из шелухи овса был проведен двумя способами: I – 41%-ной соляной кислотой под давлением в автоклаве Бамбергера при комнатной температуре в течение суток [4, 5] и II – 10%-ной серной кислотой при атмосферном давлении при кипячении смеси с обратным холодильником в течение 1,5 ч [6]. Физико-химические свойства образцов сырья и результаты кислотного гидролиза – концентрация редуцирующих веществ в гидролизате, определенная по Бертрану, приведены в таблице 4.

Таблица 3. Физико-химические свойства и реакционная способность исходной шелухи овса и продуктов ее химической обработки после 72 ч ферментации

Показатель		Шелуха овса	Беленая целлюлоза		После обработки HNO_3	
			неизмельченная	Измельченная	Лигноцеллюлозный материал	Волокнистый продукт
Влажность, %		6,10	5,30	5,30	5,30	5,40
Зольность, %		5,40	1,20	1,20	9,50	1,20
Остаточный лигнин, %		17,60	4,98	4,98	14,70	4,30
Убыль по массе, г		0,20	2,20	2,10	1,49	2,04
Выход (по убыли массы), %		4,00	44,00	42,00	29,80	40,80
Объем гидролизата, мл		140	140	140	140	140
Концентрация, г/дм^3 // Выход, %	Глюкоза	1,40// 3,92	6,48// 18,14	6,67// 18,68	3,37// 9,44	3,62// 10,14
	Редуцирующие вещества	1,62// 4,54	12,05// 33,74	12,02// 33,66	8,50// 23,80	12,40// 34,72

Таблица 4. Свойства сырья для химического гидролиза двумя способами и концентрация редуцирующих веществ в гидролизате

Наименование сырья	Физико-химические свойства сырья, %			Концентрация редуцирующих веществ, г/л	
	Влажность	Зольность	Лигнин	I	II
Шелуха овса	6,10	5,40	17,60	4,57	7,23
Брикетированная шелуха овса	2,20	5,50	18,17	5,46	16,31
Беленая целлюлоза из шелухи овса	5,30	1,20	5,55	8,73	8,15

Следует отметить, что по окончании гидролиза избыток кислоты был удален в первом способе отгонкой соляной кислоты под вакуумом, во втором – осаждением известью и (или) нейтрализацией растворами щелочи.

Таким образом, впервые определены ферментативные реакционные способности с использованием промышленного ферментного комплекса «ЦеллюЛюкс-А» исходной шелухи овса и продуктов ее химической переработки, а также показано, что при химическом гидролизе максимальное содержание редуцирующих веществ достигнуто в гидролизате, полученном из брикетированной шелухи овса с использованием разбавленной серной кислоты.

Список литературы

1. Варфоломеев С.Д., Калюжный С.В., Медман Д.Я. Химические основы биотехнологии получения топлив // Успехи химии. 1988. Т. LVII. Вып. 7. С. 1201–1243.
2. Толстова С.В., Калунянц К.А., Садова А.И. Гидролиз пивной дробины целлюлозными препаратами // Ферментная и спиртовая промышленность. 1984. №7. С. 16–17.
3. ГОСТ 13192–1973. Вина, виноматериалы и коньяки. Метод определения сахаров / Введ. 1975–01–01. М., 1999. 15 с.
4. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. М., 1989. 496 с.
5. Яковенко А.З. Гидролиз древесины концентрированной соляной кислотой. М., 1958. 60 с.
6. Структура и модификация хлопковой целлюлозы. Ташкент, 1966. Вып. 3. С. 305.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНО-ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ*

О.В. Голязимова, А.А. Политов

[1]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия)

[2]Научно-образовательный центр «Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии» при Новосибирском государственном университете, Новосибирск (Россия)
E-mail: o.golyazimova@gmail.com

При переработке растительного сырья для получения глюкозы и растворимых олигосахаридов из целлюлозы используют методы кислотного или ферментативного гидролиза. При гидролизе целлюлозы в разбавленных минеральных кислотах при высокой температуре 120–190 °С осуществляются различные побочные реакции: гидролиз и окисление других компонентов растительного сырья, деградация сахаров [1]. Целлюлозолитические ферменты действуют в более мягких условиях. Эти белки катализируют гидролиз гликозидных связей в молекулах целлюлозы при температуре 50–70 °С. Целлюлоза, вследствие кристаллической структуры, а также наличия других компонентов растительного сырья: лигнина и пектина, довольно устойчива к действию ферментов, поэтому активация процесса ферментативной деструкции при переработке лигноцеллюлозного сырья является актуальной задачей.

Для увеличения скорости ферментативной конверсии целлюлозы в растворимые сахара используют различные методы предварительной активации целлюлозных субстратов [2–4]. С помощью обработки растворами кислот и щелочей или с помощью механической обработки увеличивают реакционную способность целлюлозы, уменьшая ее кристалличность или удаляя сопутствующие ей биополимеры, которые вместе с целлюлозой входят в состав растительных клеточных стенок и препятствуют адсорбции ферментов. При использовании химических методов предварительной активации лигноцеллюлозного сырья обработка проводится при высокой температуре и также может привести к деградации сахаров. Предварительная механическая обработка целлюлозных субстратов приводит к увеличению скорости процесса, но по мере того, как аморфные участки целлюлозы расходуются, скорость процесса уменьшается. Поэтому было предложено применять механическую обработку непосредственно в процессе гидролиза [5]. Аморфизация кристаллической целлюлозы и ферментативный гидролиз происходят одновременно, что способствует увеличению скорости процесса. Хотя возможно, что молекулы белка в результате механического воздействия подвергаются денатурации.

На примере ферментативного гидролиза сульфатной целлюлозы в бисерной мельнице и при ультразвуковом воздействии нами показано, что проведение механической обработки одновременно с ферментативной деструкцией целлюлозы (механо-ферментативный гидролиз) позволяет в три раза увеличить скорость процесса (рис. 1, 2).

* Работа выполнена при финансовой поддержке международного проекта МНТЦ, грант № 3235.

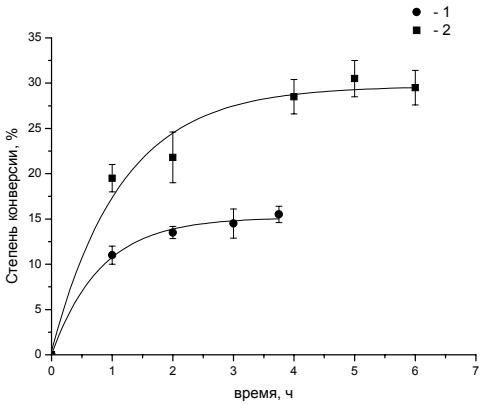


Рис. 1. Кинетика ферментативного гидролиза сульфатной целлюлозы: 1 – гидролиз исходной целлюлозы; 2 – гидролиз целлюлозы в бисерной мельнице

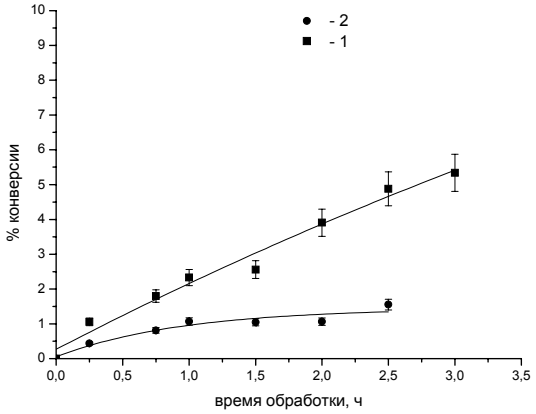


Рис. 2. Кинетика ферментативного гидролиза сульфатной целлюлозы: 1 – гидролиз исходной целлюлозы; 2 – гидролиз целлюлозы в ультразвуковом поле

Цель данной работы – изучение механо-ферментативного гидролиза целлюлозы.

Для экспериментов была использована сульфатная предгидролизная целлюлоза, ферментный комплекс целлолюкс-А с целлюлазной активностью 2000 ед/г (ПО «Сиббиофарм», г. Бердск).

Концентрацию углеводов при ферментативной деструкции целлюлозы определяли спектрофотометрическим методом, по интенсивности поглощения 0,06% раствора гескацианоферрата калия после реакции восстановления Fe(III) продуктами гидролиза в щелочной среде.

В результате проделанных экспериментов нами показано, что механическое воздействие при перемешивании может приводить к денатурации белка и уменьшению активности ферментов (рис. 3).

В определенных условиях данный процесс обратим (рис. 4).

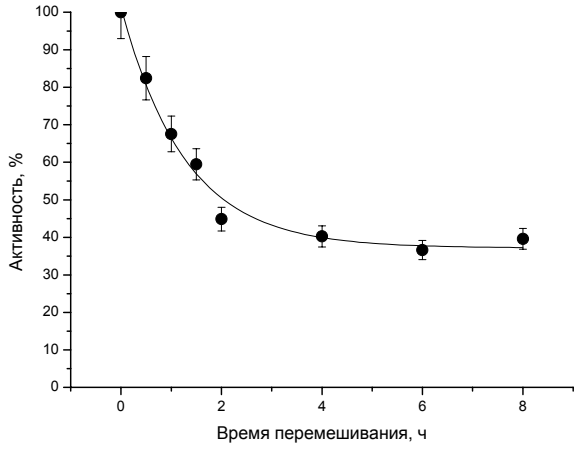


Рис. 3. Уменьшение активности целлюлазных ферментов при перемешивании ферментного раствора со скоростью 400 об/мин

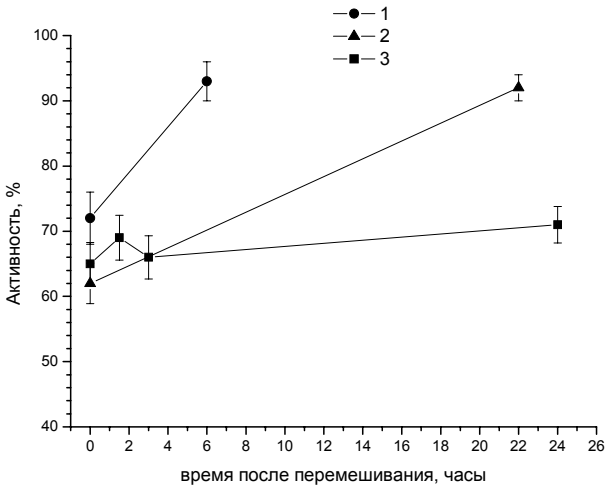


Рис. 4. Реактивация целлюлазных ферментов через определенное время после перемешивания

Это явление деактивации и реактивации ферментов при перемешивании можно объяснить с точки зрения конформационной активности белков: изменение конформации белка при сдвиге приводит к уменьшению его ферментативной активности. Но поскольку разрыва молекул не происходит при снятии нагрузки, активность ферментов увеличивается практически до исходного значения (рис. 4, график 1, 2). Увеличение активности ферментов происходит не во всех случаях (рис. 4, график 3).

Также было показано, что механическая активация ферментативного гидролиза осуществляется не только за счет ускорения процессов массопереноса при перемешивании реакционной среды и увеличения доступности целлюлозного субстрата для молекул белка, но и в результате влияния на процессы сорбции молекул белка.

Список литературы

1. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В., Химия древесины и синтетических полимеров. СПб, 1999. 628 с.

2. Silverstein R.A., Chen Ye, Sharma-Shivappa R.R., Boyette M.D., Osborne J. A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks // Bioresource Technology. 2007. №98. С. 3000–3011.
3. Saha B.C., Cotta M.A. Ethanol production from alkaline peroxide pretreated enzymatically saccharified wheat straw // Biotechnol. Prog. 2006. №22. С. 449–453.
4. Knappert D., Grethlein H., Converse A. Partial acid hydrolysis of cellulosic materials as a pretreatment for enzymatic hydrolysis // Biotechnology and bioengineering. 1980. №22. С. 1449–1463.
5. Nalson M.J., Kelsey R.G. Shafizaden F. Enhancement of enzymatic hydrolysis by simultaneous attrition of cellolosic Substrates // Biotechnology and bioengineering. 1982. №24. С. 293–304.

ДЕСТРУКЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ КОРЫ ДРЕВЕСНЫХ ПОРОД ПОД ДЕЙСТВИЕМ МИКРОСКОПИЧЕСКОГО ГРИБА

Т.А. Лунева, Т.В. Рязанова, Н.А. Чупрова

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail:nvn@sibstu.kts.ru

Россия является одной из ведущих стран мира по объему заготавливаемой древесины. При существующих способах переработки древесного сырья в целом по России квалифицированное применение находит около половины, а в сибирском регионе – лишь третья часть биомассы дерева. Большая часть отходов скапливается на территориях предприятий, представляя определенную пожарную опасность, а вымываемые атмосферными осадками кислые агенты мигрируют в почву, а далее – в грунтовые воды, создавая угрозу обширного загрязнения прилегающей к предприятиям территории. Необходимость утилизации отходов лесоперерабатывающей промышленности – одна из важнейших экологических проблем. Особое внимание уделяется таким древесным породам, как лиственница сибирская (*Larix sibirica* Ledeb.) и береза повислая (*Betula pendula* Roth.) [1, 2]. Это обусловлено тем, что лиственница относится к одной из самой распространенной в Сибири, но малоутилизируемой породе. Кора березы интересна в связи с возобновлением развития в Красноярском крае лесопромышленных комплексов по производству фанеры и древесного угля и как следствие увеличением объема отходов окорки.

Утилизация отходов окорки древесины базируется в основном на применении химических и термических способов переработки. Альтернативным вариантом как с экономической, так и экологической точки зрения является их биотехнологическая переработка, цель которой – получение биопрепаратов, используемых в практике защиты растений, а также применяемых в сельском хозяйстве. На основании полученных ранее результатов [3, 4], в качестве биологического агента, адаптированного к коре древесных пород, целесообразно использовать гриб рода *Trichoderma asperellum* штамм «МГ-97/6» ВКПМ F-765, выделенный в 2000 г. исследователями В.С. Садыковой и др. под руководством профессора А.Н. Лихачева из штамма «МГ-97» путем изолирования моноспоровых культур.

Особенность гриба разлагать наряду с целлюлозой лигниновые вещества ставит его в ряд агентов, способных трансформировать растительное сырье древесного происхождения, и позволяет в перспективе использовать эту способность для создания технологии переработки древесных отходов. Управление данным процессом, его использование в промышленных масштабах возможны только при установлении механизмов воздействия микромицетов на растительный комплекс.

Для оценки способности штамма «МГ-97/6» *T.asperellum* в условиях твердофазной ферментации деструктировать полисахаридный комплекс растительного сырья выбраны следующие субстраты: кора лиственницы и лубяная часть коры березы, подвергнутые дезинтеграторному сухому размолу. Известно [5], что целлюлолитические ферменты гриба не могут проникать во внутренние структуры фибрилл целлюлозы, они действуют только на ее поверхности. Число гликозидных связей, доступных действию ферментов, зависит в значительной мере от степени набухания целлюлозы. В связи с этим лиственничную кору дополнительно измельчали на установке гидродинамического размола типа «струя преграда», степень помола коры составила 35–42 ºШР. Между тем увеличение реакционной способности целлюлозы неотрывно связано с предварительной обработкой древесного сырья. Кроме того, существенное влияние на подверженность воздействию ферментного комплекса оказывает присутствие в субстрате ингибиторов, в частности веществ фенольного характера.

Для решения поставленной задачи из исходных лиственничной и березовой коры, а также субстратов, подвергнутых конверсии в течение 10-ти суток, а лиственничной одубины – в течение 14-ти суток в условиях, представленных ранее [4], выделены препараты целлюлозы по методу Кюршнера и Хоффера [6].

Для изучения влияния гриба рода *T.asperellum* на собственно целлюлозу в отсутствии фенольного комплекса нами проведена биодеструкция препаратов целлюлоз, выделенных из коры лиственницы «сухого» помола и луба березовой коры. Процесс проводили в условиях, аналогичных культивированию штаммом «МГ-97/6» *T.asperellum* на субстратах коры. Физико-химические характеристики препаратов целлюлоз представлены в таблице.

Физико-химические характеристики препаратов целлюлоз, выделенных из субстратов до и после биоконверсии

Наименование объекта	Выход целлюлозы, % а.с.с.	Выход D-глюкозы, % а.с.с.	Медное число, г Cu_2O/100 г. а.с.с.целлюлозы	Степень полимеризации	Молекулярная масса
Луб березовой коры	19,64 15,53*	97,33 97,54*	6,25 7,04	479 394	77598 63828
Кора лиственницы «сухого» помола	29,60 17,69*	97,85 98,23*	5,47 6,21	644 429	104328 69498
Кора лиственницы со степенью помола 35-42 ºШР	28,34 19,32*	98,01 98,97*	7,74 8,11	211 122	34182 19764
Одубина коры лиственницы	37,93 28,90*	95,05 93,49*	7,58 8,21	214 84	34668 13608

Примечание: числитель – показатель до биоконверсии; знаменатель – показатель после биоконверсии,
*с учетом убыли массы.

Полученные результаты дают основание утверждать, что как гидродинамическая, так и химическая обработка коры лиственницы приводит к снижению степени полимеризации целлюлозы в 3 раза.

Увеличение реакционной способности лиственничной коры путем удаления растворимых фенольных соединений (химическая обработка) приводит к активному воздействию комплекса целлюлолитических ферментов гриба *T.asperellum,* на что указывает снижение степени полимеризации целлюлозы (в 2,6 раза) в сравнении с исходным. Степень полимеризации биодеструктированных препаратов целлюлоз луба березовой и лиственничной коры «сухого» помола, выделенной из остальных биологически разрушенных субстратов, по сравнению с исходными снижается в 1,2–1,7 раза.

Воздействие гриба *T.asperellum* на чистые препараты целлюлоз в сравнении с целлюлозой, находящейся в вышеназванных субстратах (табл.) практически не приводит к изменению степени полимеризации.

Исследование топологической структуры целлюлозы луба березы и коры лиственницы сухого дезинтеграторного помола до и после биоконверсии методом рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием позволяет количественно выразить степень кристалличности целлюлозы (Кр).

Целлюлоза, выделенная из коры лиственницы, в меньшей степени аморфизирована по сравнению с целлюлозой луба березовой коры, показатель Кр составляет 0,41 и 0,38 соответственно. Различия в соотношении аморфных и кристаллических участков целлюлоз лиственницы и березы отражаются на глубине ферментативного гидролиза. Культивирование штамма «МГ-97/6» *T.asperellum* на лубе березовой коры приводит к снижению степени кристалличности целлюлозы в 1,2 раза. На коре лиственницы воздействие целлюлолитических ферментов гриба приводит к незначительному увеличению показателя Кр, – разница составляет 0,02%. Это позволяет предположить, что в силу более высокой реакционной способности на начальных сроках культивирования гриба аморфные участки целлюлозы как хвойной, так и лиственной коры гидролизуются быстрее, чем кристаллические, что и приводит к увеличению показателя Кр. По мере исчерпания аморфных участков целлюлозы атаке целлюлазами подвергаются кристаллические участки, что сопровождается увеличением показателя Кр. Этот факт особенно характерен для луба березовой коры.

Таким образом, результаты физико-химического анализа препаратов целлюлоз показывают, что предварительная обработка лиственничной коры способствует снижению степени полимеризации целлюлозы и увеличению ее реакционной способности, что отражается на глубине ферментативного гидролиза под действием целлюлолитических ферментов штамма «МГ–97/6» *T.asperellum*.

Деструкция целлюлозы идет путем расщепления 1,4-β-гликозидной связи между остатками D-глюкозы на участках, удаленных от концов полимерной цепи. Это приводит к значительному снижению степени полимеризации целлюлозы (в 1,2–2,6 раза) и увеличению ее редуцирующей способности. При этом процесс ферментативного гидролиза целлюлозы луба березовой коры, в отличие от лиственничной, сопровождается некоторой аморфизацией кристаллических участков, на что указывает снижение индекса кристалличности целлюлозы.

Таким образом, на основании полученных результатов можно говорить о том, что процесс микробиологической конверсии сопровождается изменением качественного состава полисахаридов, в частности целлюлозы, находящейся в составе исследуемых субстратов коры лиственницы и луба березовой коры.

Список литературы

1. Рязанова Т.В., Чупрова Н.А., Исаева Е.В. Химия древесины. Красноярск, 1996. 358 с.
2. Долгодворова С.Я., Черняева Г.Н. Биологические ресурсы лесов Сибири. Красноярск, 1980.
3. Махова Е.Г. Культивирование грибов рода *Trichoderma* на лигно-углеводных субстратах: Дис. … канд. техн. наук. Красноярск, 2003. 135 с.
4. Лунёва Т.А. и др. Влияние грибов рода *Trichoderma* на углеводный комплекс коры лиственницы сибирской // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2006. Т. 49, Вып. 6. С. 88–91.
5. Клесов А.А. Ферментативное превращение целлюлозы // Итоги науки и техники. Сер.: Биотехнология. 1983. Т. 1. С. 63–150.
6. Оболенская А.В., Ельницкая З.И., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ДРЕВЕСИНЫ, ПОДВЕРГНУТОЙ КАВИТАЦИОННОЙ ОБРАБОТКЕ

И.Б. Катраков, Н.Г. Базарнова, В.И. Маркин, Т.Н. Степичева

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61а, Барнаул, 656047 (Россия)
E-mail: katrakov@chem.asu.ru

Как растительное сырье, так и отходы при различных промышленных процессах имеют довольно низкую реакционную способность, обусловленную физико-химическими структурными свойствами самих материалов. Это предполагает обязательное наличие стадии предварительной обработки материалов и тем самым увеличение эффективности данной реакции и выхода целевого продукта.

В настоящее время известен широкий спектр методов предобработки растительного сырья, приводящих к его активации, из которых можно выделить три основные типа – физические (механические и немеханические), химические и биологические или же их сочетание как совместное, так и последовательное [1].

В последнее время возникает интерес к новому методу физико-химической предобработки растительного сырья, называемому гидроакустическим (или кавитационным). Идея использования кумулятивного действия схлопывающихся кавитационных пузырьков для интенсификации технологических процессов привела к созданию гидродинамических и акустических кавитационных аппаратов.

Кавитационные аппараты широко используются для очистки деталей, эмульгирования, гомогенизации, для возбуждения химических реакций, для уничтожения микроорганизмов, экстрагирования из животных и растительных клеток путем разрушения последних, а также интенсификации других технологических процессов, протекающих в жидких средах. Использование кавитации для предобработки растительного сырья очень эффективно, так как увеличивает реакционную способность древесины, является экономически выгодным, экологически чистым и простым в технологическом обеспечении.

На кафедре органической химии разрабатывается способ предобработки древесины, основанный на кавитационном воздействии в различных средах. Цель данной работы – исследовать состав образцов древесины осины (*Populis tremula*) в условиях кавитационной обработки.

В качестве объекта исследования используют воздушно-сухие опилки с фракцией 0,315–0,50 мм. Предварительную обработку растительного сырья проводят в вихревом теплогенераторе (кавитаторе). Приведенная мощность кавитатора – 7,5 кВт. Скорость обработки 3 л/с. В воде растворяют определенное количество концентрированной серной кислоты (ρ = 1,828 г/мл) для достижения концентрации 0,1%. Далее в кавитатор загружают образцы древесины, используя гидромодуль, равный 10 (10 л воды на 1 кг образца), и проводят кавитационную обработку в температурном интервале 20–100 °С (древесина осины) продолжительностью 40 мин. Через определенные промежутки времени (10 мин) осуществляют отбор необходимого количества проб образца.

Обработка древесного сырья с использованием кавитационной предобработки приводит к разрушению лигноуглеводной матрицы с образованием масс, способных к брикетированию и формованию. В данном процессе в первую очередь деструкции подвергаются наиболее доступные реакционные центры – легкогидролизуемая часть древесины – гемицеллюлозы, а также разрушаются лигноуглеводные связи, что приводит к увеличению функциональных групп.

Установлено, что целлюлоза, выделенная из древесины осины, подвержена незначительному гидролизу (выход уменьшается на 4,4 % – с 41,4 до 37%). Средняя степень полимеризации целлюлозы уменьшается в 1,8 раза (с 580 до 320).

Содержание легко- и трудногидролизуемых полисахаридов также монотонно уменьшается на 3,5 и 8,0% соответственно.

Количество лигнина от продолжительности кавитационного воздействия изменяется немонотонно и в целом увеличивается на 3,6%. Содержание кислых функциональных групп в диоксанлигнине осины увеличивается в 3,4 раза (с 1,1 до 3,7%) вследствие разрушения сетчатой структуры лигнина.

Таким образом, кавитационному воздействию подвергаются все основные компоненты клеточной стенки растительной биомассы. Данная предварительная обработка растительного сырья может быть предложена как метод активации перед последующей химической модификацией.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении экспериментов В.Г. Резинову.

Список литературы

1. Синицын А.П., Гусаков А.В., Черноглазов В.М. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов: Учеб. пособие. М., 1995. 224 с.

КАВИТАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ ИЗ ТОРФА

М.В. Ефанов[1], А.И. Галочкин[1], П.П. Черненко[2], Г.С. Карташова[2]

[1]Югорский государственный университет, ул. Чехова, 16, Ханты-Мансийск, 628012 (Россия)
E-mail: m_efanov@ugrasu.ru

[2]Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия)

Агрохимическая ценность торфа определяется в основном его органической частью (гуминовые и фульвокислоты) и содержанием азота в его составе. Однако вследствие малой доступности органического вещества исходный торф слабо проявляет свойства удобрения. Активатором органического вещества торфа может быть водный аммиак, который извлекает гуминовые вещества в виде водорастворимых гуматов аммония [1].

Одним из перспективных методов активации торфа перед ее химическим модифицированием является кавитационная обработка в водной среде в кавитационных аппаратах. Торф, подвергнутый кавитационной обработке в различных средах, изменяет свой химический состав, что приводит к его активации [2]. Однако работ по систематическому изучению окислительного аммонолиза торфа в различных средах в условиях кавитационной обработки в литературе не обнаружено.

Поэтому целью настоящей работы является исследование процесса окисления торфа пероксидом водорода в водно-аммиачной среде в условиях кавитационной обработки для разработки эффективного способа получения азотсодержащих гуминовых удобрений.

Изучен химический состав исходного низинного торфа. Данные представлены в таблице 1. Влажность и зольность торфа определяли высушиванием и последующим озолением в муфеле согласно ГОСТ 11305-83 и 11306-83; битумы – экстракцией спирто-толуольной смесью по ГОСТ 28823-90; содержание общего азота – методом отгонки по Кьельдалю; содержание общего углерода (органического вещества) – методом Тюрина окислением бихроматом калия в серной кислоте фотоколориметрически; содержание углерода гуминовых веществ – фотоколориметрически по методу Тюрина после экстракции гуминовых веществ из торфа щелочным раствором пирофосфата натрия по ГОСТ 9517-94; содержание фульвокислот – по разности между общим содержанием гуминовых веществ и содержанием гуминовых кислот.

Процесс получения азотсодержащих гуминовых препаратов из торфа проводили следующим образом. Навеску исходного низинного торфа влажностью 50% массой 2,0 кг обрабатывают в роторном кавитационном аппарате с частотой вращения ротора 3000 об/мин в течение 30 мин в суспензии 0,5–5,0%-ных водного раствора аммиака, а затем окисляют пероксидом водорода (в расчете 2,5–20% H_2O_2 от массы абсолютно сухого торфа) при температуре 60 °С в условиях кавитационной обработки в течение от 15 до 60 минут при гидромодуле 2÷4.

Охлажденную реакционную смесь выгружают и центрифугируют, отделяя жидкую фазу (целевой продукт) от твердого остатка. Затем жидкую фазу концентрируют в вакууме при 50 °С до получения сухого остатка. В полученном сухом остатке определяют содержание общего азота. В жидкой фазе определяют содержание углерода органических веществ фотоколориметрическим методом Тюрина (в г/л). Для сравнения количество углерода водорастворимых органических веществ определяют в исходном торфе экстракцией 0,1 н щелочным раствором пирофосфата натрия при pH = 13 в течение 24 ч по ГОСТу 9517-94.

Изучено влияние продолжительности кавитационной обработки на выход водорастворимых органических веществ и содержание азота в сухом остатке при окислении торфа пероксидом водорода при 60 °С и концентрации водного аммиака 1,0%. Данные приведены в таблице 2.

Как показывают результаты проведенных экспериментов, при увеличении продолжительности кавитационной обработки торфа при 60 °С в присутствии пероксида водорода в водно-аммиачной среде, происходит закономерное увеличение концентрации водорастворимых органических веществ в полученных экстрактах от 55 до 102 г/л. За 75 мин окисления торфа в условиях кавитационной обработки выход водорастворимых органических веществ составляет 102 г/л. Содержание азота в полученных твердых остатках из жидкой фазы препаратов увеличивается от 2,9 до 7,9%, что обусловлено взаимодействием аммиака с органическим веществом торфа.

Таблица 1. Результаты анализа исходного низинного торфа, полученного на предприятии ООО НПП «Теллура–Бис» (Бийск)*

Показатель (в расчете на а.с.в.)	Содержание, %
Зольность	22,1
Битумы	3,7
Азот общий	2,1
Органическое вещество (по общему углероду)	72,1
Общее количество гуминовых веществ,	48,0
из них:	
гуминовых кислот	24,6
фульвокислот	23,4

* Влажность исходного торфа – 49,3%.

В таблице 3 приведены данные по влиянию концентрации NH_3 на содержание углерода органических веществ в полученных жидких гуминовых удобрениях. Также определено содержание азота в твердом остатке. Найдено, что с увеличением концентрации NH_3 от 0,5 до 5,0 масс. % происходит закономерное увеличение содержания азота в сухом остатке от 2,5 до 9,5%, что обусловлено аммонизацией органического вещества торфа.

Установлено, что увеличение концентрации NH_3 приводит к увеличению общего количества водорастворимых веществ в жидкой фазе полученных гуминовых препаратов (табл. 3). Причем при концентрации водного аммиака в 5,0 мас. % наблюдается наибольший выход органических веществ, вероятно, за счет более глубокого окислительного аммонолиза биомассы торфа.

Изучено влияние количества пероксида водорода на выход водорастворимых органических веществ при окислении торфа в условиях кавитационной обработки при 60 ^oC и концентрации водного аммиака 1,0%. Результаты представлены в таблице 4.

Как показывают результаты проведенных экспериментов, с увеличением количества пероксида водорода от 2,5 до 20% от массы абсолютно сухого торфа происходит увеличение содержания общего органического углерода в полученной жидкой фазе от 49 до 157 г/л, за счет его более глубокого окисления (табл. 4). Усиление окисления органического вещества торфа приводит к связыванию азота от 4,1 до 8,7%, что обусловлено его аммонолизом.

Таким образом, предлагаемый способ за счет кавитационной обработки обеспечивает интенсификацию технологического процесса, получение наиболее высокого выхода водорастворимых органических веществ в целевом продукте (жидкой фазе) и повышение содержания азота в сухом остатке более простым и менее энергоемким способом по сравнению с аналогами.

Таблица 2. Влияние продолжительности кавитационной обработки на выход водорастворимых органических веществ и содержание азота в сухом остатке при окислении торфа пероксидом водорода в водном растворе NH_3*

Образец	Продолжительность окисления в условиях кавитационной обработки, мин	Содержание азота в сухом остатке жидкой фазы, %	Содержание углерода водорастворимых органических веществ, г/л
Исходный торф	–	2,1	80
1	15	2,9	55
2	30	4,7	68
3	45	5,8	87
4	60	7,6	99
5	75	7,9	102

*Время предварительной кавитационной обработки – 30 мин, количество H_2O_2 – 5 % от массы абсолютно сухого торфа, концентрация раствора NH_3 – 1,0 %.

Таблица 3. Влияние концентрации раствора NH_3 на выход водорастворимых органических веществ и содержание азота в сухом остатке при окислении торфа пероксидом водорода в условиях кавитационной обработки*

Образец	Концентрация раствора NH_3, %	Содержание азота в сухом остатке жидкой фазы, %	Содержание углерода водорастворимых органических веществ, г/л
Исходный торф	–	2,1	80
2	1,0	4,7	68
6	0,5	2,5	52
7	1,5	6,3	96
8	2,0	8,7	122
9	5,0	9,5	135

*Время предварительной кавитационной обработки – 30 мин, количество H_2O_2 – 5 % от массы абсолютно сухого торфа, продолжительность окисления в условиях кавитационной обработки – 30 мин.

Таблица 4. Влияние количества пероксида водорода на выход водорастворимых органических веществ и содержание азота в сухом остатке при окислении торфа в условиях кавитационной обработки*

Образец	Количество H_2O_2, % от массы абсолютно сухого торфа	Содержание азота в сухом остатке жидкой фазы, %	Содержание углерода водорастворимых органических веществ, г/л
Исходный торф	–	2,1	80
2	5	4,7	68
10	2,5	4,1	49
11	10	6,5	97
12	15	7,8	125
13	20	8,7	157

*Время предварительной кавитационной обработки – 30 мин, концентрация раствора NH_3 – 1,0 %, продолжительность окисления в условиях кавитационной обработки – 30 мин.

Список литературы

1. Наумова Г.В. Торф в биотехнологии. Минск, 1987. 158 с.
2. Ефанов М.В., Галочкин А.И., Черненко П.П. Получение оксигуматов натрия из торфа // Химия твердого топлива. 2008. №2. С. 24–28.

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ ИЗ ТОРФА

М.В. Ефанов, А.И. Галочкин

Югорский государственный университет, ул. Чехова, 16, Ханты-Мансийск, 628012 (Россия)
E-mail: m_efanov@ugrasu.ru

Комплексное использование торфа – это одна из актуальных задач современной торфяной промышленности. Наиболее оптимальным в этом направлении является путь глубокой химической переработки всей биомассы торфа с целью получения непосредственно из него различных гуминовых препаратов [1].

Значительный интерес в прикладном плане представляют оксигуматы аммония и оксигуминовые препараты из торфа, которые рекомендованы для применения в качестве гуминовых стимуляторов роста, удобрений и поверхностно-активных веществ. Основные методы их получения – окисление торфа в водно-аммиачной или в водно-щелочной среде, заключающиеся в обработке торфа пероксидом водорода в водном растворе аммиака или NaOH при 100–150 °С в автоклавах под давлением [3, 4]. Эти способы имеют существенные технологические недостатки: сложность и длительность процесса, низкий выход продуктов при довольно значительных расходах окислителя и щелочи.

В работах Г.В. Наумовой с сотр. [4, 5] предложено получать оксигуматы из торфа путем его окисления пероксидом водорода в щелочной среде в сравнительно жестких условиях при 125 °С в автоклаве в течение 4 ч в присутствии солей кобальта и меди в качестве катализаторов. Такие способы позволяют получать гуминовые удобрения с выходом 75–93% от органической массы торфа, содержащие связанные кобальт и медь в качестве микроэлементов.

Довольно перспективными методами активации торфа для его химического модифицирования являются механохимическая обработка в различных диспергаторах и кавитационная обработка в водной среде в кавитационных аппаратах [6, 7]. Торф, подвергнутый механохимической или кавитационной обработке в различных средах, изменяет свой химический состав, что приводит к его активации. Однако работ по систематическому изучению окисления и аммонолиза торфа в различных средах в условиях механохимической и кавитационной обработки в литературе не обнаружено.

Нами разрабатываются новые подходы к комплексной химической переработке торфа по высокоэффективным механохимической и кавитационной технологиям с получением с высоким выходом окисленных гуминовых препаратов (продукты оксиаммонолиза и оксигуматы) при окислении торфов пероксидом водорода в водно-аммиачной или в водно-щелочной средах. Так, разработан новый механохимический способ получения азотсодержащих органических удобрений окислением торфа пероксидом водорода в водно-аммиачной среде с получением гуминсодержащих производных с количественным выходом [8].

В качестве исходного сырья использовали верховой фускум – торф Васюганского месторождения Томской области со степенью разложения 10%, зольностью 2,6%, влажностью 60%, содержащий 2,2% общего азота, 13,8% гуминовых и 18,5% фульвокислот. Механохимический синтез азотсодержащих полимерных гуминовых препаратов из торфа осуществляли следующим способом. В термостатируемый цилиндрический реактор вибромельницы емкостью 300 $см^3$ с 15 стальными стержнями 10×100 мм (промышленный вибратор ИВ-98Б, частота 2800 $мин^{-1}$) загружают навеску торфа массой 5,0 г, заливают 25%-ный водный раствор аммиака (из расчета 0,25–0,5 г NH_3/г абс. сухого торфа), затем добавляют 30 %-ный водный раствор пероксида водорода (из расчета 0,1–0,6 г H_2O_2/г абс. сухого торфа) и подвергают интенсивному механическому измельчению в течение 0,5–3 ч. Температура в реакционной камере – 25 °С. Далее полученные продукты выгружают из мельницы, отделяют от размалывающих тел и высушивают на воздухе до исчезновения запаха аммиака.

В таблице 1 приведены данные по влиянию продолжительности механохимического синтеза на вибромельнице на содержание связанного азота, гуминовых и фульвокислот в продуктах окисления торфа пероксидом водорода в водно-аммиачной среде.

Как показывают результаты проведенных экспериментов (табл. 1), с увеличением продолжительности вибрационного измельчения торфа в присутствии аммиака и окислителя (пероксид водорода) происходит закономерное увеличение содержания гуминовых и фульвокислот в составе торфа. Увеличение содержания связанного азота в 2,5 раза за 3 ч механохимического синтеза свидетельствует о протекании реакции окислительного аммонолиза органического вещества торфа.

В качестве исходного сырья для получения оксигуматов использован низинный торф Одинцовского месторождения Алтайского края со степенью разложения около 25%, зольностью 22,1%, влажностью 50%, содержащий 2,1% общего азота, 24,6% гуминовых и 23,4% фульвокислот.

Процесс получения оксигуматов из торфа проводили следующим образом. Навеску исходного торфа влажностью 50% массой 2,0 кг после 15 мин щелочной кавитационной обработки 2,0–10%-ным водным раствором NaOH, обрабатывали в роторном кавитационном аппарате с частотой вращения ротора 3000 об/мин пероксидом водорода (в расчете 0,025–0,2 кг H_2O_2/кг абсолютно сухого торфа) в водной суспензии при температуре 60 °С в течение 15–60 мин. Изучено влияние продолжительности кавитационной обработки при 60 °С на выход водорастворимых органических веществ из торфа. Результаты исследования приведены в таблице 2.

Таблица 1. Влияние продолжительности механического виброизмельчения на состав аммонизированного торфа*

Образец	Продолжительность измельчения, ч	Содержание общего азота, %	Содержание, %	
			гуминовых кислот	фульвокислот
Исходный торф	–	2,2	13,8	18,5
1	0,5	2,9	15,3	22,9
2	1,0	3,8	18,3	25,4
3	1,5	4,7	–	–
4	2,0	4,9	18,2	27,1
5	2,5	5,1	–	–
6	3,0	5,3	18,7	31,1

*Влажность торфа – 60 %, масса абс. сухого торфа – 5.0 г, количество пероксида водорода – 0.1 г/г абс. сухого торфа, количество аммиака – 0.25 г/г абс. сухого торфа.

Таблица 2. Влияние продолжительности кавитационной обработки на выход водорастворимых органических веществ при окислении торфа пероксидом водорода в водном растворе NaOH*

Образец	Продолжительность окисления в условиях кавитационной обработки, мин	Содержание общего углерода (гуминовых и фульвокислот), г/л	Содержание углерода гуминовых кислот, г/л	Содержание углерода фульвокислот, г/л
Исходный торф	–	80,5	41,2	39,3
1	15	22,3	12,2	10,1
2	30	26,4	15,2	11,2
3	45	32,5	19,3	13,2
4	60	39,3	22,2	17,1

*Время предварительной щелочной кавитационной обработки – 15 мин, количество H_2O_2 – 5 % от массы абсолютно сухого торфа, концентрация раствора NaOH – 2 %; температура – 60 ^{0}C.

Как показывают результаты проведенных экспериментов, при увеличении продолжительности кавитационной обработки торфа при 60 °С в присутствии пероксида водорода в водно-щелочной среде, происходит закономерное увеличение концентрации водорастворимых органических веществ в полученных экстрактах от 22 до 39 г/л. За 60 мин окисления торфа в условиях кавитационной обработки выход водорастворимых органических веществ составляет 39 г/л.

Таким образом, разработанные технологии позволяют с высоким выходом получать новые гуминовые препараты из торфа, содержащие значительные количества гуминовых и фульвокислот.

Список литературы

1. Горовая А.И., Орлов Д.С., Щербенко О.В. Гуминовые вещества. Киев, 1995. 304 с.
2. Наумова Г.В. Торф в биотехнологии. Минск, 1987. 158 с.
3. Патент РФ № 2213452. Способ получения стимулятора роста растений / Л.В. Касимова // БИ. 2003. №28.
4. Наумова Г.В., Косоногова Л.В., Кособокова Р.В. Гуминовые препараты торфа и их эффективность // Химия твердого топлива. 1991. №1. С. 95–99.
5. Наумова Г.В., Косоногова Л.В., Жмакова Н.А., Овчинникова Т.Ф. Биологически активные препараты стимулирующего и фунгицидного действия на основе торфа // Химия твердого топлива. 1995. №2. С. 82–88.
6. Иванов А.А. Химические и структурные превращения органических компонентов торфа после механоактивации: Дисс. … канд. хим. наук. Томск, 2005. 154 с.
7. Патент РФ №2296731. Способ получения органоминеральных удобрений и технологическая линия для его осуществления / А.Д. Петраков, С.М. Радченко, О.П. Яковлев, А.И. Галочкин и др. // БИ. 2007. №10.
8. Ефанов М.В., Галочкин А.И. Окислительный аммонолиз торфа // Химия твердого топлива. 2007. №6. С. 65–67.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНОСТИ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ ПРЕВРАЩЕННЫХ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

С.Г. Мамылов[1], Н.В. Юдина[2], О.И. Ломовский[1]

[1]Институт химии твердого тела СО РАН, Кутателадзе,18, Новосибирск (Россия)
mamylov@solid.nsc.ru, lomov@solid.nsc.ru

[2]Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 3, Томск (Россия) E-mail: natal@ipc.tsc.ru

Гуминовые вещества представляют собой смесь высокомолекулярных полимеров и обладают нестехиометричностью состава, нерегулярностью строения, полидисперсностью. Обычно их макромолекулы включают упорядоченные конденсированные ядра и неупорядоченную периферийную часть [1, 2]. При ядре и в боковых цепях находятся способные к диссоциации кислотные и основные группы, придающие этим соединениям свойства полиэлектролитов.

Особое значение при изучении гуминов приобретают структурные исследования, позволяющие объяснить причины специфичности этой категории веществ. Ввиду нерегулярности строения этих соединений при описании их структуры лучше оперировать вероятностными характеристиками. О строении гуминовых кислот высказано много предположений, в обсуждаемые формулы заложены различные подходы, включающие сочетание бензолоксикарбоновых кислот, углеводородов и жирных кислот, гипотезу о карбонизованных соединениях и циклически полимеризованном углероде как основе молекулы с азотсодержащими и углеводными фрагментами [2–5].

Механохимическая обработка природного углеродного сырья (торфов, углей, лигноцеллюлозы, растительного сырья и др.) позволяет направленно изменять свойства материалов. Так, механохимическое модифицирование строения макромолекул изменяет экстрагируемость отдельных компонентов исходного сырья. В применении к торфу это способствует выделению полифенольных компонентов, ускоряющих рост растений, связывающих ионы металлов и природные формы кремния [6, 7]. Состав продуктов механохимической обработки торфа является основой общего баланса элементов и структурных фрагментов.

Цель настоящей работы – исследование кислотности гуминовых кислот (ГК), позволяющее объяснить наблюдаемые изменения свойств при воздействии механохимической обработки на исходный торф.

Экспериментальная часть. Исследованы выделенные вещества низинного и верхового торфов (Томская область, месторождения «Клюквенное» и «Темное», соответственно). Исследованы следующие образцы из каждого типа торфов: исходные (исх), механохимически активированные (МА) и механохимически активированные с добавлением щелочи (МАщ).

Механохимическое активирование торфа осуществлялось на мельницах-активаторах типов АПФ и ВЦМ.

Гуминовые кислоты выделяли 0,1 н NaOH при комнатной температуре [8]. Элементный состав экстрактивных веществ определялся на CHN-анализаторе фирмы Carlo Erba 1106. Принимается, что неопознанный остаток имеет атомную массу 60 и далее входит в формульные единицы под обозначением R. Этому остатку могут соответствовать железо-, кремнийсодержащие соединения и др.

Количественная характеристика фрагментного состава ГК дана на основании ЯМР ^{13}C спектроскопии. Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре DRX –500 фирмы Bruker. В гуминовых кислотах методом титрования определено содержание карбоксильных групп и фенольных гидроксилов [9]. С помощью гельхроматографического разделения на сефадексе G-75 с использованием 0,1 н NaOH в качестве растворителя и элюирующего раствора получено молекулярно-массовое распределение и определены молекулярные массы выделенных гуминовых кислот.

Результаты. Молекулярная масса гуматных реагентов из исходного торфа составляет около 50 для низинного и 25,6 кДа для верхового торфов, подвергшихся механохимической обработке – порядка 45 и 28,5 кДа, механохимически обработанных со щелочью – 40 и 28,5 кДа соответственно.

Брутто-формула ГК, определенная по результатам элементного анализа, представлена в таблице 1.

Анализируя общую брутто-формулу соединений, можно отметить следующее. В образцах верхового торфа переход от исходных к гуматам из механохимически обработанного торфа и далее к обработанным со щелочью сопровождается возрастанием содержания углерода и водорода. Содержание кислорода увеличивается при применении механохимической обработки и примерно одинаково для этих образцов.

Таблица 1. Брутто-формулы торфов

Торф	формула
Верховой: исходный	$C_{1023}H_{1423}O_{613}N_{60}R_{21}$
МА	$C_{1116}H_{1716}O_{692}N_{69}R_{22}$
МАщ	$C_{1197}H_{1747}O_{684}N_{54}R_{11}$
Низинный: исходный	$C_{2095}H_{2540}O_{1255}N_{95}R_{15}$
МА	$C_{1939}H_{2565}O_{1061}N_{97}R_{14}$
МАщ	$C_{1748}H_{2196}O_{881}N_{127}R_{16}$

Кривые титрования гуматов натрия раствором HCl обнаруживают три четких перегиба в различных областях pH: pH=10…11 – фенольные гидроксилы, pH=6,9…9,5 – карбо–

ксильные группы при ароматическом кольце, pH=2,5…6,0 – карбоксильные группы углеводородных цепей. Обращаясь к вычисленным значениям молекулярной массы, можно рассчитать число фенольных гидроксильных, ароматических и алифатических карбоксильных групп, приходящихся на молекулу ГК. Результаты представлены в таблице 2.

Методом ЯМР ^{13}C определены интенсивности пиков, соответствующих группировкам «углерод ароматической системы, связанный с кислородом» $C_{ar–O}$ и «углерод ароматической системы, связанный с эфирной группой» $C_{alk–O}$. Результаты представлены в таблице 3.

Одно из определяющих свойств, способствующих широкому применению гуматов, – их способность связывать ионы тяжелых металлов с образованием сложных комплексных соединений (хелатов). Наиболее ярко хелатирующую способность проявляют гидроксильные группы в соседних (орто-) положениях заместителей на ароматическом (например, бензольном) кольце. В последнее время появляются мнения о том, что такой способностью обладают и другие кислородсодержащие группировки, например, метоксильная CH_3O-. Свидетельством образования активных комплексообразующих групп служит наличие углеродных атомов ароматической системы, соединенных с гидроксильными группами (феноксилами). Число таких атомов углерода отражается интенсивностью пика Car-o. Вторая возможная группировка, приводящая к хелатообразованию, – алкоксильная (в том числе метоксильная). Количество этих групп в ГК отражается интенсивностью пика Calk-o.

Таблица 2. Количество функциональных групп, приходящихся на одну молекулу ГК

Торф	$OH_{фен}$	$COOH_{аром}$	$COOH_{алиф}$
Верховой: исходный	175	106	21
МА	195	131	45
МАщ	192	127	38
Низинный: исходный	408	289	110
МА	292	193	36
МАщ	286	203	75

Таблица 3. Содержание С в различных торфах (по данным ЯМР ^{13}C)

Торф	Содержание С, %	
	$C_{ar–O}$	$C_{alk–O}$
Верховой: исходный	2,30	28,10
МА	4,70	36,60
МАщ	2,20	33,30
Низинный: исходный	13,20	24,50
МА	14,50	23,90
МАщ	6,77	18,50

В ряду «исходный–МА–МАщ» отмечается изменение интенсивности пиков Car-o при применении мехактивации. Для образцов верхового торфа эта зависимость носит экстремальный характер и совпадает с изменением содержания алкоксильного углерода и числа фенольных гидроксильных групп. В таком случае хелатирующая способность среди образцов верхового торфа будет максимальна для образца МА. По-видимому, механохимическая активация приводит к сравнимому превращению полифенольной и полисахаридной частям молекулы ГК.

В серии образцов низинного торфа характер изменения числа феноксильных групп совпадает с таковым для числа алкоксильных атомов углерода, но отличается от зависимости изменения числа гидроксильных групп, соединенных с ароматической системой. Известно, что при механохимической обработке возможен селективный разрыв определенных связей в молекуле. По-видимому, происходит преимущественное образование активных гидроксилов за счет протекания реакции в полифенольной части по сравнению с полисахаридной частью ГК.

Список литературы

1. Орлов Д.С. Гуминовые кислоты почв и общая теория гумификации. М., 1990. 325 с.
2. Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф. // Гуминовые препараты. Тюмень, 1971. С. 131–142.
3. Орлов Д.С. // Гуминовые вещества в биосфере. М., 1993. С. 16–26.
4. Kleinhempel D. //Albrecht-Thaer-Archiv. 1970. V. 14(1). P. 3–14.
5. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Автореф. … дис. докт. хим. наук. М., 2000. 50 с.
6. Рожанская О.А., Ломовский О.И., Юдина Н.В., Королев К.Г. // Химия растительного сырья. 2003. №3. С. 29–34.
7. Юдина Н.В., Тихова В.Д. // Химия растительного сырья. 2003. №1. С. 93–96.
8. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. Минск, 1975. 320 с.
9. Базин Е.Т., Копенкин В.Д., Косов В.И. и др. Технический анализ торфа. М., 1992. 358 с.

ХАРАКТЕРИСТИКА ГРУППОВОГО СОСТАВА ТОРФА ЭВТРОФНОГО БОЛОТА РЕСПУБЛИКИ АЛТАЙ

Н.А. Казанцева, Л.И. Инишева, Г.В. Ларина, М.В. Шурова

Горно-Алтайский государственный университет, ул. Ленкина, 1, Горно-Алтайск, 649000 (Россия)
E-mail: knh@gasu.ru

Введение. Республика Алтай известна как экологически чистый регион и в настоящее время имеет статус рекреационной зоны. Одним из природных ресурсов Горного Алтая являются торфяные месторождения, которые абсо-

лютно не используются и о данном природном образовании этого региона практически ничего не известно, но изучать торфа необходимо. Так, органические вещества, входящие в состав торфа – это доступный источник биологически активных соединений, которые, будучи выделенными из сырья, сформировавшегося в экологически чистом регионе дополнительный аргумент в деле изучения такого природного растительного сырья, как торф.

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования использовался низинный осоковый торф месторождения «Турочакское» Республики Алтай.

При изучении общетехнических свойств торфа использовали стандартные методики. Ботанический состав и степень разложения анализировались микроскопическим методом [1]. Влажность торфа определяли весовым методом [2]. Количество золы определяли по ГОСТ 11306-83 [3]. Групповой состав исследовали методом Инсторфа [4].

Результаты и их обсуждение. Исследованная торфяная залежь низинного типа, в связи с чем показатели зольности высокие: от 25,8 до 42,4%. В сравнении с низинными торфами Томской области из девяти торфяных месторождений только два имеют зольность 36,4 и 36,8% [5–7]. Следует отметить, что торфа Республики Алтай имеют зольность выше, чем похожие торфяные месторождения Западной Сибири. Причиной является генезис горных торфов. Горная местность создает условия для задержания минеральных элементов, аккумулирующихся в растениях и переходящих в торфа.

Исследованный торф имеет высокую степень разложения, увеличивающуюся вниз по профилю до 65%.

Ботанический анализ исследованного торфа показал, что основным растением, образующим торфяную залежь является осока. Кроме осоки, определены растения травяной группы – хвощ и вахта. Травяные группы растений содержат значительные количества целлюлозы – наименее устойчивого компонента при микробиологическом распаде. Это обусловливает их лабильность при гумификации и приводит к образованию торфов более высокой степени разложения [8].

По результатам группового химического анализа торфа установлено, что вниз по профилю с увеличением степени разложения наблюдается изменение количественного содержания фракций: повышается содержание битумов, гуминовых кислот, легкогидролизуемых и водорастворимых веществ, понижение трудногидролизуемых веществ и негидролизуемого остатка (табл.).

Количество битумов в исследуемом торфе невысоко и вниз по профилю увеличивается только на 1,1%. Малый выход битумов характерен для низинного типа залежи и не превышает 5% [9]. Осока, являющаяся торфообразователем, незначительно накапливает битумы, по данным разных авторов [9, 10], от 2,15 до 3%. Высокая зольность также не способствует накоплению битумов [8]. В аналогичных по виду, ботанической принадлежности и зольности торфах Томской области содержание битумов колеблется в пределах 2,5–3,5% [9]. Таким образом, количественное содержание фракции Б в исследованном торфе не отличается от торфов Томской области.

Торфа Томской области при степени разложения 35% содержат фракцию ВР + ЛГ в количестве от 28,4 до 35,2%. В исследуемом же торфе при той же степени разложения данная фракция определена в количестве 20,3%, т.е. чуть понижена [6, 7]. Но с глубиной наблюдается повышение выхода до 30,4%.

С увеличением степени разложения и усилением процесса гумификации идет закономерное повышение содержания гуминовых кислот вниз по профилю залежи. Исследованный торф при степени разложения 35% содержит фракцию ГК в количестве 45,6%, а при степени разложения 65% – уже 58%. Аналогичные по указанным показателям торфа Томской области при степени разложения 35% содержат гуминовые кислоты в пределах 28–32% [5, 6], а средний показатель выхода фракции ГК из образцов низинных торфов Западной Сибири 37–38% [9]. При этом указывается, что максимальный выход гуминовых кислот наблюдался при анализе, в том числе осоковых торфов. Осока, содержащая значительные количества целлюлозы, распадаясь, способствует усилению гумификации.

Таким образом, по содержанию фракции ГК исследованный торф отличается повышенным содержанием этого компонента по сравнению с торфами Томского региона.

Осока, как было оговорено выше, содержит в своем составе значительные количества целлюлозы (27,17–28,60%) [10], которая является ускоряющим фактором процесса гумификации. Распадаясь, этот полимер переходит в другие формы или фрагменты органических соединений, сам же в залежи практически не сохраняется, особенно при высокой степени разложения, а также в низинных торфах, поэтому количество фракции ТГВ, одним из компонентов которой является целлюлоза, понижается вниз по профилю и при максимальной степени разложения достигает величины 1%. При средней степени разложения исследованного торфа 35% количество данной фракции определено 4%, что является средним значением в сравнении с торфами Томской области, где выход данной фракции представлен величинами 2,6–10,4% [6, 7].

Групповой состав низинного торфа Турочакского месторождения (в % на органическую массу торфа (ОМ))*

Вид торфа	Глубина,см	R, %	А, %	Б	ВР+ЛГ	ГК	ФК	ТГВ	НГО
Осоковый	50–75	30	42,4	1,1	26,1	44,0	15,0	4,0	7,4
Осоковый	125–175	35	36,1	1,2	20,3	45,6	18,0	4,0	8,6
Осоковый	225–275	40	25,8	1,5	24,0	50,0	15,0	2,0	7,6
Осоковый	325–375	55	31,5	1,8	26,2	50,0	15,0	1,0	5,3
Осоковый	400–425	65	30,2	2,2	30,4	58,0	10,0	1,0	4,3

*Б – битумы; ВР+ЛГ – водорастворимые и легкогидролизуемые вещества; ГК – гуминовые кислоты; ФК – фульвовые кислоты; ТГВ – трудногидролизуемые вещества; НГО – негидролизуемый остаток; R – степень разложения торфа; А – зольность торфа.

Содержание негидролизуемого остатка также уменьшается вниз по профилю, и при степени разложения 35% его величина равна 8,6%, что совпадает со средним значением низинных западно-сибирских торфов (8,4%) [9], и в торфах Томской области содержание фракции НГО наблюдается от 5,6 до 7,9% [6, 7, 11].

Выводы.

1. Торф т.м. «Турочакское» отличается высоким показателем зольности, что связано с генезисом горного торфа.

2. Особенности группового состава исследованного торфа определены ботанической принадлежностью торфа, его видом, степенью разложения, и процентный выход фракций Б, ВР+ЛГ, ТГВ и НГО мало отличается от аналогичных по указанным показателям торфов Томской области.

3. Выход фракции гуминовых кислот в исследованном торфе повышен и отличается от аналогичных торфов Томской области на 7–8%.

Список литературы

1. ГОСТ 28245.2-89. Методы определения ботанического состава и степени разложения. Введен 01.07.90 М., 1989.
2. Король Н.Т., Лиштван И.И. Основные свойства торфа и методы их определения. Минск, 1975. 319 с.
3. ГОСТ 11306-83. Методы определения зольности. Введен 01.01.85. Взамен ГОСТ 7302-73. М., 1984.
4. Базин Е.Т., Копенкин В.Д., Косов В.И. и др. Технический анализ торфа. М., 1992. 431 с.
5. Инишева Л.И., Аристархова В.Е., Порохина Е.В., Боровкова А.Ф. Выработанные торфяные месторождения, их характеристика и функционирование. Томск, 2007. 225 с.
6. Инишева Л.И., Дементьева Т.В., Головацкая Е.А., Порохина Е.В. Научно-исследовательский полигон «Васюганье»: Программа научной экскурсии. Томск, 2003. 88 с.
7. Инишева Л.И. Васюганское болото. Природные условия, структура и функционирование. Томск, 2000.
8. Лиштван И.И., Базин Е.Т., Гамаюнов Н.И., Терентьев А.А. Физика и химия торфа. М., 1989. 304 с.
9. Архипов В.С., Маслов С.Г. Состав и свойства типичных видов торфа центральной части Западной Сибири // Химия растительного сырья. 1998. №4. С. 9–16.
10. Раковский В.Е, Пигулевская Л.В. Химия и генезис торфа. М., 1978.
11. Касицкая Л.В., Саркисов Ю.С., Горленко М.П., Кудяков А.И. Торфяные ресурсы Томской области и пути их использования в строительстве. Томск, 2007. 290 с.

ХАРАКТЕРИСТИКА ГРУППОВОГО СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ТОРФОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

Н.А. Шинкеева, С.Г. Маслов

Томский государственный педагогический университет, пр. Комсомольский, 75, Томск, 634041 (Россия) E-mail : Schinkeeva@mail2000.ru

Торфяные ресурсы признаны уникальным природным потенциалом органического происхождения, это перспективное сырье для получения широкого ассортимента продукции. Томская область располагает крупными запасами торфа разнообразного качественного состава – 26% от запасов в Западно-Сибирском регионе. Торфяные ресурсы Томской области представлены 1340 торфяными месторождениями [1]. Однако изученность торфяных ресурсов Томской области невысока, детально исследованные месторождения составляют только 2,9%.

Торф представляет собой смесь продуктов не полного превращения остатков наземных и болотных растений с продуктами более глубокого превращения исходных растений, имеющих вид однородной аморфной массы. Разрушение органического вещества растений-торфообразователей характеризуется величиной степени разложения, т.е. отношением количества бесструктурной части к общему количеству торфа. Степень разложения является важнейшим показателем качественной характеристики торфа и изменяется от 1 до 70% [2]. Органическая часть торфа состоит из растительных остатков и продуктов их превращения. Различие органического вещества разных видов торфа обусловлено неоднородностью химического состава растений-торфообразователей и неодинаковыми условиями процесса торфообразования. Растения-торфообразователи имеют в своем составе жиры, воска, масла, целлюлозу и лигнин. Процесс перехода растений в торф называется гумификацией, торф состоит из тех же групп веществ, что и торфообразователи, с добавлением нового класса соединений – гуминовыми веществами.

Ценность торфа как сырья для химической переработки во многом определяется именно его органической частью. Знание группового состава торфа позволяет определить направления его использования. Так, одно из направлений получения химических продуктов на основе торфа – гидролиз и экстракция. Конечными продуктами гидролиза являются кормовая меласса, белковые кормовые дрожжи и осахаренный торф, необходимые для животноводства. Путем экстракции торфа бензином осуществляется процесс получения битумов, при этом торфяной воск и смола служат базой для производства препаратов, нашедших применение в разных областях – от модельных составов для точного литья до медицинских препаратов. Наличие гуминовых веществ придает

торфам ценные агрохимические свойства и физиологическую активность, на этом основано их применение в сельскохозяйственной практике для производства удобрений и стимуляторов роста растений.

Таким образом, возможность получения на основе торфа целой гаммы продуктов обосновывает чрезвычайную актуальность исследования состава его органической части, с целью определения направлений рационального использования. Наиболее полные данные о групповом составе торфов получены для европейской территории страны и Беларуси, торфяные ресурсы Западной Сибири изучены сравнительно слабо.

Цель данной работы – изучение группового состава торфов, распространенных на территории Томской области, большая часть которой, согласно районированию, предложенному О.Л. Лисс [3], входит в зону южной и средней тайги. Для характеристики органического вещества торфа отобраны технологические пробы на торфяных месторождениях Томской области, расположенных в зоне крупных разнотипных месторождений (южная тайга) и в зоне верховых месторождений со значительным объемом торфа малой степени разложения (средняя тайга).

Обычно торфяную залежь формируют 5–8 видов торфа, встречаемость которых составляет более 3%. Общее содержание этих основных составляющих превышает, как правило, 50% массы торфа данной залежи и нередко достигает 80% и более. Именно такие торфа были выбраны в качестве объектов исследования. Пробы представляют наиболее распространенные на месторождении виды торфа. Всего проанализировано 87 образцов, из них 44 относятся к верховому типу торфа, 43 – к низинному. Групповой состав определялся по методу Инсторфа.

В результате проведенных исследований нами получены данные, характеризующие групповой состав органической части торфов месторождений Томской области и позволяющие дополнить имеющиеся сведения по групповому составу торфов Западной Сибири (табл.).

Групповой состав органического вещества торфов месторождений Томской области

Тип торфа	Вид торфа	Количество образцов	R,%	Битумы	ВРВ+ЛГВ	ГК
В	фускум	19	6,6 5,0 -15,0	4,2 2,0–10,0	49,5 35,0–58,0	12,1 6,0–19,0
В	магелланикум-фускум	3	6,7 5,0–10,0	2,9 2,9–2,9	51,8 49,5–56,1	9,2 8,6–10,3
В	магелланикум	4	18,8 15,0–25,0	7,6 3,7–10,6	37,2 25,3–46,6	19,4 16,8–24,9
В	шейхцериево-сфагновый	3	28,0 20,0–35,0	6,5 5,3–7,5	33,7 32,3–34,4	24,3 (4,9) 18,6–27,1
В	комплексный	5	11,0 5,0–15,0	4,2 2,8–6,4	46,5 33,9–53,9	14,0 9,3–22,4
В	сфагново-мочажинный	2	10 5,0–15,0	3,6 2,7–4,5	48,8 46,6–51,0	11,5 6,1–16,9
В	пушицево-сфагновый	5	22,0 5,0–35,0	8,1 3,4–14,8	35,8 22,8–46,4	21,3 7,1–31,9
В	шейхцериевый	3	30,0 20,0–40,0	7,8 6,1–9,1	24,5 22,5–25,6	37,0 34,8–39,0
	Тип верховой	**44**	**12,0** **5,0 - 40,0**	**5,4** **2,0 – 14,8**	**43,2** **22,5 – 58,0**	**16,7** **6,0–39,0**
Н	травяно-гипновый	7	31,4 20,0–40,0	2,4 1,3–3,9	39,1 28,4–55,8	31,9 28,0–39,1
Н	осоково-гипновый	5	34,0 25,0–45,0	2,8 1,7–4,0	34,9 30,5–38,5	32,3 27,5–34,3
Н	осоковый	8	35,6 25,0–50,0	6,1 2,5–12,0	30,6 22,0–43,3	37,5 23,7–46,6
Н	гипновый	3	28,3 20,0–40,0	2,6 2,3–2,8	35,2 31,3–42,9	27,6 25,8–30,3
Н	древесный	3	33,3 30,0–35,0	4,8 3,7–6,2	27,1 25,5–30,2	34,5 30,4–37,6
Н	древесно-травяной	5	35,0 30,0 -45,0	4,5 3,2–6,7	27,0 22,0–31,7	34,4 30,4–43,6
Н	травяной	5	34,0 25,0–45,0	3,7 1,9–5,8	29,0 22,1–37,5	32,2 21,9–38,5
Н	тростниковый	2	35 35,0 -35,0	2,5 1,8–3,2	30,5 29,2–31,8	42,8 42,0–43,5
Н	травяно-осоковый	2	22,5 20,0–25,0	3,1 2,2–3,9	40,5 37,8–43,2	28,4 28,0–28,8
Н	древесно-осоковый	3	25,0 25,0–25,0	3,6 2,9–4,4	34,2 33,1–38,6	33,4 31,9–34,7
	Тип низинный	**43**	**32,0** **20,0–50,0**	**3,8** **1,3–12,0**	**39,2** **22,0–55,8**	**33,8** **21,9–46,6**

Примечание : R% – степень разложения торфа; ВРВ+ЛГВ водорастворимые и легкогидролизуемые вещества; ГК – гуминовые кислоты; числитель – средние значения; знаменатель – минимальные и максимальные значения.

Среди западносибирских торфов наибольшее распространение получили верховые сфагновые малоразложившиеся виды торфа, в частности фускум-торф. Фускум-торф характеризуется низкой степенью разложения, в его групповом составе максимальных величин достигает содержание водорастворимых и легкогидролизуемых веществ – 58,0%. Содержание гуминовых кислот для данного вида торфа напротив минимально – 6,0–19,0%. Среднее содержание битумов – 4,2%. Близок по своему составу и свойствам к фускум-торфу и другой сфагновый малоразложившийся торф (комплексный, магелланикум-фускум, сфагново-мочажинный). Верховые пушицево-сфагновые торфа отличаются более высокой степенью разложения (5–35%), соответственно имеют пониженное содержание водорастворимых и легкогидролизуемых веществ (22,8–46,4%), гуминовые кислоты составляют 7,1–31,9%. В групповом составе обращает на себя внимание высокое содержание битумов, до 14,8%. Высокая битуминозность пушицево-сфагнового торфа ранее отмечалась авторами [4– 6].

Изученные образцы низинного торфа имеют степень разложения от 25 до 50%. Групповой состав низинных торфов, в отличие от верховых, характеризуется низким выходом битумов, водорастворимых и легкогидролизуемых веществ, и более высоким содержанием гуминовых кислот. Выход битумов для западносибирских торфов обычно составляет 2,5–3,5%. Низинный торф с повышенным выходом битумов (более 5%) встречается редко. Представителями могут служить образцы осокового (12,0%) и древесно-травяного торфов (6,7%). Минимальным содержанием битумов отличается травяно-гипновый торф (1,3%). Суммарное содержание водорастворимых и легкогидролизуемых веществ в низинном торфе нередко ниже 30%, хотя встречаются и более высокие содержания этих групповых составляющих, близких к их содержанию в верховом торфе. С увеличением степени разложения содержание веществ углеводного комплекса уменьшается и одновременно наблюдается увеличение содержания гуминовых кислот [5]. Среднее содержание гуминовых кислот увеличивается от моховых к древесным группам и от верхового к низинному типу. Количество гуминовых кислот в низинном торфе достигает максимальных значений – 43,6–46,6% в древесно-травяном и осоковом видах торфа.

Рассмотренные виды торфа представляют интерес для получения широкого ассортимента продукции. Среди торфов Западной Сибири наиболее распространены верховые сфагновые малоразложившиеся торфа, в частности фускум-торф. В групповом составе органической массы фускум-торфа максимальных величин достигает содержание водорастворимых и легкогидролизуемых веществ. В связи с большими запасами сфагнового малоразложившегося торфа он представляет интерес как сырье для производства кормовых дрожжей, кормового сахара, углеводно-протеинового корма для животных. Кроме того, имея низкую теплопроводность, высокую поглотительную способность и обладая антисептическими свойствами, такой торф может быть пригоден в качестве подстилки для скота, теплоизоляции, упаковочного материала и т.д. Верховой пушицево-сфагновый торф, в отличие от фускум-торфа, характеризуется более высокой степенью разложения, с этим связаны его другие свойства, представляющие интерес для химической переработки. В частности, он является сырьем для получения таких ценных продуктов, как монтан-воск и активные угли. Ценность низинного торфа обусловлена высоким содержанием гуминовых кислот. В этом отношении особый интерес представляет низинный осоковый торф высокой степени разложения. Такой торф может являться сырьем для получения торфогуминовых удобрений, биостимуляторов роста растений и многих других продуктов, используемых в сельском хозяйстве, растениеводстве, медицине и т.д.

Таким образом, рассмотренные виды торфа представляют широкие возможности для получения целой гаммы продуктов химической переработки. Огромные запасы, которые только в Томской области составляют 29,3 млрд. т, создают благоприятные перспективы для развития торфяной промышленности.

Список литературы

1. Инишева Л.И., Архипов В.С., Маслов С.Г., Михантьева Л.С. Торфяные ресурсы Томской области и их использование. Новосибирск, 1995. 88 с.
2. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. Минск, 1975. 320 с.
3. Лисс О.Л., Абрамова Л.И. и др. Болотные системы Западной Сибири и их природоохранное значение. М., 2001. 584 с.
4. Тюремнов С.Н. Торфяные месторождения. М., 1976. 488 с.
5. Лиштван И.И., Терентьев А.А., Базин Е.Т., Головач А.А. Физико-химические основы технологии торфяного производства. Минск, 1983. 232 с.
6. Белькевич П.И., Голованов Н.Г., Долтдович Е.Ф. Битумы торфа и бурого угля. Минск, 1989. 127 с.

ЧАСТЬ II. УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ДЕЙСТВУЮЩИХ И СОЗДАНИЕ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И БУМАГИ

СПОСОБ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ

С.Ю. Анашенков, Е.С. Каян

Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия, Институтский пер, 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия) E-mail: kaf.chemdrev@mail.ru

В настоящее время актуальна разработка ресурсосберегающих технологий с применением более эффективных экстрагентов и экстракционного оборудования. Один из возможных и перспективных вариантов переработки древесной зелени (ДЗ) – способ, основанный на водно-щелочной обработке в роторно-пульсационном аппарате (РПА).

РПА относятся к аппаратам, реализующим метод многофакторного воздействия на химико-техноло–гические процессы, низкая энергоемкость которого обусловлена тем, что обрабатываемая среда является одновременно и источником и объектом гидромеханических колебаний, благодаря чему коэффициент полезного действия аппарата возрастает [1].

Выбор водно-щелочного раствора в качестве экстрагента обусловлен тем, что в экстракт, наряду с водорастворимой группой веществ, могут перейти группы соединений «средней полярности», представленные в основном фенольными соединениями, не экстрагируемые в существующих технологиях, и группы малополярных соединений, образующие при обработке растворимые в водно-щелочном экстракте соли кислот.

На начальном этапе работы установили влияние ширины прорезей ротора на эффективность водно-щелочной обработки древесной зелени ели в роторно-пульсационном аппарате. При повышении ширины прорезей ротора наблюдается увеличение выхода органических веществ в получаемых мисцеллах в ряду 6, 8, 10 мм – от 16,2 до 18,6% и наблюдается повышение эффективности измельчения древесной зелени ели, выражающееся в увеличении выхода наименьших фракций твердого остатка: для фракции менее 0,125 мм – с 3,7 до 4,5%, и с 12,1 до 15,2% – для фракции 0,125–0,25 мм (в % к твердому остатку), здесь и далее средние значения трех опытов.

Изменение гидромодуля водно-щелочной обработки от 12 до 16 (в пересчете на сух. сырье) приводит к увеличению выхода органических веществ в мисцелле с 17 до 20% при ширине прорезей ротора 10 мм и с 12 до 17% – при 6 мм. Но концентрация извлекаемых органических веществ в мисцелле с увеличением гидромодуля падает: с 2,3 до 1,7% при прорезях в роторе 10 мм и с 1,6 до 1,3% при 6 мм.

Повышение концентрации щелочи в растворе с 0,2 до 0,8% приводит к увеличению выхода органических веществ с 12 до 19% к массе сухой древесной зелени и увеличению выхода фракций: 0,5–1,0 мм с 18 до 35%; 0,25–0,5 мм с 10 до 15%; 0,125–0,25 мм с 7 до 10%; менее 0,125 мм с 1,5 до 3%.

Повышение продолжительности обработки с 2 до 10 мин приводит к увеличению выхода органических веществ с 19 до 22% к массе сухой древесной зелени и увеличению выхода наименьших фракций твердого остатка.

Из экспериментальных данных по экстракции мисцелл и промывных вод различными растворителями (петролейный эфир, этилацетат, бутилацетат, бутанол и их смесями) следует, что наиболее приемлемыми растворителями для проведения процесса последовательной экстракции являются петролейный эфир (80–100 °С) и бутилацетат; наилучшим интервалом значений pH для экстракции диапазон от 6 до 7; последовательная экстракция мисцелл петролейным эфиром и бутилацетатом позволяет получить до 1,4% липидов и до 1,4% фенольных соединений. В промывные воды первых трех ступеней промывки переходит около трети от веществ, растворимых в петролейном эфире и около половины от веществ, растворимых в бутилацетате по сравнению с мисцеллой; экстракция мисцелл и промывных вод органическими растворителями не зависит от модуля экстракции (0,5–2,0).

Были проведены исследования морфологической структуры и изучены сорбционные свойства отработанной древесной зелени. Из полученных данных следует, что наибольшей сорбционной емкостью по метиленовой сини (МС) обладает фракция меньше 0,125 мм (около 100 мг МС/г сух. сырья). Сорбционная способность сорбента из твердого остатка выше, чем известного энтеросорбента Полифепана (около 80 мг МС/г сух. сырья).

Установлено, что сорбент из отработанной древесной зелени практически не токсичен (4 класс опасности) при разных путях поступления в организм лабораторных животных.

Для оценки специфической активности сорбента была проведена серия опытов по действию препарата при отравлении различными веществами. Установлено, что отработанная древесная зелень, в сравнении с полифе-

паном, оказывает аналогичный или больший лечебный эффект при отравлении организма животных (крыс, мышей) ацетатом свинца, четыреххлористым углеродом или этанолом.

Список литературы

1. Промтов М.А. Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика. М., 2001. С. 6–7.

РАСТИТЕЛЬНЫЕ ЭКСТРАКТЫ В ТЕХНОЛОГИИ МОЛОКОСОДЕРЖАЩИХ НАПИТКОВ

Е.И. Мельникова, Е.В. Богданова, М.О. Фисенко, Я.И. Коренман, С.И. Нифталиев

Воронежская государственная технологическая академия, пр. Революции , 19, Воронеж, 394000, (Россия) E-mail: ekaterina2619@rambler.ru

Современные тенденции развития пищевой промышленности предусматривают увеличение производства продуктов со смешанным сырьевым составом, использующих как традиционные, так и новые виды сырья растительного и животного происхождения.

Нами разработаны новые вкусоформирующие добавки-подсластители путем экстрагирования физиологически ценных компонентов растительного сырья (стевия, якон) депротеинизированной творожной сывороткой.

Стевия *(Stevia Rebaudiana Bertoni)* – интенсивный подсластитель натурального происхождения, характеризующийся многочисленными эффектами позитивного воздействия на организм человека. Сладость листьев стевии обусловлена наличием комплекса из 8 дитерпеновых гликозидов (стевиозида, ребаудиозидов А, В, С, Д, Е, стевиолбиозида, дуклозида), которые относятся к органическим соединениям неуглеводной природы.

Якон *(Polymnia Sonchifolia Poepp. & Endl)* – многолетнее растение, в корнеплодах которого содержатся фруктоза, инулин, олигофруктаны, клетчатка, жиры, белки, свободные аминокислоты, макро- и микроэлементы.

В качестве экстрагента пищевых веществ растительного сырья предложено применять депротеинизированную творожную сыворотку, полученную методом молекулярно-ситовой фильтрации. Ультрафильтрат характеризуется более высокой биологической и коллоидной стабильностью в сравнении с исходной творожной сывороткой, а также наличием лактозы – активного редуцирующего сахара со слабыми кислотными свойствами, способного сорбировать осмофорические компоненты растительного сырья, что позволяет маскировать специфический сывороточный запах. Кроме того, активная кислотность депротеинизированной творожной сыворотки не требует дополнительного расхода пищевых кислот, повышает эффективность экстрагирования и позволяет переходить в раствор вкусоароматическим соединениям (полисахариды, пигменты, дубильные вещества, циклические спирты), а также антиоксидантам, микроэлементам и витаминам.

Углеводный состав экстракта пищевых компонентов из листьев стевии представлен олигосахаридом, лактозой и дитерпеновыми гликозидами, молочно-растительного экстракта якона – инулином, фруктозой, глюкозой, а также лактозой. Новые модифицированные формы творожной сыворотки характеризуются обширным набором макро-, микроэлементов и витаминов. Все перечисленные нутриенты в соответствии с ГОСТ Р 52349–2005 относятся к функциональным, что позволяет применять полученные экстракты как вкусоформирующие добавки-подсластители в производстве пищевых продуктов.

С применением метода капиллярного электрофореза на приборе «Капель-105» проанализирован аминокислотный состав молочно-растительных экстрактов стевии и якона. Установлено, что в процессе экстрагирования происходит обогащение депротеинизированной творожной сыворотки аминокислотами, в том числе незаменимыми – главным критерием биологической ценности продукта.

Амперометрическим методом на приборе «ЦветЯуза-01-АА» установлена высокая антиоксидантная активность молочно-растительных экстрактов стевии и якона (148 и 122 мг/дм^3 соответственно в пересчете на дигидрат кверцетина), обусловленная содержанием биофлавоноидов, катехинов, витаминов С и Е, селена.

Комплекс ценных свойств модифицированных форм творожной сыворотки реализован в технологиях комбинированных молочно-растительных напитков – аперитивов и безалкогольных газированных напитков.

Рецептуры напитков составляли с учетом органолептических показателей и физико-химических требований, предъявляемых к данной ассортиментной группе продуктов. Для их оптимизации применен симплекс-метод. Критерии оптимизации рецептуры аперитива – органолептические и физико-химические показатели, рецептуры безалкогольного газированного напитка – максимальная пищевая ценность продукта.

Модификация технологий производства напитков с экстрактами выполнена с учетом корректировки процесса инверсии сахарозы, которую предусматривается проводить в присутствии ультрафильтрата, и введения дополнительных стадий подготовки растительного сырья, получения ультрафильтрата творожной сыворотки и молочно-растительных экстрактов стевии и якона, с полным сохранением последовательности и режимов традиционных технологий.

Представленные рецептуры открывают новые возможности в решении проблемы комплексной, экономически целесообразной и экологически безопасной переработки вторичного молочного сырья, обеспечивающие замкнутый цикл производства.

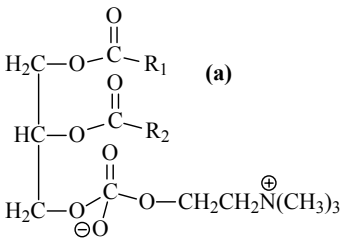
Напитки с молочно-растительными экстрактами могут быть отнесены к нейроцевтической функциональной группе, поскольку характеризуются высоким содержанием антиоксидантов, аминокислот, витаминов, минеральных соединений, полифенолов и оказывают антистрессовое, гипогликемическое действие, повышают резистентность и работоспособность организма. Вместе с тем они обладают качественно новыми органолептическими показателями, высокой пищевой ценностью и расширяют ассортимент продукции функциональной направленности.

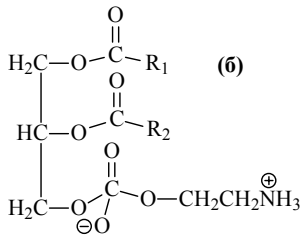
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ ИНГРЕДИЕНТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

П.Б. Разговоров, О.Н. Захаров, В.Ю. Прокофьев

Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Ф. Энгельса, 7, Иваново, 153000 (Россия) E-mail: razgovorov@isuct.ru

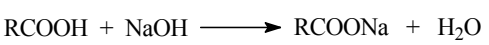
С целью повышения устойчивости к окислению растительные масла очищают от примесных веществ – фосфатидов, свободных жирных кислот (СЖК), красящих компонентов, катионов тяжелых металлов и восков. Структурные формулы основных форм фосфатидов, представляющих собой несимметричные диэфиры фосфорной кислоты и триглицеридов – фосфатидилхолина (1а) и фосфатидилэтаноламина (1б), указывают на наличие у них различных видов зарядов, что обеспечивает возможность взаимодействия таких веществ с заряженными поверхностями твердых тел, введенных в растительные масла.





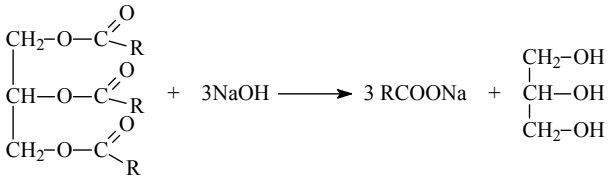
(1)

Выделение фосфатидов не всегда выступает основной технологической задачей очистки растительных масел. Типовые способы очистки, как правило, предусматривают обработку масла раствором гидроксида натрия с протеканием реакции омыления СЖК:



(2)

При этом возможно частичное омыление нейтральных жиров щелочным агентом:



(3)

Затем в растительное масло обычно вводят адсорбенты на основе природных глин, содержащих оксиды кремния и алюминия, с целью выделения красящих веществ – каротиноидов (полиненасыщенных углеводородов формулы $C_{40}H_{56}$), ксантофиллов (высокомолекулярных спиртов, альдегидов и кетонов), а также хлорофиллов (производных двухосновных кислот, один карбоксил которых этерифицирован метиловым спиртом, а другой – спиртом фитолом), – $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ и $C_{55}H_{70}O_5N_4Mg$. В отдельных случаях (при очистке хлопкового масла) требуется также выделить госсипол – полифенол формулы $C_{30}H_{30}O_8$ с двумя карбоксильными группами. Поскольку в состав растительных масел входят примесные вещества различной природы и строения, адсорбция в отношении полярных групп и доноров неподеленной пары электронов носит избирательный характер. Дифильные вещества большей молекулярной массы сорбируются лучше, чем соединения малой молекулярной

массы, ароматические и фенольные вещества – лучше алифатических, а непредельные – активнее насыщенных. В принципе, чем выше степень смачивания поверхности сорбента примесным веществом масла, тем лучше это вещество будет на ней адсорбироваться. Кроме того, для адсорбции сопутствующих растительному маслу веществ с дифильными свойствами более подходят сорбенты, подвергнутые кислотной обработке (активации), у которых на поверхности находятся ионы водорода в виде $(HAlSiO_4)_x$.

Нами выявлены перспективы обработки растительных масел различными алюмосиликатными сорбентами. В первую очередь эти сорбенты должны контактировать с полярными и поверхностно-активными примесями растительных масел – водой, мылами, фосфолипидами, а затем с соединениями пигментного комплекса (каратиноидами, хлорофиллами и др.). Однако, как известно, и частицы восков по мере снижения температуры способны накапливать электрический заряд. Отсюда вытекает, что алюмосиликатные агенты, хотя бы с химических позиций, способны выполнять в маслосодержащей системе функции сорбента и в отношении ВС.

Часть ячейки (I) природных силикатов состоит из водородного иона, присоединенного к комплексному иону алюминия. Эта комбинация создает на поверхности соединение типа $NaO–AlO_2$ и $HO – AlO_2$ (льюисовский центр). Другая часть (II) включает гидроксид кремния, связанный через кислород с кислотным комплексом алюминия (бренстедовские центры). Наличие этих центров у молекул неорганических веществ обеспечивает получение связок с примесными веществами растительных масел. При этом контакт происходит не только с алюмосиликатным скелетом, но и с адсорбированными на поверхности веществами, что важно для изучения слабо освещенного в литературе механизма взаимодействия восков с материалом сорбента. В этой связи нами предложен механизм возникновения зародышей восковых осадков в системе «природный сорбент – ВС – растительное масло», согласно которому бренстедовский центр материала сорбента включается в образование Н-связи с одной молекулой ВС в растительном масле, однако с этим центром возможны контакты и второй молекулы ВС. Материал сорбента обеспечивает стабилизацию конформации молекулы ВС; с увеличением его количества происходит иммобилизация системы:

$$\text{сорбент (1 молекула)} + \text{ВС (1 молекула)} \rightarrow \text{комплекс (1 : 1)}; \quad (4)$$

$$\text{сорбент (1 молекула)} + \text{ВС (2 молекулы)} \rightarrow \text{комплекс (1:1)} + \text{ВС (1 несвязанная молекула)}; \quad (5)$$

$$\text{сорбент (2 молекулы)} + \text{ВС (2 молекулы)} \rightarrow \text{комплекс (2:2)}. \quad (6)$$

По истечении периода зародышеобразования (стадия I), индивидуального для каждого алюмосиликатного материала, начинается стадия роста восковых осадков (стадия II). Показано, что введение 0,1–2,0 мас. % отечественных опоковидных, бентонитовых и каолиновых глин и α-глинозема в соевое масло с $C_{СЖК}$ = 0,07 моль/л дает не только высокий отбеливающий эффект (цветное число снижается с 35 до 10–12 мг I_2/100 мл), но и обеспечивает снижение в 6–10 раз остаточного содержания ВС. Схожая динамика при малых расходах сорбентов (0,1 мас. %) наблюдается и на образцах рафинированного соевого масла: через 5–6 ч экспозиции при 12 °С остаточная концентрация ВС близка к равновесной (~90 мг/кг). При выделении восков из масел с $C_{СЖК} \leq$ 0,007 моль/л выявлено, что период зародышеобразования, отвечающий процессу сорбции ВС на минеральной поверхности (стадия I), составляет: 1,5–2 ч – для подсолнечного и 1 ч – для соевого и льняного масел. Последующий рост восковых осадков (стадия II), независимо от введенного материала, протекает за 4–5 ч по типу Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Отличные результаты получены на отработанном перлите в смеси с поваренной солью (1 : 1), что связано с попутным поступлением в систему примесных восков (12,4 мас. %), осколки кристаллов которых уже представляют собой готовые зародыши. Введение зикеевской опоки и германской отбельной земли Tonsil Optimum 210 FF позволяет добиться отличных результатов, если концентрации в системе неорганического сорбента и сорбата (ВС) близки или сопоставимы (различаются в 1,5–2 раза). Замена импортного материала бентонитовыми, опоковидными и каолиновыми отечественными глинами требует увеличения продолжительности процесса от 5 до 6 ч либо проведения активации отечественных природных сорбентов. Установлено, что для всех случаев сорбция восков на поверхности алюмосиликатов (как природных, так и активированных) при ведении их в растительные масла подчиняется уравнению кинетики первого порядка.

Режимы очистки следует подбирать применительно к виду сопутствующих веществ. Так, введение в льняное масло 1,5–2,0 мас. % сорбента на основе смеси каолинита (80–95%) и β–кварца (остальное), обработанного яблочным уксусом, и смешивание в течение 30 мин при 80–85 ˚С способствуют снижению цветного числа масла более чем в 2 раза. Эффективность отбеливающего действия сопоставима с результатом, полученным на сорбенте фирмы Engelhard. В то же время достигается снижение в масле остаточного содержания восков (в 5–6 раз), что является не менее важным фактором. Ведь воски, переходя в масло из сырья при температуре извлечения, впоследствии охлаждаются и образуют «сетку» взвешенных частиц, наличие которых, при их относитель-

ной безвредности для организма, препятствует усвоению биологически ценных компонентов жиров – таких, например, как производные линоленовой кислоты, входящие в состав клеточных мембран человека. С целью предотвращения этого нежелательного явления масла, как правило, вымораживают при 12 °С в течение 6–8 ч и затем фильтруют. Нами установлено, что введение в масло лишь 0,05–0,50% природного сорбента, обработанного 6%-ным раствором уксусной кислоты (отношение Т : Ж = 1 : 1), обеспечивает сокращение цикла кристаллизации восков до 4–5 ч. По данному критерию отечественный сорбент несколько уступает аналогу Engelhard, однако его использование позволяет достичь остаточного содержания ВС в масле (после фильтрации) 90 мг/кг, отвечающего показателю их растворимости в растворах триглицеридов.

Не следует забывать, что воски в масле находятся в связанном состоянии с фосфатидами, что объясняет их присутствие в масле в растворенном виде. Воздействие различных кислот позволяет разрушить или ослабить эти связи. Например, распыление на поверхности сорбентов растворов неорганической фосфорной кислоты и термообработка при 105–115 °С приводят к образованию продуктов неполного гидролиза смешанного кремниевофосфорного ангидрида, при введении которых в растительные масла сущность процессов сводится к взаимодействию трудногидратируемых фосфатидов с кислотой на границе раздела фаз «масло–сорбент». Тем не менее после обработки масел таким реагентом требуется проводить нейтрализацию в мыльно-щелочной среде по обычной схеме либо дистилляционное раскисление при 230 °С и остаточном давлении 0,3 кПа. Нами предлагается упростить данный способ путем предварительного измельчения материала природного сорбента с перкарбонатом натрия и обработки продукта измельчения 20–25%-ными растворами фосфорной кислоты. При этом удается добиться уменьшения в растительных маслах СЖК – в 1,5–2,5 раза, содержание промоторов окисления (катионов меди и никеля) снижается в 2–3 раза, а концентрация соединений железа в масле изменяется мало. Эффект объясняется тем, что катионы металлов входят в состав фосфорсодержащих веществ и, образуя с ними прочные связи ионного типа, могут выделяться с ними попутно, а также тем, что соединения никеля отлично сорбируются кварцем при данном значении pH на поверхности сорбента (≈5). Кроме того, соединения натрия способны взаимодействовать с молекулами несвязанной фосфорной кислоты и давать нерастворимые в масле фосфаты, на поверхности которых кристаллизуются воски. Характерно, что итог выделения указанных примесных веществ растительных масел на сорбенте после его щелочно-кислотной активации и сушки (при 105–115 °С) не сопровождается существенным изменением перекисных чисел масел.

Перспективные направления следует связывать с поиском путей утилизации отработанных сорбентов. Таковые содержат до 40 мас. % растительного масла и могут применяться в качестве добавок к комбикормам, в области парфюмерии и косметики, при изготовлении моющих и чистящих паст, представляют большой интерес для классической и альтернативной медицины.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ ОЧИСТКЕ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА НА КАОЛИНИТЕ

В.Ю. Прокофьев, П.Б. Разговоров, О.Н. Захаров

Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Ф. Энгельса, 7, Иваново, 153000 (Россия) E-mail: razgovorov@isuct.ru

Одним из распространенных способов очистки растительных масел от примесей является применение сорбентов на основе природных алюмосиликатов, в частности, каолиновых глин. Использование глин обусловлено их уникальными свойствами – на поверхности имеются как кислотные, так и основные поверхностные центры [1]. Это позволяет извлекать из жидкой фазы широкий спектр различных химических соединений.

Нами была исследована глина Веселовского месторождения (Донецкая обл., Украина), основным минералом которой является каолинит. рК-спектроскопией на поверхности частиц обнаружены протонные кислотные центры по Бренстеду, апротонные кислотные центры по Льюису и основные протоноакцепторные центры. Бренстедовские центры (17 ммоль/г) образованы поверхностными гидроксильными группами у атома алюминия, связанного с двумя кремнийкислородными тетраэдрами решетки каолинита. Льюисовские центры (10 ммоль/г) дают координационно-ненасыщенные атомы Al, основные центры (13 ммоль/г) – поверхностные атомы кислорода с заполненной электронной оболочкой.

Для изменения сорбционных свойств каолинита используют модифицирование кислотами. Более «мягкое» модифицирование обеспечивает действие органических кислот, в частности, уксусной кислоты (УК) [2, 3]. Согласно данным ИК-спектроскопии, при таком модифицировании поверхности каолиновой глины происходит слабо выраженное деалюминирование кристаллической структуры алюмосиликата и появление на поверхности

частиц карбоксилатных групп, причем эти процессы четко прослеживаются лишь при относительно высокой концентрации УК (> 50 мас. %). На рК спектрах модифицированной глины между 4…6 обнаружена группа кислотных центров (140 ммоль/г), основные же центры отсутствуют. Это дает веские основания полагать, что при взаимодействии каолинита и УК протекают два процесса. Сначала, при малых концентрациях кислоты, превалирующим является взаимодействие гидроксильной группы УК с основными протоноакцепторными центрами поверхности каолинита, что приводит к нейтрализации последних. При дальнейшем повышении концентрации УК электроноакцепторные льюисовские центры реагируют с карбонильным кислородом УК, характеризующимся заполненной внешней орбиталью. В итоге на поверхности частиц имеем координационно-насыщенный атом Al и карбоксилат в монодетантной форме, гидроксильная группа которого дает протонодонорный центр по Бренстеду. При деалюминировании каолинита кислотой на месте атома Al возникает льюисовский центр, который образован атомом Si с избыточным положительным зарядом.

В ИК-спектрах веселовской глины в композиции с жидким натриевым стеклом (ЖС) обнаруживается практически полное исчезновение поверхностных гидроксильных групп каолинита и появление в области средних частот новых полос поглощения. На рК спектрах можно наблюдать только пики основных центров в области 11…12; суммарное содержание их ≈ 128 ммоль/г. Таким образом, бренстедовские поверхностные центры нейтрализуются при катионном обмене, в льюисовские – за счет адсорбции силикатных групп ЖС по электрононасыщенным атомам кислорода. В итоге на поверхности присутствуют только электронодонорные основные центры.

Описанные свойства каолинита обусловливают протекание сорбционных процессов в ходе очистки растительных масел от примесных ингредиентов. Так, например, свободные жирные кислоты из растительных масел могут адсорбироваться двумя путями: нейтрализацией гидроксильных групп основными протоноакцепторными центрами поверхности сорбента по кислотно-основному механизму Бренстеда либо за счет взаимодействия координационно-ненасыщенных льюисовских центров каолинита с заполненной электронной оболочкой карбонильного кислорода СООН-групп (как и в случае с УК). Наличие подвижных катионов натрия в молекулах ЖС существенно увеличивает степень нейтрализации жирных кислот. Это подтверждают экспериментальные данные по очистке подсолнечного масла [4, 5]: максимальное снижение содержания в них свободных жирных кислот наблюдается при использовании композиции веселовской глины с ЖС, тогда как минимальная степень очистки – характерна для сорбентов, модифицированных УК.

Пероксидные соединения, имея свободную пару электронов во внешней сфере, взаимодействуют с электроноакцепторными поверхностными центрами по Льюису. Это согласуется с фактом повышения степени очистки подсолнечного и льняного масел от перекисных соединений на сорбентах из каолиновой глины, модифицированной УК [2, 5].

Молекулы примесных восков в растительных маслах включают карбонильный кислород, наличие которого обусловливает адсорбцию на льюисовских кислотных центрах каолинита. Действительно, согласно нашим данным [3, 6], модифицированные кислотой сорбенты из каолиновых глин обеспечивают рост степени очистки растительных масел от восков.

В структуре примесных фосфатидов также имеются атомы кислорода, которые в маслосодержащих средах могут образовывать связи с координационно-ненасыщенными атомами алюминия. Кроме того, фосфатиды включают аминогруппу, дающую катионы аммония при взаимодействии с протонодонорными бренстедовскими центрами. Соответственно, и более высокая степень очистки растительных масел от фосфатидов достигается на сорбентах из глины, модифицированной УК [5].

Важную роль при выделении из растительных масел всех указанных соединений играют водородные связи, образующиеся между атомом кислорода извлекаемых ингредиентов и водородом гидроксильных групп каолинита (бренстедовские кислотные центры).

Катионы примесных металлов (меди, цинка, железа и др.) в процессе очистки подсолнечного масла проявили себя, с одной стороны, как основания по Бренстеду, замещая протон в гидроксильных группах каолинита, а с другой – как кислоты по Льюису, взаимодействуя с электронодонорным основным центром, образованным поверхностным атомом кислорода.

Качественную идентификацию структуры и поверхностных групп сорбентов на основе каолиновых глин по данным ИК-спектроскопии проводили с использованием монографии [7]. Количественную оценку поверхностных групп осуществляли согласно [8].

Список литературы

1. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев, 1988. 248 с.
2. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В. и др. Экструзионное формование сорбентов на основе каолина // Стекло и керамика. 2007. №8. С. 29–32.
3. Разговоров П.Б., Ситанов С.В., Прокофьев В.Ю., Смирнов К.В. Прогнозирование качества очистки растительных масел от восков в присутствии белой глины // Химия растительного сырья. 2007. №4. С. 111–116.

4. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В. и др. Очистка льняного масла на модифицированной белой глине // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50, Вып. 6. С. 56–59.
5. Прокофьев В.Ю., Захаров О.Н., Разговоров П.Б., Ильин А.П. Модифицированные алюмосиликатные сорбенты для очистки растительного масла // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51, Вып. 7. С. 65–69.
6. Разговоров П.Б., Макаров С.В., Пятачков А.А. и др. Сорбент для выделения примесных ингредиентов из растительных масел // Масла и жиры. 2006. №5 (63). С. 10–11.
7. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск, 1984. 248 с.
8. Рязанов М.А., Дудкин Б.Н. Изучение кислотно-основных свойств суспензий γ-Al_2O_3 методом рК-спектроскопии // Коллоид. журн. 2003. Т. 65, №6. С. 831–836.

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ПРОДУКЦИИ

О.Б. Рудаков[1], Л.В. Рудакова [2]

[1]Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж, 394006 (Россия) E-mail: robi@vmail.ru

[2]Воронежская государственная медицинская академия, ул. Студенческая, 10, Воронеж, 394000 (Россия) E-mail: robi@vmail.ru

Актуальной проблемой производства, хранения, переработки растительного сырья, а также реализации пищевой продукции на его основе является экспертиза их качества. В первую очередь должна быть обеспечена безопасность продукции. Для этих целей необходимо контролировать допустимый уровень или отсутствие токсических веществ: тяжелых металлов, ядохимикатов, органических токсинов и других экотоксикантов. Второй задачей экспертизы качества продукции является определение пищевой ценности: аминокислотного, жирнокислотного, углеводного, микроэлементного состава, содержания витаминов, других биологически активных веществ, например, антиоксидантов или интегральной антиоксидантной активности. Повышение уровня жизни населения, с одной стороны, и уровня развития пищевой химии, позволяющей из дешевого сырья получать продукцию близкую по органолептике натуральной дорогостоящей, делает актуальной третью задачу – идентификацию высококачественной продукции, выявление низкосортной и фальсифицированной.

Эффективное решение этих задач невозможно без применения инструментальных методов анализа. Современная лаборатория должна быть оборудована атомно-адсорбционными спектрометрами или альтернативными электрохимическими приборами для определения тяжелых металлов и микроэлементов. Для определения пестицидов и других ядохимикатов, которыми обрабатываются растительные культуры, необходимы газовые или жидкостные хроматографы, оснащенные селективными детекторами и специальными колонками. Специальные ионные хроматографы необходимы для определения аминокислот (аминоанализаторы) и низкомолекулярных углеводов. Для анализа белков, полисахаридов целесообразно применение эксклюзионной жидкостной хроматографии. Определение токсических примесей в винной, ликероводочной продукции, жирнокислотного состава в масложировой продукции требует наличия капиллярного газового хроматографа. Для контроля над содержанием витаминов, консервантов, полиароматических углеводородов, фенольных экотоксикантов, антибиотиков необходимы современные ВЭЖХ-хроматографы с 2-3 детекторами и возможностями работы в градиентном режиме. Экспресс-анализ качества растительной продукции и продуктов питания невозможен без ультрафиолетовых, видимых и инфракрасных спектрофотометров, флуориметров, люминоскопов и др. Для анализа зерновой, масличной продукции нашли применение ЯМР-спектрометры.

Для контроля качества продукции в режиме тестирования или on-line в последнее время стали развиваться такие мультисенсорные системы, как «электронный глаз», «электронный нос» и «электронный язык». В первом случае применяются цифровые технологии контроля цветности и морфологии продукции с помощью сканеров, фото- и вебкамер. Электронный нос и язык – системы, состоящие из набора химических сенсоров, имеющих разную селективность либо к летучим, либо к растворенным компонентам. Все три метода требуют соответствующего программного обеспечения, типа искусственных нейронных систем, обученных распознавать образы качественной и некачественной продукции, выявлять аутентичность или фальсификацию продукта. Некоторые инструментальные методы, используемые или перспективные в контроле качества масложировой продукции приведены в таблице.

Важным аспектом в развитии методов контроля является усовершенствование методов пробоподготовки. Современные инструментальные методы контроля качества растительного сырья и продукции на его основе предъявляют достаточно жесткие требования к пробе аналита, вводимой в дозатор прибора. В настоящее время широко используются для подготовки образцов и концентрирования аналитов сорбционные и экстракционные методы. Актуальной остается жидкостно-жидкостная экстракция, широкое применение получила твердофазная экстракция. Для выделения термолабильных аналитов в нативной форме перспективными методами являются

экстракция гидрофильными растворителями в присутствии высаливателей, с применением вымораживания водной фазы или холодная жидкостная экстракция, например, ацетонитрилом, который с водой образует при температурах 271–269 К две несмешивающиеся жидкие фазы. Многие природные биологически активные вещества при этом перераспределяются в ацетонитрильную фазу с хорошим коэффициентом распределения и высокой степенью экстракции. Этот способ концентрирования успешно испытан на стадии пробоподготовки в определении фенольных соединений в водных растворах методом обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Методы инструментального контроля качества масложировой продукции

Метод анализа	Определяемые показатели
Хромато-масс-спектрометрия	Жирнокислотный состав, состав стеринов, содержание цис-, транс-изомерных жирных кислот, ароматизаторов, консервантов, красителей, антиоксидантов
Капиллярная ГЖХ ГОСТ Р 51483-99	Жирнокислотный состав, состав стеринов, содержание цис-, транс-изомерных жирных кислот, ароматизаторов
Насадочная ГЖХ, ГОСТ Р 51471-99, ГОСТ Р 50206-99	Наличие фитостеринов (β-ситостерина), наличие бутилоксианизола и бутилокситолуола
ВЭЖХ с СФД, РМД, ДСР	Жирнокислотный и триглицеридный состав, жирорастворимые витамины (А, D, Е, К) антиоксиданты, красители, каротиноиды, консерванты, углеводы, подсластители, экстракты плодовые и ягодные, эмульгаторы, микотоксины
Парофазный анализ (хэдспейс-анализ)	Летучие компоненты над образцом жира
Пиролитическая ГЖХ	Продукты пиролиза жиров
Тонкослойная ЖХ	Тоже, что и ВЭЖХ, фосфолипиды, микотоксины
Капиллярный электрофорез	Состав фосфолипидов, свободные жирные кислоты, аминокислоты
Люминесцентный анализ, люминесцентная микрофотография	Люминесценция некоторых компонентов жиров, микроструктура продукции, микробиологические показатели
Дифференциальный термический анализ	Теплофизические эффекты при плавлении жиров, триглицеридный состав
Химический и органолептический анализ	Набор стандартных физических, химических и органолептических показателей
ИК-спектроскопия ГОСТ Р 52100-2003	Наличие транс-изомерных кислот, фосфолипидов, влага, сырой протеин, клетчатка
Импульсная ЯМР-спектрометрия ГОСТ Р 52179-2003	Содержание твердого жира при разных Т,^{o}С, одновременное определение содержания масла и воды
Цветометрия (цифровая микрофотография и макрофотография, сканерметрия)	Определение цветного числа, определение биологически активных веществ и примесей по цветным тестам
Мультисенсорная система «электронный нос»	Летучие компоненты над образцом жира, аутентичность продукции
Мультисенсорная система«электронный язык»	Наличие экотоксикантов, аутентичность продукции
Мультисенсорная система «электронный глаз»	Цветное число, аутентичность и морфология продукции, качество семян
Амперометрия и кулонометрия	Суммарная антиоксидантная активность
Атомно-адсорбционная спектроскопия	Тяжелые металлы

Список литературы

1. Рудаков О.Б., Пономарев А.Н., Полянский К.К., Любарь А.В. Жиры. Химический состав и экспертиза качества. М., 2005.
2. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В. и др. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж, 2004.
3. Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б., Славинская Г.В., Дроздова Н.В. Пигменты пищевых производств (меланоидины). М., 2008. 246 с.
4. Полянский К.К., Рудаков О.Б., Подпоринова Г.К. и др. Натуральные и искусственные подсластители: свойства и экспертиза качества. М., 2009. 256 с.
5. Полянский К.К., Снегирев С.А., Рудаков О.Б. Дифференциальный термический анализ пищевых жиров. М., 2004. 86 с.
6. Хрипушин В.В., Рудакова Л.В., Рудаков О.Б., Байдичева О.В. Цветометрические методики определения цветного числа растительных масел // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. №5. С. 9–12.
7. Рудаков О.Б. Контроль микотоксинов имунноферментными методами анализа // Масла и жиры. 2008. №5. С. 21–23.
8. Ломова Т.С., Хрипушин В.В., Болотов В.М., Байдичева О.В., Рудаков О.Б. Цветометрическое количественное определение антоциановых пигментов в спиртовых и водных растворах // Пиво и напитки. 2008. №1. С. 42–44.
9. Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Григорьев А.М. Определение ионола в растительных маслах методом обращенно-фазовой ВЭЖХ // Журнал аналитической химии. 2008. №6. С. 599–602.
10. Григорьев А.М., Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф. Особенности хроматографического поведения антоцианов в условиях гидрофильной (обращенно-фазовой) ВЭЖХ. Определение антоцианов в сокосодержащих напитках // Хроматография на благо России. М., 2007. С. 114–134.
11. Калач А.В., Ковалева О.В., Рудакова Л.В., Рудаков О.Б. Перспективы контроля качества растительных масел и жиров. Инфор. бюллетень // Масла и жиры. 2007. №7. С. 20–22.
12. Григорьев А.М., Дейнека В.И., Староверов В.М., Рудаков О.Б. Новые экспресс-методики определения жирорастворимых витаминов в сиропе «олиговит» и таблетках «алфавит» методом ВЭЖХ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6, №1. С. 62–69.

ВНЕДРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЭКСТРАКТОВ ИЗ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БАВ В МЕДИЦИНЕ

В.И. Рощин, В.С. Султанов

Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия) E-mail: kaf.chemdrev@mail.ru

На конференции 2007 г. были представлены результаты разработки технологии экстрактивных веществ из древесной зелени хвойных – отхода лесозаготовки с получением средств защиты растений (инсектициды, репелленты), препаратов для медицины, косметической и пищевой промышленности.

В середине 2008 г. закончено проектирование и строительство производства в Томской области с инвестициями зарубежной фирмы. Около тридцати процентов нестандартного оборудования (промышленная хроматография, низкотемпературные кристаллизаторы и центрифуги и др.) разработано, спроектировано и установлено исходя из требований технологии. В процессе пуска производства отработанная в лабораторных условиях технология при масштабировании показала свою работоспособность. Но качество препаратов, достигнутое в лабораторных условиях, оказалось в производстве ниже. Некоторые стадии, особенно хроматографии и фильтрации продуктов, потребовали дополнительной проработки. В начале 2009 г. производство вышло на проектную мощность.

Также в 2007 г. на конференции были представлены данные по влиянию полипренолов растительного происхождения на сперматогенез. Несмотря на положительные эффекты влияния полипренолов на сперматогенез, механизм действия был не выяснен. Учитывая более ранние работы по влиянию полипренолов на различные отделы головного мозга (стриатум, продолговатый мозг, гипофиз и др.), ферментные системы (бутирил- и ацетилхолин–эстеразы, моноаминоксидазы и др.), а также клинические исследования больных с нервно- психическими расстройствами различной этиологии предположили возможное действие полипренолов на гормональный статус организма.

Гормональный статус организма является одним из важнейших показателей его здоровья. Эндокринная система реагирует на любые изменения внешней и внутренней среды организма. Ухудшение экологической обстановки, добавление в пищевые продукты гормоноподобных соединений и стимуляторов, генетическая предрасположенность, стрессовые ситуации и, как следствие, психоэмоциональное перенапряжение приводят к развитию эндокринных патологий.

Кроме этого, нарушения гормонального статуса могут быть также связаны с возрастными процессами. Процесс старения сопровождается перестройкой эндокринной системы. Возникают изменения в синтезе гормонов и их концентрации в организме. Процесс старения часто приводит и к снижению количества рецепторов к гормонам в тканях органов-мишеней.

Гормональные сдвиги различной этиологии, в том числе старение, изменяют деятельность головного мозга, отдельных его структур, вызывают нарушения высших функций мозга. Считается, что существует тесная функциональная связь нервной и эндокринной систем и нарушение одной приводит к нарушению другой. Взаимовлияние этих систем проявляется и при патологиях гипофизарно-гонадной системы, особенно в мужском организме.

В качестве объекта исследования влияния полипренолов из хвои ели европейской на гормональный статус выбрали фолликулостимулирующий гормон (ФСГ), лютеинизирующий гормон (ЛГ), пролактин (ПГ) и тестостерон (ТГ).

Фолликулостимулирующий и лютеинизирующий гормоны – глюкопротеины. Они секретируются передней долей гипофиза. Клетками-мишенями для фолликулостимулирующего гормона служат клетки Сертоли. Действие фолликулостимулирующего гормона направлено на активацию сперматогенеза и синтез андрогенсвязывающего белка. Рецепторами лютеинизирующего гормона являются клетки Лейдига, и его действие направлено на стимуляцию выработки тестостерона.

Пролактин – гормон белковой природы. Секретируется клетками гипофиза – лактотрофами. У самцов млекопитающих стимулирует продукцию тестостерона. Совместно с лютеинизирующим гормоном способствует развитию половых органов. Под его влиянием увеличивается образование рецепторов для лютеинизирующего гормона в семенниках. В последние годы установлено, что пролактин оказывает влияние на патогенез развития тревожно-депрессивного синдрома.

Тестостерон – гормон стероидного типа ряда андростана. Вырабатывается в семенниках, частично в яичниках и надпочечниках. Основная часть в крови находится в связанном состоянии со специфическим транспортным белком. Последний может быть глобулином или альбумином. Альбуминовый комплекс проникает через гематоэнцефалический барьер. Гормон влияет на высшую нервную деятельность. Дефицит гормона снижает у человека физическую и интеллектуальную активность, повышает раздражительность и утомляемость, характеризует плохое настроение.

Выработанные для тестирования гормоны относятся по химическому строению к разным типам гормонов – белковый, гликопротеиновой и стероидной. По физиологическому воздействию указанные гормоны относятся к по-

ловым гормонам, а функционально – к гормонам эндокринной системы. Недостаточность эндокринной функции половых желез обусловлена многими факторами, в частности, удалением семенников, старением организма и др.

Исследование проведено на 230 половозрелых самцах крыс линии Вистар на базе ГУНИИЭМ РАМН. Содержание животных, питание, операционное вмешательство соответствовало требованиям методических рекомендаций. Удаление семенников у крыс-самцов проводили по Я.Д. Киршенблату. Лечение проводили лекарственной формой препарата полипренолов (Ропрен), выпускаемой фармацевтической фабрикой, в дозе 0,2 мл, дозы в 2 и 4 раза меньшие получали путем разбавления. Для получения дозы в 2 раза выше, чем в лекарственной форме, использовали субстанцию, содержащую 97,6% полипренолов. Из нее изготовляли лекарственную форму в лабораторных условиях. Использовали витамины B_{12} и B_6 фирмы "Sigma", состоящие на 99,0 и 98,7% из искомых соединений. Препараты вводили в течение 28 дней, ежедневно, перорально, начиная с 15 дня после операции.

Составлены контрольная и опытная группа. В контрольную группу входили интактные крысы-самцы и интактные животные, получавшие 0,2 мл лекарственной формы препарата полипренолов. Кроме них исследовали три группы гонадоэктомированных (ГЭ) самцов крыс: гонадоэктомированные самцы; гонадоэктомированные самцы, получавшие ежедневно подсолнечное масло (0,2 мл), и гонадоэктомированные самцы, получавшие витамины B_6 и B_{12} в дозе 0,05 мг каждого на 1 кг веса в 0,2 мл водного раствора.

Опытная группа состояла также из пяти подгрупп: гонадоэктомированные крысы с лечением 0,2 мл препарата ропрен; гонадоэктомированные крысы с лечением в дозе 2 раза меньшей; гонадоэктомированные крысы с лечением в дозе 4 раза меньшей; гонадоэктомированные крысы с лечением в дозе 2 раза меньшей и добавкой витаминов B_6 и B_{12} и гонадоэктомированные крысы с лечением в дозе в 2 раза выше, чем 0,2 мл препарата ропрен.

Из результатов эксперимента следует:

– у интактных самцов и в группе интактных самцов, получавших 0,2 мл препарата ропрен, как показал дисперсионный анализ данных, нет достоверного различия в уровне половых гормонов;

– у гонадоэктомированных самцов, получавших подсолнечное масло и витамины, не было выявлено достоверного различия в уровне гормонов по сравнению с контрольной группой гонадоэктомированных самцов крыс без лечения;

– у гонадоэктомированных самцов крыс без лечения наблюдалось повышение уровня фолликулостимулирующего, лютеинизирующего гормонов и пролактина в 20–30 раз (в зависимости от гормона), по сравнению с группой интактных крыс, и снижение в 3 раза уровня тестостерона в сыворотке крови;

– курсовая терапия препаратами полипренолов различной концентрацией гонадоэктомированных самцов крыс в опытной группе определила зависимость от дозы;

– доза в два раза меньшая лекарственной формы ропрен, без добавки витаминов и с добавкой витаминов несколько (на 10–20%) улучшила показатели гормонального статуса, а в дозе 4 раза меньшей – не выявила эффекта введения препарата по сравнению с контрольной группой гонадоэктомированных самцов крыс;

– лекарственная форма ропрен и в дозе два раза выше приводила к нормализации гормонального статуса, что выражалось в уменьшении концентрации фолликулостимулирующего, лютеинизирующего гормонов и пролактина и повышении содержании тестостерона в сыворотке крови по сравнению с гонадоэктомированными животными контрольной группы. Эти дозы нормализовали параметры гормонального статуса гонадоэктомированных животных практически к параметрам показателей интактных крыс в контроле.

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ МАКСИМАЛЬНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФЕНОЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ИЗ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ *FILIPENDULA ULMARIA L.*

М.Ю. Кудряшова, М.А. Ханина

Новосибирский государственный медицинский университет, ул. Красный проспект, 52, Новосибирск, 630091 (Россия) E-mail: masher8607@mail.ru

Лабазник вязолистный (*Filipendula ulmaria (L.) Maxim.*) – многолетнее травянистое растение, широко распространенное в Западной Сибири и европейской части России. Цветки л. вязолистного (*Filipendulae ulmariae flores*) и трава (*Filipendulae ulmariae herba)* применяются в отечественной и зарубежной медицине [1, 2].

На выход биологически активных веществ (БАВ) из лекарственного растительного сырья (ЛРС) оказывают влияние технологические параметры, поэтому целью работы явилась разработка оптимальных технологических параметров, позволяющих получить извлечение из надземной части *F.ulmaria* с наибольшим содержанием БАВ. В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи: определить зависимость извлечения фенольного комплекса из надземной части *F.ulmaria* от используемого экстрагента, размера частиц сырья, соотношения «ЛРС – экстрагент», продолжительности и кратности экстракции.

Объектом для исследования служило воздушно-сухое сырье *F.ulmaria,* собранное в фазу цветения в Новосибирской области (Тогучинский район, 2007 г.).

Методы исследования. Количественное содержание суммы фенолкарбоновых кислот (в пересчете на *транс*-коричную кислоту), суммы флавоноидов (в пересчете на рутин) и суммы кумаринов (в пересчете на умбеллиферон) определяли в извлечениях спектрофотометрическим методом [3].

Обсуждение результатов. На первом этапе нашего исследования была выявлена зависимость извлечения веществ фенольной природы из надземной части *F.ulmaria* от используемого экстрагента. Для анализа были взяты: вода очищенная и водно-спиртовые смеси с содержанием спирта 20, 40 и 70%. Сырье измельчали до частиц размером 1 мм. Извлечения получали трехкратной экстракцией, на водяной бане при кипении экстрагента в течение 30 мин, соотношении сырья и экстрагента при первой и второй экстракции – 1 : 30, при третьей экстракции – 1 : 20. Экспериментально установлено, что наилучшим экстрагентом является спирт этиловый 70%, так как им извлекается наибольшее количество веществ фенольной природы (табл. 1). Поэтому в дальнейшем в экспериментах использовали спирт данной концентрации.

Размер частиц оказывает влияние на процесс экстрагирования, так как от него зависит поверхность раздела фаз между сырьем и экстрагентом. Была выявлена зависимость извлечения фенольного комплекса из надземной части *F. ulmaria* от размера частиц. При измельчении сырья до частиц размером 1 мм выход фенольного комплекса наибольший (табл. 2). Считаем, что оптимальный размер частиц сырья – 1 мм.

Следующим фактором, влияющим на степень извлечения фенольного комплекса из сырья, является соотношение сырья и экстрагента. Была определена зависимость извлечения фенольного комплекса от соотношения «ЛРС – экстрагент». Проводили однократную экстракцию 70% спиртом этиловым из сырья, измельченного до частиц размером 1 мм при настаивании на водяной бане в течение 30 мин с момента закипания экстрагента.

Нами установлено, что при соотношении «ЛРС – экстрагент» 1 : 80 выход веществ фенольной природы наибольший (табл. 3). Необходимо учитывать, что рациональнее проводить дробную экстракцию, когда общий объем экстрагента делят на 3–4 части и последовательно настаивают сырье на кипящей водяной бане с первой частью экстрагента, затем со второй, третьей и четвертой, каждый раз сливая вытяжку. Такое проведение процесса экстрагирования позволяет полнее истощить сырье, так как постоянно поддерживается высокая разность концентраций в сырье и экстрагенте.

Поэтому следующим этапом нашего исследования стало определение зависимости извлечения фенольного комплекса от кратности экстракции. Сырье измельчали до частиц размером 1 мм, заливали 70% спиртом этиловым (1 : 20) и настаивали на водяной бане при кипении экстрагента в течение 30 мин. Исследование показало, что рациональнее проводить четырехкратную экстракцию (табл. 4).

Таблица 1. Зависимость извлечения веществ фенольной природы из надземной части *F.ulmaria* от используемого экстрагента (в %, в пересчете на абсолютно сухое сырье)

БАВ / Экстрагент	Фенолкарбоновые кислоты	Флавоноиды	Кумарины
Вода очищенная	2,81±0,01	3,53±0,02	1,72±0,01
Спирт этиловый 20%	4,32±0,02	3,91±0,02	1,91±0,01
Спирт этиловый 40%	5,11±0,02	4,82±0,02	2,64±0,01
Спирт этиловый 70%	7,34±0,03	6,51±0,03	3,22±0,02

Таблица 2. Зависимость извлечения фенольного комплекса от размера частиц сырья *F.ulmaria* (в %, в пересчете на абсолютно сухое сырье)

Размер частиц, мм	Количественное содержание		
	Фенолкарбоновые кислоты	Флавоноиды	Кумарины
0,5	3,82±0,02	3,61±0,02	1,72±0,01
1	5,13±0,03	4,83±0,03	2,91±0,02
3	3,31±0,02	3,12±0,02	1,61±0,01
5	3,13±0,02	2,54±0,01	1,32±0,01
7	2,81±0,01	2,21±0,01	1,24±0,01
10	2,42±0,01	1,91±0,01	1,13±0,01

Таблица 3. Зависимость извлечения фенольного комплекса из надземной части *F. ulmaria* от соотношения «ЛРС – экстрагент» (в %, в пересчете на абсолютно сухое сырье)

Соотношение	Количественное содержание		
	Фенолкарбоновые кислоты	Флавоноиды	Кумарины
1 : 20	2,42±0,01	2,24±0,01	0,82±0,001
1 : 30	2,73±0,02	2,83±0,02	1,72±0,01
1 : 40	2,71±0,02	3,21±0,02	2,51±0,02
1 : 50	2,82±0,02	4,82±0,02	2,64±0,02
1 : 60	2,91±0,02	5,94±0,03	2,52±0,02
1 : 70	2,93±0,02	6,13±0,03	2,43±0,02
1 : 80	3,13±0,02	6,21±0,03	2,42±0,02

Таблица 4. Зависимость извлечения фенольного комплекса из надземной части *F.ulmaria* от кратности экстракции (в %, в пересчете на абсолютно сухое сырье)

Кратность экстракции	Количественное содержание		
	Фенолкарбоновые кислоты	Флавоноиды	Кумарины
1	2,52±0,01	2,94±0,03	2,69±0,01
2	3,25±0,02	4,85±0,03	3,34±0,01
3	3,31±0,02	5,84±0,03	3,31±0,01
4	4,01±0,03	6,11±0,03	3,98±0,03

Таблица 5. Зависимость извлечения фенольного комплекса из надземной части *F.ulmaria* от продолжительности экстракции (в %, в пересчете на абсолютно сухое сырье)

Продолжительность экстракции (в мин)	Количественное содержание		
	Фенолкарбоновые кислоты	Флавоноиды	Кумарины
5	2,31±0,01	3,62±0,01	2,43±0,01
10	2,81±0,01	4,13±0,02	2,91±0,01
15	3,23±0,01	4,51±0,03	3,16±0,02
20	3,20±0,01	4,61±0,03	3,14±0,01
25	3,18±0,01	4,62±0,03	3,12±0,01
30	3,19±0,01	4,59±0,03	3,12±0,01
40	3,21±0,01	4,60±0,03	3,13±0,01
45	3,22±0,01	4,64±0,03	3,14±0,01
50	3,22±0,01	4,61±0,03	3,15±0,01
60	3,20±0,01	4,62±0,03	3,16±0,01

Из основного уравнения массопередачи следует, что количество вещества, продиффундировавшего через некоторый слой, прямо пропорционально времени экстракции. Однако необходимо стремиться к максимальной полноте извлечения в кратчайший срок. Чрезмерная продолжительность извлечения приводит к загрязнению вытяжек сопутствующими высокомолекулярными соединениями, скорость диффузии которых значительно меньше, чем у БАВ. Поэтому для определения продолжительности экстракции было изучено время наступления равновесной концентрации в системе «ЛРС – экстрагент». Сырье измельчали до частиц размером 1 мм, заливали 70% спиртом этиловым и настаивали на водяной бане при кипении экстрагента. Экстракцию проводили однократно.

Выявили, что динамическое наступление равновесной концентрации в системе «ЛРС – экстрагент» достигается уже через 15 минут, поэтому целесообразно проводить экстракцию в течение 15 мин (табл. 5).

Вывод: в ходе проведенной работы установлено, что оптимальными условиями получения извлечения с максимальным выходом БАВ из надземной части *F.ulmaria* являются: экстрагент – 70% спирт этиловый; степень измельченности сырья – 1 мм; соотношение «ЛРС – экстрагент» – 1 : 20; коэффициент водопоглощения – 1,3; кратность экстракции – четырехкратная; продолжительность экстракции – 15 мин.

Список литературы

1. ВФС 42-1777-87 «Лабазника вязолистного цветки».
2. British Herbal Pharmacopoeia, B.H.M.A., 1983. P. 131–132.
3. Ханина М.А., Серых Е.А. Перспективы использования полыни обыкновенной в медицинской практике // Журнал экспериментальной и клинической медицины. 2006. №1–2. С. 75–86.

РАЗРАБОТКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ СЕМЯН И ЖМЫХА АМАРАНТА

Н.А. Поткин, Л.А. Мирошниченко, А.Т. Телешев, Е.Н. Офицеров

НИИ овощеводства РАСХН, пос. Верея, Раменский р-он, Московская обл., 140153 (Россия)

ООО «Олива», Воронеж (Россия)

Московский педагогический государственный университет (Россия)

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская площадь, 9, Москва (Россия)

На предыдущей конференции в докладе одного из авторов были рассмотрены проблемы создания функциональных продуктов на основе семян амаранта [1]. Трудности создания были обусловлены большим содержанием масла в семенах, клейстеризацией и гелированием растворов и был сделан вывод, что технологии соевого молока неприменимы к семенам амаранта. В настоящем докладе обсуждаются пути преодоления возникших трудностей и полученные при этом результаты.

Семена амаранта во многих странах входят в состав традиционных блюд, часть из которых приведена в таблице.

Некоторые традиционные продукты из амаранта

Наименование продукта	Страна или область	Характеристика продукта
Atole Alegria	Мексика	Напиток или жидкая каша
		Смесь воздушных семян с патокой или сиропом
Bollos	Перу	Смесь воздушных, измельченных семян и сиропа
Laddos	Индия	Смесь
Chapatti	Гималаи	Напоминают пирожное, изготовлены из муки амаранта

Амарант обладает уникальным химическим составом, делающим его культурой универсального использования. Особое внимание амарант привлек после того, как выяснилась его принадлежность к растениям С4-типа, что объясняет его большую продуктивность и рост. Растение одновременно является пищевым, овощным, кормовым и декоративным .

Научные центры России активно ведут работы в области изучения и внедрения амаранта в пищевую промышленность. И на сегодняшний день особенно актуальным является практическое применение полученных результатов:

– в хлебопекарной, кондитерской промышленности,

– производстве продуктов диетического, лечебно-профилактического назначения,

– производстве продуктов детского питания,

– химико-фармацевтической,

– парфюмерно-косметической,

– масложировой и в комбикормовой промышленности.

Такой широчайший спектр применения амаранта объясняется содержанием большого количества биологически активных веществ: незаменимых аминокислот, микроэлементов, витаминов и др. Итоги первого этапа использования амаранта были подведены на Первом Международном конгрессе (Мексика, 1990) [2] и на Первой российской конференции [3].

Для выбора основы для производства аналогов молока одними из определяющих компонентов являются белки и углеводы. Суммарный белок амаранта содержит до 40% незаменимых аминокислот. Питательная ценность белка очень высокая — показатель его использования равен 1,5–2,0, коэффициент перевариваемости – свыше 70%. Семена содержат мало глютелинов, что важно для тех, кто обладает повышенной чувствительностью к зерновым, содержащим глютен – смесь глиадина и глютенина, из-за отсутствия у них ферментов, гидролизующих глютелин, и поэтому нуждаются в аглютелиновой диете. Повышенная чувствительность к глютену приводит к развитию чревной болезни у детей.

Одним из перспективных направлений является разработка и создание растительного концентрата из семян амаранта, который может быть использован как самостоятельный продукт, а также при производстве молочных напитков и при выработке специального питания для лиц с повышенной чувствительностью к белкам коровьего молока.

Приведенные в литературе способы получения амарантового молока имеют ряд недостатков, среди которых необходимо перечислить высокие концентрации жира в полученном продукте. С целью решения проблемы получения молока или сливок на основе семян амаранта или жома с оптимальным содержанием питательных веществ и отработки наиболее перспективной технологии нами исследовались различные способы, включая биотехнологические, переработки семян амаранта, в том числе пророщенных, что особенно важно, так как семена амаранта обладают повышенным содержанием масла (8–12%).

Благодаря проращиванию, присутствующий жир подвергается расщеплению, нерастворимые в воде белки подвергаются ферментативному гидролизу с образованием растворимых коротких пептидов и переходят в раствор при экстракции. В процессе активного замачивания обогащенной минералами водой идет набор биологически активных соединений. Истончаются и частично гидролизуются клеточные стенки и оболочки, что облегчает дробление при последующей механической обработке.

Для создания концентрата из цельных семян использовалась следующая технология. Целые необрушенные семена светлых сортов амаранта очищали от примесей и пыли на зерновом сепараторе, пропускали через магниты для очистки от металлопримесей, промывали, заливали водой. Далее применялась электрофизическая активация воды с ее минерализацией и рециркуляционное фильтрование с пропусканием ультразвука через водную среду до появления «глазков» (ростков не более 1–2 мм). Затем семена направляли на дробление до гомогенной массы с помощью лопастного роторного измельчителя ударного действия, после чего проводили экстракцию в горячей воде с гидромодулем 1 : 3 и отжимали через фильтр.

Полученный продукт представляет собой стойкую, не расслаивающуюся пищевую суспензию – молоко белого цвета с легким кремовым оттенком, с характерным ароматом свежих семян амаранта и приятным сладковатым вкусом. Данный способ позволяет получить растительное молоко высокой пищевой ценности, содержащее легкоусвояемый модифицированный белок, свободные аминокислоты, растворимые сахара, витамины,

макро- и микроэлементы, входящие в состав органических соединений с высокой химической и биологической активностью, энзимы, и другие биологически активные вещества.

В связи с тем, что в вышеописанном способе стадия фильтрации протекает трудно из-за гелирования раствора, с одной стороны, а с другой стороны, масло амаранта является биологически эффективным пищевым продуктом, нами была разработана схема, позволяющая рационально использовать сырьевые ресурсы, в частности семена амаранта, посредством их двухстадийной переработки и использования жмыха семян амаранта после холодного прессования.

Выход масла при холодном прессовании до 3%, следовательно, 4–6% ценнейшего продукта приходится на жмых. В свою очередь, использование жмыха, полученного с использованием разработанных нами современных технологий подготовки семян и вследствие этого обогащенного фракцией зародышей, т.е. содержащего меньшие количества крахмала и в то же время достаточные количества жира, позволило получить приятный по вкусу напиток с низким содержанием жира и высоким содержанием белков, углеводов и минеральных веществ. Так, если в соевом молоке, в соответствии с ТУ 9197-001-51722491-99, процентное соотношение жира и белка составляет 1 : 1,2–1,6, то в полученном образце это соотношение равно 1 : 2,0–2,2, что очень важно для России, 80% населения которой имеют несбалансированное питание по белку, так называемое «белковое недоедание».

Как уже отмечалось, узкое место создаваемой технологии амарантового молока – стадия фильтрования, позволяющая отделить измельченные остатки оболочек, но при этом понижающая производительность технологической схемы. Поэтому нами предпринята попытка обхода этой стадии за счет использования современного оборудования для измельчения и экстракции – роторно-пульсационных аппаратов, которые сочетают в себе принципы работы диспергатора, гомогенизатора и центробежного насоса.

Отличительная особенность процесса заключается в том, что измельчение и диспергирование семян и жмыха, гидролиз и экстракция происходят в одном аппарате. С целью повышения производительности и увеличения выхода экстрактивных веществ использовано устройство – роторно-пульсационный аппарат (РПА), в котором генерируется широкий диапазон частот (0–25 кГц).

С учетом данных по воздействию РПА на полисахариды разработан способ получения амарантовых сливок из жмыха амаранта в РПА путем обработки предварительно замоченного жмыха, содержащего около 8% липидов, водой в течение 30–240 с, при температуре 40–60 °С, гидромодуле 1 : 3. Достигнутое нами значение гидромодуля позволяет получать сливки.

Установлено, что полученные сливки содержат до 25% сухих веществ из семян амаранта, являются гомогенными, имеют удовлетворительные органолептические качества и достаточно большой срок сохранности без последующей пастеризации и добавления консервантов.

Путем пульсационных, ударных и других гидродинамических, а также ультразвуковых воздействий, происходящих в РПА, изменяются в лучшую сторону физико-механические свойства производимых продуктов, снижается энергопотребление за счет интенсификации технологических процессов.

В настоящее время зарегистрированы торговые марки «Амарантовое молоко» и «Амарантэль», предполагающие создание функциональных продуктов питания на основе семян амаранта, отрабатываются технологии с применением излучения СВЧ диапазона, ферментных препаратов с целью повышения глубины переработки пищевого сырья и улучшения органолептических свойств новых пищевых продуктов функционального назначения для различных групп населения с учетом медико-биологических показателей. Разработанная техническая документация ляжет в основу разработки линий по производству биомодифицированных продуктов на основе семян амаранта.

Уникальный химический состав семян амаранта и полученные нами результаты подтверждают как необходимость разработки новых технологий функциональных продуктов, отличающихся в лучшую сторону от своих аналогов, представленных на рынке, так и перспективность разработки напитков и специального питания для лиц с повышенной чувствительностью к белкам коровьего молока на основе современных технологий переработки зерна амаранта.

Список литературы

1. Поткин Н.А. Проблемы разработки функциональных продуктов на основе семян амаранта // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Мат. III Всерос. конф., Барнаул, 2007. Кн. 3. С. 249–254.
2. Primer Congresso International del Amaranto. Oaxtepec, Morelos, Mexico, 1991. 230 p.
3. Офицеров Е.Н. Амарант – перспективное сырье для фармацевтической промышленности // Актуальные проблемы инноваций с нетрадиционными растительными ресурсами и создания функциональных продуктов: Мат. 1 Рос. науч.-практ. конф. «Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения». Казань, 2001. №5. http://chem.kstu.ru/jchem&cs/russian/n5/.

ТЕХНОЛОГИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ СУБСТАНЦИЙ ИЗ ПРОМЫШЛЕННО ЗНАЧИМЫХ ВИДОВ РАСТЕНИЙ РОДА LIMONIUM MILL, ПРОИЗРАСТАЮЩИХ НА ТЕРРИТОРИИ КАЗАХСТАНА

Г.Е. Жусупова, Ж.А. Кожамкулова, Г.Н. Ахметова, К.Ж. Кулбаева, В.М. Мурзахметова, Ж.А. Абилов

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы (Казахстан)
E-mail: zhusupova@gmail.com

При производстве растительных субстанций, выделяемых в виде сухих экстрактов из лекарственного сырья, определяющими факторами являются размер частиц последнего, его соотношение с подходящим экстрагентом, температура, время экстракций и их кратность, обеспечивающие полноту извлечения БАВ из сырья, а в равновесных способах равновесие в системе твердое тело–жидкость, при котором уравнивается количество веществ, переходящих в единицу времени из сырья в экстрагент и из полученного извлечения в сырье, т.е. до достижения динамического равновесия между ними [1–4].

В соответствии с экспериментальными данными установлено, что размер частиц сырья не должен превышать 3,0 мм и образцы именно такой измельченности использовались при установлении доброкачественности сырья [5–6] и оптимальных условий выделения субстанций из объектов исследования (*L. gmelinii, L. myrianthum L. otolepis*). При этом в исходном материале сохраняется клеточная структура и преобладают диффузионные процессы, а полученная вытяжка содержит меньше механических примесей и легче очищается [1]. Наиболее приемлемыми растворителями, обеспечивающими максимальное извлечение полифенолов и других БАВ из растительного сырья, являются спирт, ацетон и их водные растворы в различных концентрациях [4, 7–8]. Именно поэтому эти растворители использовались в качестве экстрагентов для получения субстанций в виде сухих экстрактов из всех исследуемых объектов. Во всех вариантах процесса экстракции параметром оптимизации служила количественная оценка выделяемой субстанции.

В эксперименте установлено, что наиболее подходящими растворителями, извлекающими наибольшую сумму экстрактивных веществ из исследуемых растений, являются этиловый спирт и водный раствор ацетона. Максимальное же их извлечение достигается при использовании в качестве экстрагента 50% водного раствора ацетона и 50 % этилового спирта, причем применение последнего предпочтительно.

Следующим этапом оптимизации получения субстанций из исследуемых видов растительного сырья было выяснение оптимального соотношения сырья и выбранного в эксперименте экстрагента. Учитывая, что движущей силой массопереноса является разность концентраций веществ внутри и вне растительной клетки, при определении оптимального объема выбранного экстрагента, изменяли соотношение сырья и экстрагента от 1 : 3 до 1 : 12. При этом постоянными факторами процесса экстракции были: масса сырья (50 г), время экстракции (24 ч) и температура 20–23 °С (табл.).

Из данных таблицы следует, что при использовании выбранного экстрагента наибольшее извлечение экстрактивных веществ из исследуемых объектов возможно при соотношении сырье-экстрагент от 1 : 5 до 1 : 8, тогда как изменение этого соотношения в меньшую или большую сторону существенно снижает их выход. Так как максимальное извлечение субстанции наблюдается при использовании шестикратного избытка экстрагента (1 : 6) для экстракции корней всех видов сырья и восьмикратного для их надземной части (1 : 8), то эти соотношения и были взяты за основу для их экстрагирования из сырья.

Было изучено оптимальное время экстракции, необходимое для максимального извлечения субстанции из сырья, и оно варьировалось от 1 до 72 ч. При этом другие параметры экстракции были неизменными: масса сырья (50 г), объем экстрагента (300 мл для корней, 400 мл для надземной части), температура экстракции (20–23 °С). Экспериментально установлено, что наиболее интенсивное извлечение экстрактивных веществ происходит за первые 3 ч экстракции, а их максимальное содержание достигается в течение 5–7 ч. При дальнейшей экстракции перехода экстрактивных веществ в экстрагент не наблюдается. Учитывая полученные данные, а также сменность на производстве, было выбрано 5 или 6-часовое время экстракции для исследуемых видов сырья.

Далее необходимо было рассмотреть влияние температуры реакции на процесс максимального извлечения экстрагируемых веществ из растительных объектов. Температурный режим процесса экстракции изменяли от 20–25 до 60 °С при постоянстве всех других параметров, указанных выше.

Выход субстанций (%), выделяемых из исследуемых видов растений *Limonium Mill*, в зависимости от соотношения «сырье–экстрагент»

Виды растений	Соотношение сырья (г) и экстрагента (мл)								
	1 : 3	1 : 4	1 : 5	1 : 6	1 : 7	1 : 8	1 : 9	1 : 10	1 : 12
L. gmelinii	16,33	22,92	28,32	30,2	30,97	31,12	28,71	24,04	20,35
надземная часть									
L. myrianthum	16,23	22,78	28,14	30,05	30,59	30,93	28,01	23,91	20,23
надземная часть корни	18,47	26,76	32,01	33,09	32,69	32,15	29,64	25,98	21,99
L. otolepis	17,15	23,42	27,95	29,11	30,87	31,09	29,23	27,36	23,45
надземная часть корни	18,29	23,59	29,73	31,56	30,93	30,42	29,17	27,05	23,95

Показано, что количество экстрактивных веществ увеличивается с повышением температуры до 50 °С, но это изменение было незначительным при сравнении с таковым при температуре 20–23 °С. Начиная с 50 °С и выше наблюдается тенденция его снижения, что, по-видимому, связано с экстрагированием наряду с целевыми соединениями балластных веществ из растительного сырья или же с возможным осмолением восстановленных форм флавоноидов, особенно их димерных и олигомерных форм. При проведении экстракции сырья путем его настаивания без использования интенсифицирующих этот процесс факторов ее скорость обеспечивается только скоростью молекулярной диффузии внутри кусочков растительного материала. Диффузионный поток возникает при этом за счет кинетической энергии молекул диффундируемого вещества. Кроме того, большой слой неподвижного экстрагента может тормозить процесс массопереноса в жидкой фазе [1–4]. В связи с этим была проведена серия опытов по установлению влияния периодического перемешивания сырья на полноту его экстракции при постоянстве массы сырья, его соотношения с экстрагентом, времени и температуры экстракции. Показано, что периодическое перемешивание сырья интенсифицирует процесс экстракции всех исследуемых объектов и при этом количество извлекаемой суммы экстрактивных веществ увеличивается.

В силу своей поглощающей способности сырье удерживает часть экстрагента внутри клеток, на своей поверхности и между кусочками сырья. Концентрация экстрагируемых веществ в нем будет равна концентрации их в слитом экстракте, т.е. не все извлеченные вещества из растения перейдут в соответствующий экстракт. В связи с этим при производстве экстрактов необходимо было установить возможное число экстракций, требуемых для максимального истощения сырья. Показано, что экстракция должна быть проведена дважды, так как именно двукратность способствует максимальному извлечению комплекса БАВ из сырья. Результаты анализа на количественное содержание дубильных веществ в третьем экстракте показали их достаточное содержание в нем, несмотря на низкое содержание суммы экстрактивных веществ. Исходя из этого, для более полного извлечения комплекса БАВ из сырья целесообразно было извлечь экстрагент, остающийся внутри клеток, на их поверхности и между кусочками сырья. Для этого к остатку сырья, полученному после его двукратного экстрагирования, прибавляли воду очищенную, тщательно перемешивали содержимое в течение 15–30 мин и затем фильтровали. Водный фильтрат, содержащий относительно невысокое количество экстрактивных и действующих веществ, нецелесообразно присоединять к первым двум экстрактам из-за возможного их сильного разбавления и в соответствии с этим усложнения технологического процесса выделения субстанции из сырья.

Таким образом, оптимальными условиями извлечения комплекса БАВ из исследуемых растений рода кермек являются пятичасовая двукратная их экстракция при периодическом перемешивании шестикратным избытком 50% этилового спирта (для корней) и восьмикратным (для надземной части) при температуре 20–23 °С и последующее их промывание водой для удаления остатков экстракта. Первый и второй экстракты каждого вида сырья объединяли, концентрировали до сухого состояния при температуре 30–45 °С, вакуум с получением соответствующих субстанций в виде сухих экстрактов.

Список литературы

1. Азарян Р.А., Муравьев И.А. Способ расчета расходных и загрузочных норм на растительное сырье и экстрагент при производстве суммарных экстракционных препаратов // Фармация. 1985. №2. С. 44–46.
2. Чуешов В.И., Чернов Н.Е., Хохлова Л.Н., Богуславская Л.И. и др. Промышленная технология лекарств. Харьков, 2002. Т. 1, 560 с.; Т. 2., 716 с.
3. Иванова Л.А. и др. Технология лекарственных форм. М., 1991. Т. 1. 496 с.; Т. 2. 544 с.
4. Ажгихин И.С. Технология лекарств. М., 1980. 440 с.
5. Государственная фармакопея СССР. М., 1990. Вып. 2. 399 с.
6. European Pharmacopoeia. Strasburg, 2001, 1705 p.
7. Khanna S.K., Viswanathan P.N., Krishnan P.S., Sanwal G.G. Extraction of total phenolics in the presence of reducing agents // Phytochem. 1968. V. 7. P. 1513–1517.
8. Заявка 2826008 Франция. Extraits concentres de marcs a activite antioxydante / Pernod Ricard SA, Holm Sophie, Gross Falconnier Brigitte, Kohler Danielle / Опубл. 20.12.2002.

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЕНТОВ НА СОДЕРЖАНИЕ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В ПЕРВИЧНОМ ОБЛЕПИХОВОМ СОКЕ ПРИ ЕГО ОСВЕТЛЕНИИ

Ю.А. Кошелев, М.Э. Ламберова, А.А. Ламберова

Бийский технологический институт (филиал) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, Бийск (Россия) E-mail: bt@bti.secna.ru, chance@bti.secna.ru

При промышленной переработке облепихи для получения фармакопейного масла к наиболее ценным отходам относится облепиховый сок. Из него получают широкий ассортимент безалкогольных и ликеро-

наливочных изделий и других пищевых продуктов. При этом актуальным является его осветление, освобождение от пектиновых веществ.

Первичный облепиховый сок получают прямым отжимом плодов облепихи, в нем остаются частицы плодовой мякоти и оболочки, содержащие масло, и растворенные в водной фазе вещества, в том числе пектиновые. Осветление облепихового сока осуществляли его сепарированием и фильтрованием, а затем дополнительно осветляли с помощью адсорбентов: традиционного бентонита и А-4М. Адсорбент А-4М на основе Al_2O_3 с нанопорами в нефтехимической промышленности предназначен для очищения ароматических углеводородов от непредельных соединений, смолистых и красящих веществ.

Бентонит – глинистый минерал из группы монтмориллонитов с общей формулой (Ca, Mg)O × Al_2O_3 × $5SiO_2$ × H_2O. В зависимости от месторождения, элементы, стоящие в скобках, могут быть замещены на Na или H_2, а иногда на Rb и Cs. Ион Si^{4+} может замещаться на Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Li^{+} и т.д. Размеры частиц бентонита способствуют приданию им коллоидных свойств. Мицеллы бентонита, поглощая воду, увеличиваются в объеме и набухают. Набухшие частицы образуют сетчатую структуру.

При осветлении сока главную роль играют физико-химические процессы, связанные с установлением изоэлектрической точки в коллоидной системе. Введенная в сок суспензия бентонита под действием электролитов коагулирует практически мгновенно. Образовавшийся золь флокулирует и оседает, так как его плотность больше плотности сока. Хлопья бентонита захватывают мельчайшие мутящие частицы сока и осветляют его. Кроме того, частицы бентонита обладают адсорбирующей способностью в основном с положительно заряженным комплексом и ионом. Адсорбирующие свойства бентонита связаны с отрицательным зарядом его частиц в соке.

Осветление достигается путем совместного действия процессов ***флокуляции*** и ***адсорбции*** бентонитами мутящих частиц сока, стабильность – вследствие адсорбции белка, конденсированных фенольных веществ, полисахаридов и др. соединений, которые при длительном хранении способны вступать в реакцию между собой и с другими компонентами сока или выпадать в осадок. Бентонит адсорбирует оксидазы и, оседая, захватывает их на дно. Однако инактивации оксидаз при этом не происходит. Если осадок бентонита снова помутить, то частички бентонита вместе с адсорбированными на них ферментами вступают в контакт с воздухом в поверхностных слоях сока, и кислород снова поглощается соком. Поэтому после осветления сок следует быстро отделить от бентонитового осадка.

Для приготовления суспензии взяли 1 г сухого адсорбента (бентонита или А-4М), добавили к нему 4 мл горячей воды, нагретой до 92…95 °С и оставили на сутки. Затем набухшую массу размешали до однородного состояния и ввели 15, 20, 25, 30 и 35 мл первичного облепихового сока при комнатной температуре при тщательном перемешивании. Смеси дали отстояться в течение 24 ч и отфильтровали сначала через ватно-марлевые диски, а потом через фильтровальную бумагу, отделили механические примеси. В фильтрате определяли пектиновые вещества. Данные приведены на рисунке 1.

По 10 мл первичного сока налили в 5 емкостей. В каждую внесли суспензию адсорбента (1 : 15) в возрастающих дозах от 0,5 до 2,5 мл. После внесения бентонита смесь тщательно перемешали и оставили в покое на 24 ч. По истечении этого срока осветления не произошло. Все опытные образцы получились мутными. В них определили пектиновые вещества по стандартной методике. Полученные результаты приведены на рисунках 1 и 2.

Наилучшее осветление первичного облепихового сока достигается при воздействии на него адсорбентов бентонита в соотношении 6,7 г или А-4М – 2,8 г на 100 мл первичного облепихового сока.

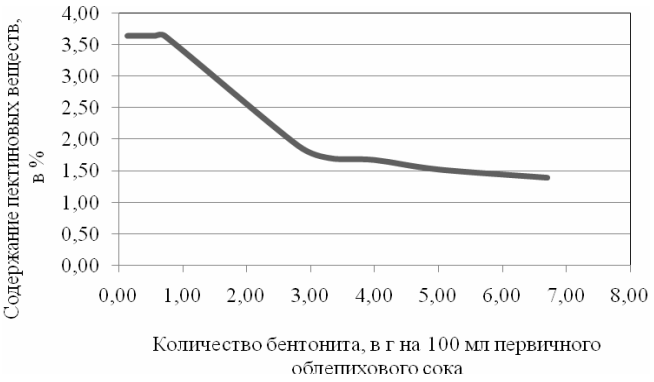


Рис. 1. Зависимость содержания пектиновых веществ в первичном соке облепихи от количества бентонита, пошедшего на его осветление

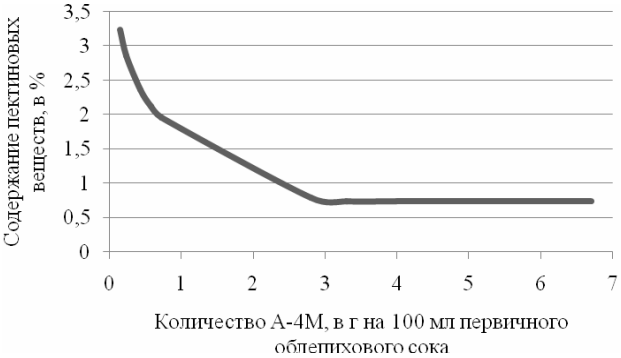


Рис. 2. Зависимость содержания пектиновых веществ в первичном соке облепихи от количества А-4М, пошедшего на его осветление

Содержание растворимого пектина определяли по пектату кальция. Метод основан на гидролизе пектиновых веществ и осаждении полигалактуроновой кислоты в виде пектата кальция. Для этого в емкость на 500 мл отмеряли 25 мл облепихового сока и приливали 100 мл 0,1 н NaOH. Оставляли на 30 мин для омыления растворимого пектина, который переходил в Na-пектат. Затем добавляли 50 мл 1 н CH_3COOH и получали свободную пектиновую (полигалактуроновую) кислоту. К полученной пектиновой кислоте через 5 мин прибавляли 50 мл 2 н $CaCl_2$ и отстаивали 1 ч до выпадения осадка Са-пектата.

Осадок промывали горячей водой на взвешенном фильтре (его предварительно многократно промывали водой и высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при 100 °С) до тех пор, пока не станет отрицательной реакция на Cl^- с 1%-ным $AgNO_3$. Осадок вместе с фильтром помещали в бюкс и доводили до постоянной массы в сушильном шкафу при 100 °С. По разнице между первоначальной массой фильтра и массой его с Са-пектатом находили содержание последнего в 25 мл раствора пектата и рассчитывали содержание пектиновой кислоты. Содержание сухих веществ проводили по стандартной методике.

Выбранные оптимальные результаты приведены в таблице.

Контролируемые показатели осветленного облепихового сока

Показатели	Содержание		
	Первичный облепиховый сок	Первичный облепиховый сок, осветленный бентонитом	Первичный облепиховый сок, осветленный А-4М
Пектиновые вещества, %	3,64	1,40	0,74
Сухие вещества, %	9,00	8,00	6,40

Выводы.

Определены оптимальные дозы адсорбентов бентонита (6,7 г на 100 мл сока) и А-4М (2,8 г на 100 мл сока) при осветлении первичного облепихового сока.

Адсорбент А-4М можно считать более эффективным при удалении из облепихового сока сухих и пектиновых веществ.

Список литературы

1. Славуцкая Н.И. Технология ликеро-водочного производства. М., 1982. 184 с.
2. Кошелев Ю.А., Агеева Л.Д. Облепиха. Бийск:, 2004. 320с.
3. Филиппович Ю.В. Практикум по общей биохимии. М., 1982. 311 с.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ ПЛОДОВ ДИКОРАСТУЩИХ ПЛОДОВЫХ СИБИРИ НА СОХРАННОСТЬ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Т.В. Борисова, В.А. Иванов, А.С. Федюлин, В.Г. Зологина, Б.Д. Левин

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия)

Красноярский государственный аграрный университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: borisova_tv@inbox.ru

Одной из важнейших проблем в настоящее время является получение натуральных биологически активных веществ. Источник их получения – флора восточной части Сибири – экологически чистого региона. В произрастающих здесь растениях содержится богатый спектр веществ уникального состава, содержащих в два–три раза больше биологически активных веществ, чем одноименные культурные сорта.

В этой связи большой интерес проявляется к дикорастущим плодовым и кустарникам, являющимся сырьем побочного лесопользования, поскольку для их воспроизводства не требуется создания специальных условий, а сбор плодов достаточен для промышленной переработки в течение года. Вследствие своей морозостойкости они произрастают в довольно суровых условиях и дают стабильный и высокий урожай.

Использование растительного сырья для химической переработки позволяет получать различные продукты, отличающиеся друг от друга составом, и применять их в различных сферах человеческой деятельности, таких как пищевая, кондитерская, ликероводочная, косметическая, парфюмерная отрасли, а также в медицине и сельском хозяйстве.

В Красноярском крае можно выделить рябину обыкновенную, аронию черноплодную, калину обыкновенную. В их плодах содержится целый комплекс биологически активных веществ (БАВ): витамины, каротиноиды, флавоноиды, антоцианы, пектиновые вещества, сахара, кислоты и др.

Сбор урожая проводится в кратковременный период, в то время как его переработка осуществляется в течение всего года, когда при хранении изменяется химический состав сырья. Вследствие этого возникает проблема разработки технологий хранения плодов с максимальной сохранностью биологически активных веществ.

Для решения этой задачи на сегодняшний день используют несколько вариантов – хранение предварительно высушенных тем или иным способом плодов и ягод при обычных условиях (при температуре окружающей среды), при отрицательных температурах и др. Однако имеющиеся в литературе сообщения о результатах исследований, проведенных в различных отличающихся условиях, не позволяют составить ясную картину изменений в химическом составе сырья, происходящих на протяжении длительного периода в хранимых материалах. В большинстве случаев приводятся лишь результаты о содержании биологически активных веществ в начале и конце хранения.

В настоящей работе исследовалось поведение различных биологически активных веществ в плодах рябины обыкновенной, аронии черноплодной, калины обыкновенной при хранении в течение восьми месяцев при различных температурах.

Одним из показателей, определяющим пригодность того или иного технического решения вопроса, является сохранность биологически активных веществ, поэтому при оценке изменения содержания их при хранении концентрация веществ в сырье представлена как доля от исходной.

В исследуемых образцах контролировались влажность сырья, содержание в нем витаминов С и Р, дубильных веществ, антоцианов, флавоноидов.

Плоды хранились при температурах 18–20 °С, минус 5 °С и минус 20 °С.

При воздушном хранении изменение влажности плодов аронии черноплодной и рябины обыкновенной во времени состоит из трех характерных участков. В течение одной–двух недель, соответственно, она снижается незначительно ввиду того, что испарению влаги препятствует прочная оболочка плодов. Затем по мере их подсыхания и деформации на поверхности возникают трещины, сквозь которые вода диффундирует наружу, где испаряется. За две недели из плодов аронии и за три – рябины обыкновенной удаляется 70–80% влаги. Затем фронт испарения опускается в глубь материала, темп ее удаления резко снижается. У аронии черноплодной – к концу пятой недели от начала хранения 11–13%(отн), у рябины обыкновенной – по окончании четвертой недели – 15–17%(отн) и затем стабилизируется.

При отрицательных температурах влажность практически не меняется, а незначительное её понижение объясняется сублимацией влаги.

При температуре 18–20 °С содержание витамина *С* вследствие его легкой окисляемости интенсивно снижается. В плодах аронии черноплодной оно снижается в течение первого месяца на 70%, затем остается постоянным. У рябины обыкновенной он разрушается на 68% за первые четыре недели и в дальнейшем стабилизируется.

При отрицательных температурах в плодах этих растений содержание аскорбиновой кислоты уменьшается в течение всего срока хранения, однако степень разрушения значительно ниже. Сохранность его после восьми месяцев составляет 74% от исходного в рябине обыкновенной и 60% – в аронии черноплодной.

При хранении на воздухе в рябине обыкновенной содержание дубильных веществ в начале плавно снижается в течение двух месяцев, затем остается постоянным, равным 58% от исходного. В аронии черноплодной стабилизация их наступает по истечении пяти месяцев и сохранность составляет 43%.

При замораживании в плодах рябины обыкновенной в начале наблюдается снижение содержания дубильных веществ в течение первых полутора недель на 29%, затем к концу пятого месяца хранения их количество на 37% превышает исходное, после чего вновь снижается и стабилизируется, сохранность составляет 83%. Аналогична динамика дубильных веществ у аронии черноплодной. На протяжении первых двух–трех недель заметно их разрушение, затем следует период накопления, пик которого приходится на 18–24 неделю, после чего опять снижение и стабилизация, сохранность к концу восьмого месяца – 90–92% от исходного.

Характер изменения флавоноидов и антоцианов идентичен динамике дубильных веществ как в одном, так и в другом сырье при тех же самых температурных условиях хранения.

При t = 18–20 °С содержание флавоноидов рябины обыкновенной в течение первых двух недель снижается до 78% от исходного. При последующем хранении наблюдается незначительное снижение до 73%. Антоцианы плавно в течение всего цикла хранения снижаются и конечная сохранность составляет 69%. В плодах аронии черноплодной – содержание флавоноидов за два с половиной месяца уменьшается до 46% и в дальнейшем практически не изменяется, что касается антоцианов – то в течение первых трех месяцев их содержание неуклонно снижается до 59% от исходного и затем стабилизируется.

При хранении в условиях отрицательных температур данные вещества, относящиеся к группе конденсированных дубильных веществ, ведут себя аналогично. На протяжении первых 4–5 недель заметно их разрушение, затем

следует период накопления, срок которого совпадает с накоплением танидов, после чего опять следует снижение содержания указанных веществ в плодах и затем их стабилизация. Конечное содержание у рябины обыкновенной – флавоноидов – 92% от исходного, антоцианов – 72%, у аронии черноплодной – 58 и 53% соответственно.

Изменение содержания фенольных соединений, как известно, объясняется происходящими в сырье процессами вторичного метаболизма, что оказывает влияние на качественные и количественные их изменения. Можно предположить, что одной из причин этого является распад сложных комплексов, связанный с увеличением активности некоторых ферментов в растительном сырье под воздействием отрицательных температур.

Характер изменения витамина Р в контролируемых плодах идентичен при всех условиях хранения. Его содержание при температуре 20 °С снижается за полтора месяца и в дальнейшем не изменяется. К концу восьмого месяца хранения содержание рутина уменьшается на 60–70% от исходного соответственно в плодах рябины обыкновенной и аронии черноплодной. При отрицательных температурах у аронии черноплодной за 1–1,5 месяца рутин снижается на 13–15% от исходного и стабилизируется. Аналогичный характер имеет его динамика и в плодах рябины обыкновенной, однако содержание его в плодах настолько незначительно, что не вызывает практического интереса.

Результаты проведенных исследований служат основанием для вывода о том, что потери биологически активных веществ в плодах уменьшаются с понижением температуры хранения, в связи с чем динамика БАВ в плодах калины исследовалась при температуре минус 20 °С.

У калины обыкновенной содержание контролируемых биологически активных веществ равномерно снижается на протяжении всего периода хранения. Сохранность витамина С к концу восьми месяцев составляет (от содержания в исходном) – 43%, витамина Р – 35%, антоцианов – 39%, флавоноидов и дубильных веществ 42 и 47% соответственно.

На основе результатов проведенной работы установлены закономерности поведения биологически активных веществ плодовых в различных условиях, оптимальные режимы и продолжительность хранения с целью последующей химической переработки с получением экстрактов, обогащенных натуральными веществами и оказывающих комбинированное воздействие на организм человека.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ФЛАВОНОИДСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ В МАЛОГАБАРИТНОМ ОБОРУДОВАНИИ

В.В. Будаева, А.А. Кухленко

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия) E-mail: ipcet@mail.ru, budaeva@ipcet.ru

Ранее под руководством академика РАН Г.В. Саковича в Бийске была разработана технология переработки плодов облепихи *Hippophae rhamnoides* и калины *Viburnum opulus L.*, включающая способ получения флавоноидсодержащих комплексов из шротов [1–3]. Технологический процесс заключался в трехступенчатой статической экстракции плодово-ягодных шротов 60%-ным спиртом при температуре 20 °С (соотношение экстрагент : сырье – от 2 : 1 до 1 : 1) с последующим концентрированием до массовой доли сухих веществ в экстракте не менее 70%. Время экстракции для трех ступеней составляло 24, 12 и 12 ч соответственно. Технология была успешно внедрена в опытно-промышленное производство. Аппаратурно-технологическая схема процесса включала в себя крупногабаритные емкости-экстракторы с ложным дном, объемом 1 м^3 каждый [4].

Цель настоящей работы – исследование процесса извлечения флавоноидсодержащих комплексов в малогабаритном оборудовании, а именно: в аппарате роторно-пульсационного типа (РПА) [5].

Экспериментальная часть. В качестве растительного сырья использовали реальные заводские отходы переработки облепихи 2007 г. – шрот, полученный после ферментативного способа удаления сока и исчерпывающего извлечения масла.

Массовую долю экстрактивных веществ, извлеченных 60%-ным спиртом, определяли по методике [6]. Массовую долю флавоноидов – спектрофотометрическим методом в виде комплекса с хлористым алюминием (длина волны максимума поглощения в области 400–420 нм) на приборе « UV-2450» фирмы «Shimadzu» с обязательным построением калибровочного графика для рутина [7, 8].

Статическую экстракцию проводили в реакторе объемом 5 л при температуре 20 °С в течение суток при следующих соотношениях – экстрагент : сырье – 100 : 1; 10 : 1. В процессе экстракции через определенные промежутки времени отбирали пробы и определяли массовую долю сухих веществ гравиметрическим способом [9] и массовую долю флавоноидов в пересчете на рутин спектрофотометрическим методом [8].

Эксперименты по извлечению флавоноидсодержащих экстрактов проводили в установке с РПА [5]. При этом длительность извлечения составляла 60 мин, а соотношение – экстрагент : сырье – 100 : 1; 50 : 1 при температуре 20 °С. Аналогичным образом отбирали пробы и анализировали массовые доли сухих веществ и флавоноидов.

Многостадийное извлечение флавоноидсодержащих комплексов в РПА проводили следующим образом: экстракт предыдущей стадии после фильтрации направляли на обработку свежей порции сырья, сохраняя соотношение экстрагент : сырье – 100 : 1. Время обработки суспензии на каждой стадии не превышало 20 мин. Таким образом, проводилось десятистадийное извлечение с обязательным анализом сухих веществ и флавоноидов на каждой стадии.

Обсуждение результатов. Фракционный состав и характеристика шрота облепихи приведены в таблицах 1 и 2.

Необходимо отметить крайне высокую степень измельчения исходного сырья (менее 1,00 мм – 60%). Этот факт объясняется спецификой технологии ферментативных процессов при исчерпывающем извлечении сока и масла. Столь низкое содержание флавоноидов в шроте облепихи, скорее всего, связано с длительностью хранения отходов (с января 2007 г. по декабрь 2008 г.).

С целью максимального извлечения флавоноидов из сырья экстракцию в статических условиях проводили при большом модуле (4000 мл водного спирта и 40 г шрота). Зависимости массовой доли сухих веществ и флавоноидов в экстракте от времени процесса совпадают. Зависимость оптической плотности (как функции от концентрации флавоноидов в экстракте) от времени обработки для статической экстракции в емкостном аппарате и экстракции в РПА приведена на рисунке 1.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что экстракция флавоноидов из шрота облепихи в РПА осуществляется при небольшой кратности обработки (количестве проходов суспензии через аппарат) не более 5, что соответствует первым 5 мин обработки.

Дальнейшая обработка сырья в РПА не приводит к существенному увеличению концентрации растворимых в экстрагенте веществ, но позволяет наиболее полно извлекать целевые флавоноиды в сравнении с процессом в емкостном аппарате.

Результаты исследования зависимости оптической плотности (массовой доли флавоноидов в экстракте) от времени экстракции в РПА при соотношениях экстрагент : сырье – 100 : 1, 50 : 1 приведены на рисунке 2.

Как следует из представленных результатов, действительно снижение гидромодуля приводит к уменьшению равновесной концентрации флавоноидов в экстракте и, как следствие, к снижению выхода целевых компонентов. В то же время при уменьшении гидромодуля существенно упрощается концентрирование жидких экстрактов. Чтобы одновременно интенсифицировать процесс (сократить время обработки и увеличить скорость экстракции) и уменьшить гидромодуль, нами впервые осуществлена многостадийная экстракция в РПА. Результаты экстракции приведены на рисунке 3.

Таблица 1. Фракционный состав шрота

Фракция, мм	Массовая доля фракции, %
Менее 0,63	43,2
0,63–1,00	16,4
1,00–2,50	35,8
Более 2,50	2,4
Потери	3,0

Таблица 2. Характеристика шрота

Влажность, %	4,3
Зольность, %	1,9
Массовая доля экстрактивных веществ, %	30,0
Массовая доля флавоноидов в пересчете на рутин, мг/г	14

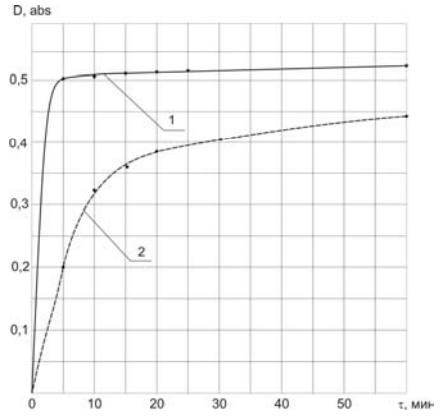


Рис. 1. Зависимости оптической плотности от времени обработки (гидромодуль 1 : 100). 1 – экстракция в РПА; 2 – экстракция в емкостном аппарате

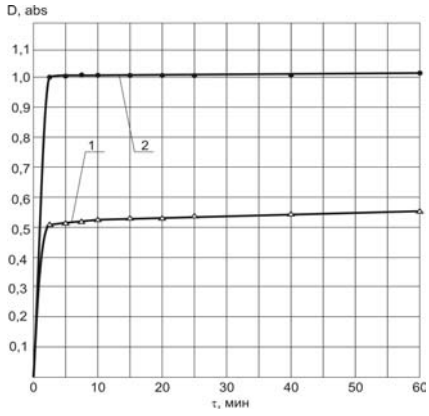


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от времени обработки в РПА 1 – гидромодуль 1 : 100; 2 – гидромодуль 1 : 50

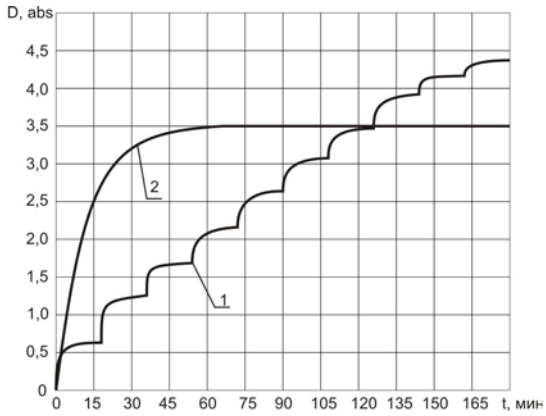


Рис. 3. Зависимости оптической плотности от времени обработки (гидромодуль 1 : 10) 1 – многостадийная экстракция в РПА; 2 – экстракция в емкостном аппарате

Поскольку ранее было установлено, что для максимального извлечения целевых веществ достаточно первых 5 мин обработки в РПА, то существует экспериментально обоснованная возможность значительно сократить время обработки на одной стадии экстракции, а следовательно, и весь процесс в 4 раза. Кроме того, извлечение из крупного шрота облепихи (фракции 2–5 мм) в процессе в РПА подтвердит еще большее преимущество экстракции в РПА в сравнении со статической экстракцией.

Выводы

Впервые проведено извлечение флавоноидсодержащих комплексов из шрота облепихи в одно- и многостадийном процессах в РПА. Полученные результаты (высокие степени извлечения как флавоноидов, так и комплексов в целом, сокращение времени извлечения) подтверждают целесообразность применения подобных аппаратов для переработки вторичных плодово-ягодных продуктов.

Список литературы

1. А.с. СССР 1752396. Способ получения биологически активных веществ из облепихи / Будаева В.В., Лобанова А.А., Бобрышев В.П. // БИ. №29. 07.08.92.
2. Патент 2002422 РФ. Способ сушки жома облепихи / Василишин М.С., Виноградов А.К. и др. // БИ. №41–42. 15.11.93
3. Будаева В.В. Экологически безопасный способ получения, состав и свойства биологически активных экстрактов из отходов плодово-ягодной переработки: Автореф. … дис. канд. хим. наук. Бийск, 2005. 20 с.
4. Будаева В.В. Флавоноидсодержащие экстракты и пектины из отходов плодово-ягодной переработки // Инновационный потенциал естественных наук: Тр. междунар. науч. конф. Т. 1: Новые материалы и химические технологии. Пермь, 2006. С. 282–287.
5. Кухленко А.А., Василишин М.С., Карпов А.Г., Бычин Н.В. Исследование закономерностей эмульгирования в роторно-пульсационном аппарате // Химическая промышленность сегодня. 2008. №1. С. 36–40.
6. ГОСТ 24027.2–80 Сырье лекарственное растительное: Методы определения влажности, содержания золы, экстрактивных и дубильных веществ, эфирного масла. Изд. офиц. М., 1980. 12 с.
7. Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Музычкина Р.А., Толстиков Г.А. Природные флавоноиды. Новосибирск, 2007. 232 с.
8. Будаева В.В., Сакович Г.В. Экспресс-анализ флавоноидов в производстве флавоноидсодержащих комплексов // Аналитика и аналитики: Рефераты докл. II Междунар. форума: В 2 т. Воронеж, 2008. Т. 1. С. 149.
9. ГОСТ Р 51437–99. Соки фруктов и овощей. Гравиметрический метод определения массовой доли общих сухих веществ по убыли массы при высушивании. Изд. офиц. М., 1999. 16 с.

ПРОИЗВОДНЫЕ ГОССИПОЛА В РАЗРАБОТКЕ СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ ЭФФЕКТИВНОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ

Я.К. Назирова

Ташкентский фармацевтический институт, ул. Айбека, 45, Ташкент (Узбекистан)
E-maill: YNK3061@ mail.ru

Несмотря на появление за последние десятилетия огромного количеств новых высокоэффективных препаратов, получаемых главным образом путем химического синтеза, применение лекарственных средств растительного происхождения не только остается стабильным, но и имеет тенденцию к увеличению. Это связано прежде всего с малой токсичностью, мягкостью действия, хорошей переносимостью препаратов лекарственных растений и возможностью их длительного применения без отрицательных побочных явлений и осложнений. К тому же препараты растительного происхождения оказывают комплексное воздействие благодаря гармоничному сочетанию различных групп биологически активных соединений. В настоящее время около 40% всех лекарственных препаратов, производимых в индустриально развитых странах, получают из природных продуктов. Также немаловажное

значение имеет то, что лекарственные растения являются легко доступными, стоимость их в большинстве случав значительно ниже синтетических, особенно импортных лекарственных средств.

В силу разнообразных климатических условий Узбекистан является богатейшим регионом сосредоточения лекарственных растений. Флора нашей республики представлена 138 семействами, 1023 родами и 4448 видами, из которых 600 считаются лекарственными и, по единодушному мнению исследователей, среди них немало потенциальных источников ценных биологически активных веществ. Среди последних следует отметить полифенольные соединения госсипола, полученного из хлопчатника семейства Malvaceae. Синтезированный учеными Института биоорганической химии им. акад. Садыкова А.С. при АН РУз госсипол выявил высокую антимикробную активность, уровень которой был изучен в клиниках кожных болезней I Московского медицинского института им. И.М. Сеченова, в отделе дерматологии Центрального кожно-венерологического института и НИИ эпидемиологии и микробиологии им. Н.Ф. Гамалеи РАМН .

На основе госсипола были синтезированы такие препараты, как гозалидон, обладающий антихламидийной активностью, мегосин с противогерпетическим эффектом, рагосин – гепатопротекторного свойства. Все препараты госсипола объединяет высокий уровень интерфрониндуцирующей активности. Так как, по мировой медицинской статистике, XXI в. будет веком инфекционных заболеваний, создание новых лекарственных форм антигерпетических и антихламидийных средств – актуальная задача в деле охраны материнства и детства.

Учеными института было предложено создание рациональной лекарственной формы – суппозиториев на основе производных госсипола. Согласно результатам фармакологических исследований были подобраны оптимальные дозы гозалидона, мегосина и рагосина. В качестве носителей была использована основа, разрешенная к применению в медицине – «суппорин М», содержащая гидрогенизат хлопкового масла и эмульгатор Т-2. Также была использована гидрофобная основа «энзифоб», полученная в опытно-промышленной лаборатории кафедры биотехнологии Ташфарми под руководством профессора Х.М. Камилова. Данная основа также является природным продуктом, так как получена путем переэтерификации растительных масел и животных жиров с помощью фермента – липазы хлопчатника. Предварительные качественные показатели основы соответствовали НД, поэтому в дальнейшем были приготовлены сплавы с использованием различных ВМС. Для приготовления суппозиториев по показателям более подошел состав, содержащий 5% эмульгатора Т-2, и мы посчитали ее оптимальной основой.

С использованием вышеприведенных основ были подобраны следующие составы суппозиториев с содержанием действующих начал: гозалидона по 0,05, мегосина по 0,01, рагосина по 0,01. При формировании суппозиториев использовали метод вливания массы свечей в ячейки торпедовидной формы с весовой единицей 1,50 г. Для этого субстанции действующих веществ, с учетом их физико-химических свойств, тщательно измельчали, просеивали через сито №61, отвешивали и по частям вводили в расплавленную до +38 °С основу (Суппорин М и Энзифоб). Тщательно смешивая, массу гомогенизировали и вливали в заранее охлажденные и обработанные мыльно-спиртовым раствором ячейки суппозиторной формы. Оставляли форму в камере холодильника при +3+8 °С на 20 мин. Готовые суппозитории заворачивали в вощенную бумагу и хранили в камере холодильника. Суппозитории гозалидона, мегосина и рагосина качественно оценивали по требованиям общей статьи «Суппозитории», приведенных в Государственной фармакопее XI издания. Внешний вид готовых свечей оценивали визуально, структурно-механические свойства, такие как отклонение от средней массы, температура плавления, время полной деформации (ВПД), по приведенной в ГФ XI методике, физико-химические – подлинность и количественное содержание действующего вещества по разработанной методике. Полученные результаты приведены в таблице.

По результатам оценки качества суппозиториев видно, что они имеют соответствующий внешний вид, продольный срез удовлетворителен, структурно-механические свойства в пределах нормы. УФ-спектрофотометрический метод определения действующих веществ, который был разработан в ранних исследованиях и опубликованный в периодических изданиях, также оправдал себя достоверными результатами. При этом гозалидон изучали при длине волны 464 нм, мегосин – 385 нм, рагосин – 440 нм.

Из данных, приведенных в публикациях, известно, что во время хранения воздействия на лекарственную форму различных химических изменений (окислительно-восстановительные реакции, гидролиз) приводили к изменению цвета, образованию осадков, изменению внешнего вида, что уменьшает терапевтическую активность лекарств. На стабильность лекарственной формы влияет вид вспомогательного вещества, технологический процесс, условия хранения (влажность, температура, свет). Соответствие вспомогательных веществ и технологического процесса были ранее изучены. Стабильность готовых суппозиториев наблюдалась при различных условиях хранения. В частности, в качестве упаковки использовали картонную упаковку из бумаги, вощеную бумагу для заворачивания суппозиториев и разрешенную для медицинского применения стеклянную посуду с пластмассовой завинчивающейся крышкой (ТСТ 64-271-80) и ставили на хранение в естественном условии при температуре +3+8 °С. Одновременно вели наблюдение готовых суппозиториев в тех же упаковках в условиях хранения при температуре +20±2 °С. В процессе хранения через каждые 6 месяцев определяли такие качественные показатели, как температура плавления, температура затвердевания, ВПД, количественное содержание действующих веществ. В процессе хранения температура плавления и затвердевания изменились незначительно. Прослеживается линейная зависимость между изменениями температуры плавления и ВПД. Однако колебания значений всех показателей не выходят за пределы допустимых норм. Количественное содержание определяли по разработанной методике и получены удовлетворительные результаты.

Качественные показатели суппозиториев производных госсипола

Название препарата	Вид основы	Внешний вид	Степень отклонения от средней массы, в %	Структурно-механические свойства		Химические свойства	
				ВПД, мин	температура плавления, °С	подлинность	Количественное содержание ДВ, г
Гозалидон по 0,05	Суппорин М	Светло-желтые суппозитории торпедовидной формы, в продольном срезе не имеют вкраплений	0,68	5-7	36,3	удовлетворительно	0,0498
	Энзифоб	Суппозитории желтого цвета торпедовидной формы, в продольном срезе вкрапления не обнаружены	0,65	6-7	36,7	- “ -	0,0497
Мегосин по 0,01	Суппорин М	Суппозитории светло зеленого цвета торпедовидной формы, в продольном срезе не имеют вкраплений	0,45	5-6	35,2	- “ -	0,00973
	Энзифоб	Суппозитории зеленого цвета торпедовидной формы, в продольном срезе не имеют вкраплений	0,50	6-8	36,4	- “ -	0,0100
Рагосин по 0,01	Суппорин М	Суппозитории желтого цвета торпедовидной формы, в продольном срезе не имеют вкраплений	0,46	4-5	36,5	- “ -	0,00992
	Энзифоб	Светло-желтые суппозитории, имеющие форму торпеды, в продольном срезе не имеют вкраплений	0,53	5-7	36,7	- “ -	0,00996

Исходя из экспериментальных данных следует отметить, что для продления стабильности ректальных лекарственных форм оптимальными условиями хранения является низкий температурный режим, не превышающий +3+8 °С и в виде упаковки рекомендуется использование картонной упаковки с заворачиванием суппозиториев по отдельности в вощеную бумагу или стеклянную посуду. Исследования по биодоступности суппозиториев производных госсипола продолжаются.

ПЕРСПЕКТИВЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТАЛЛОВОГО ПЕКА

Т.Г. Безбородова, В.Б. Некрасова

Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия, Институтский пер, 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия) E-mail: ptichkatari1@mail.ru

Одним из побочных продуктов целлюлозно-бумажных комбинатов является сульфатное мыло. В процессе сульфатной варки смоляные и жирные кислоты переходят в раствор в виде натриевых солей. Кроме солей жирных и смоляных кислот, сульфатное мыло содержит нейтральные и окисленные вещества, лигнин, другие компоненты варочного щелока и воду. Выход и состав сульфатного мыла зависят от породного состава исходного сырья и изменяются в широких пределах: при варке сосны и кедра снимают до 90 кг сульфатного мыла на тонну целлюлозы, при варке березы и осины – от 30 до 40 кг. Пригодность мыла к дальнейшей переработке определяют по содержанию нейтральных веществ. Сульфатное мыло с содержанием нейтральных веществ выше 15% не пригодно к дальнейшей переработке методом ректификации и его, в основном, сжигают. Мыло с содержанием нейтральных веществ меньше 15% перерабатывают на талловое масло, которое ректифицируют для получения талловой канифоли, дистиллированного масла, жирных кислот и легкого масла. В результате такой переработки остается нелетучий остаток – талловый пек в количестве 15–30% от исходного таллового масла.

При переработке сульфатного мыла на талловое масло и ректификации последнего в пеке остаются нелетучие эфиры C_{40}–C_{50}, образующиеся при взаимодействии высокомолекулярных спиртов нейтральной фракции с жирными и смоляными кислотами. Чем выше содержание нейтральных веществ в исходном талловом масле, тем больше выход пека. Наличие нейтральных веществ в сульфатном мыле и талловом масле является нежелательным и затрудняет их дальнейшую переработку. При содержании нейтральных веществ более 15% выход пека может достигать 70%.

В настоящее время талловый пек как товарный продукт выпускают шесть отечественных предприятий, перерабатывающих хвойную древесину или ее смесь с древесиной лиственных пород: Братский и Усть-Илимский лесопромышленные комплексы, Селенгинский целлюлозно-картонный комбинат, Котласский, Соломбальский и Сегежский целлюлозно-бумажные комбинаты (суммарно около 35–40 тыс. т в год). Пек состоит из четырех основных групп химических соединений: смоляные и жирные кислоты, окисленные и неомыляемые вещества. Пек, полученный на разных предприятиях, различается по химическому составу и физико-химическим свойствам.

В отечественной и зарубежной литературе описаны многочисленные направления использования таллового пека. Предложены способы его модификации с получением производных, обладающих различными потребительскими свойствами: вяжущие в производстве термопластичных бетонов, клеи, эмульсии, пластификаторы, мягчители при регенерации резин, эмульгаторы буровых растворов, связующие и др.

Одним из перспективных направлений переработки таллового пека является выделение из него фитостерина с одновременным получением сопутствующих продуктов.

Фитостерины обладают высокой биологической активностью, на их основе синтезируют производные для медицины, косметологии и пищевой промышленности. Основной компонент стериновой фракции – β-ситостерин положительно влияет на обмен веществ, содержание холестерина в крови и рекомендован для широкого применения. Поскольку β-ситостерин не оказывает побочных эффектов, он активно используется в зарубежной практике как профилактическая добавка в продуктах питания. Важной представляется возможность использования β-ситостерина в качестве сырья для производства стероидных и кортикоидных гормонов. Из очищенного фитостерина и β-ситостерина синтезируют промежуточный продукт – ацетат дегидроэпиандростерона при производстве таких гормональных препаратов, как преднизолон, прогестерон, метилтестостерон, тестостеронпропионат и др. На основе фитостерина разработаны мази для лечения кожных воспалительных заболеваний, в том числе у детей. Доказана возможность получения из фитостерина витамина $Д_5$.

Для производства фитостерина может быть использовано сульфатное мыло, но наибольший интерес представляет талловый пек, в котором стерины концентрируются в процессе ректификации. Содержание стеринов в пеке колеблется от 7 до 12%, тогда как в сульфатном мыле – от 3,0 до 4,5%. Поэтому пек является наиболее привлекательным стериносодержащим сырьем.

Теоретическое содержание фитостерина в пеке составляет 18–20%, но на практике не превышает 12% из-за потерь при высокотемпературной ректификации таллового масла.

Фитостерины в пеке содержатся в связанном состоянии в виде эфиров с жирными и смоляными кислотами. Для выделения стерины необходимо перевести в свободное состояние. С этой целью пек подвергают обработке раствором гидроксида натрия при повышенной температуре и давлении (щелочной гидролиз), из омыленного раствора экстрагируют неомыляемые вещества гидрофобным растворителем в присутствии деэмульгатора. Затем отгоняют растворитель и деэмульгатор, а из остатка (неомыляемых веществ) кристаллизуют фитостерин.

Из оставшегося рафината регенерируют растворитель и деэмульгатор и получают пековое мыло. Такое мыло может быть использовано как пластифицирующая и воздухововлекающая добавка к бетонам, реагент для флотации руд. При подкислении пекового мыла серной кислотой получают пековое масло с низким содержанием неомыляемых веществ (менее 5%), которое может быть использовано в качестве заменителя дистиллированного таллового масла.

Из маточного раствора после регенерации растворителя получали концентрат нейтральных веществ «нейтрол П», который применяют как гидрофобизатор, пластификатор, компонент жирующих паст.

В Санкт-Петербургской государственной лесотехнической академии им. С.М. Кирова (СПбГЛТА) была разработана и испытана в производственных условиях Чимкентского химико-фармакологического завода комплексная схема получения фитостерина и сопутствующих продуктов.

Одним из недостатков такой технологии, препятствующей ее внедрению, является использование в качестве деэмульгатора метилового или этилового спирта, что влечет за собой определенные социальные и технические трудности. В СПбГЛТА проведены поисковые исследования по замене этилового спирта на изопропиловый, а также по интенсификации процесса за счет введения деэмульгатора на стадии гидролиза. Результаты опытов показали целесообразность такой замены. Фитостерин получен (выход 7% от пека). В два раза снижен расход деэмульгатора, гидролиз протекает при атмосферном давлении и на 30% сокращено время гидролиза. Кроме того, деэмульгатор вводится на стадии гидролиза, что приводит к более интенсивному разрушению эмульсии на стадии экстракции. Изучается возможность использования различных растворителей и экстрагентов, их взаимодействие с

изопропиловым спиртом, возможность усовершенствования и оптимизации режимов экстракции и кристаллизации. а также как замена деэмульгатора отразится на качестве побочных продуктов.

Предварительные результаты свидетельствуют о реальной возможности усовершенствовать и оптимизировать технологический процесс переработки таллового пека. Это, в свою очередь, позволит устранить препятствия для внедрения в производство, создать современную комплексную схему переработки таллового пека с получением фитостерина и сопутствующих лесохимических продуктов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ ФЕНОЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ ИЗ КОРЫ ДУБА

Дам Тхи Тхань Хай[1], А.А. Левчук[2], А.Ф. Гоготов[1], Н.В. Иванова[2], Л.В. Каницкая[1], А.В. Рохин[3]

[1]Иркутский государственный технический университет, ул. Лермонтова, 83, Иркутск (Россия)
E-mail: alfgoga@irk.ru

[2]Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия)

[3]Иркутский государственный университет, ул. Лермонтова, 126, Иркутск (Россия)

Получение из нефтяных фракций различных продуктов нефтехимии – этилена, пропилена, стирола и других ценных мономеров – осуществляется путем пиролиза. Все олефиновые продукты пиролиза являются термически нестабильными и склонны к образованию побочных полимерных производных, осаждающихся в процессе ректификационной переработки на стенках технологического оборудования – теплообменниках, трубопроводах, кипятильниках и т.д. Как следствие, это приводит к потерям мономеров, лимитированию производительности установок и снижению качества продукции и т.д. [1]. Методы борьбы с нежелательной полимеризацией мономерных продуктов весьма разнообразны и их применение диктуется возможностями того или иного производства. Часто предотвращают склонность к полимеризации путем гидрирования водородом, однако ресурсы водорода на нефтехимических производствах строго лимитированы. Поэтому основным средством борьбы с нежелательной термополимеризацией непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза в нефтехимии является применение ингибиторов полимеризации.

В литературе [2, 3] широко описано использование в пиролизном производстве ингибиторов фенольного типа – ионола, *трет*бутилпирокатехина (ТБПК), а также коксо- и лесохимических фенолов. Фенолы, особенно многоатомные, как соединения, обладающие выраженными антиоксидантными свойствами, оказались продуктами, наиболее широко используемыми в качестве ингибиторов нежелательной полимеризации как в производстве различных мономеров, так и при переработке смесей различных непредельных веществ, например, пироконденсатов этилен-пропиленового производства.

Известно, что в работе [4] дигидрокверцетин (ДКВ), выделенный из растительного сырья, показал себя хорошим фенольным ингибитором полимеризации. Так как ДКВ слишком дорог и вырабатывают его в настоящее время в основном для медицинских целей, поэтому поиск других более дешевых полифенолов схожей природы является актуальным и необходимым.

Цель данной работы – исследование ингибирующей активности фенольных соединений, выделенных из растительного сырья путем селективной экстракции.

В качестве источника фенольных соединений использовали экстракты, полученные при холодной (Х) и горячей (Г) экстракции коры дуба.

В ЯМР C^{13}-спектре экстрактов коры дуба фиксируется достаточно много >C=O алифатических карбонильных групп – ~23/100 аром.колец; значительное содержание COOH-групп – 91/100 АК, в спектре фиксируется довольно большое количество углеводов и ароматических оксикислот типа ванилиновой и сиреневой. Чисто галловых структур в свободном виде в экстракте не обнаружено. По-видимому, экстракты коры дуба наиболее близки по структуре к таннинам [5].

Результаты извлечения экстрактивных веществ из коры дуба представлены в таблице 1.

С учетом того, что максимальный выход экстракта достигнут при горячей экстракции *н*-бутанолом (табл.), использовали именно его для оценки ингибирующей активности. Результаты испытания ингибирующей активности бутанольных экстрактов коры дуба приведены на рисунке 1.

Количественный выход экстрактов из коры дуба

Растворитель	Вид экстракции	Температура экстракции, °С	Выход экстрактивных, % от а.с. коры дуба
Ацетон	Холодная (Х)	24	11,41
	Горячая (Г)	56	12,21
Этилацетат	Холодная (Х)	24	5,77
	Горячая (Г)	77	6,18
н-бутанол	Холодная (Х)	24	16,26
	Горячая (Г)	118	16,76

Данные рисунка 1 свидетельствуют о том, что *н*-бутанольный экстракт из коры дуба проявляет невысокую ингибирующую активность в сравнении с тем же ДКВ. Его максимальный эффект ингибирования составляет ~36% при расходе 0,03%. Данный показатель ингибирования можно объяснить наличием в выделенном экстракте пирогаллоловых единиц, традиционно известных как эффективные антиоксиданты. При дальнейшем увеличении расхода эффективность ингибирования уменьшается.

Невысокая ингибирующая активность экстракта из коры дуба противоречит ожидаемым результатам. Известно [5], что в коре лиственных пород (например, в коре дуба) содержатся трехатомные фенолы, а эффективность ингибирования фенольных соединений возрастает с увеличением числа свободных гидроксильных групп. В данном случае невысокую ингибирующую активность экстракта из коры дуба можно объяснить тем, что атом водорода гидроксильных групп фенольных соединений замещен другими группами, обычно метильной группой [5]; метоксильные группы –OCH_3, в процессах ингибирования малоэффективны. Поэтому с целью повышения ингибирующей активности необходимо проводить дополнительную целевую химическую обработку изучаемого экстракта.

Известно, что нитрозопроизводные в той или иной мере проявляют свойства эффективных ингибиторов и/или соингибиторов полимеризационных процессов [6]; достаточно упомянуть такие производные, как виолуровая кислота (продукт нитрозирования барбитуровой кислоты) и гидроксиламины. Высокий эффект этих соединений можно объяснить тем, что при взаимодействии группы =**N–OH** виолуровой кислоты и гидроксиламина с алкильными радикалами образуется весьма активный промежуточный нитроксильный радикал =**N–O·** [7], являющийся основой нового поколения ингибиторов полимерообразования – стабильных нитроксильных радикалов [8].

Исходя из этих соображений, была проведена наиболее часто применяемая в отношении обычных фенолов химическая модификация изучаемого экстракта путем его нитрозирования нитритом натрия в кислой среде.

На рисунке 2 представлена зависимость эффективности ингибирования экстракта коры дуба после нитрозирования от его концентрации.

По полученным результатам (рис. 2) видно, что ингибирующая активность экстракта коры дуба после нитрозирования существенно уменьшается и сдвигается в отрицательную область. Ее наибольший эффект составляет 8,87% при концентрации 0,05 масс.%. Ухудшение эффективности ингибирования изучаемого экстракта после нитрозирования свидетельствует о том, что процесс замещения атома водорода фенольных ядер полифенольного экстракта в *орто*- или *пара*-положении на группу –NO не произошел. Полагаем, что ухудшение эффективности ингибирования может происходить за счет того, что воздействие нитрит-иона ограничилось только окислением гидроксильных групп в боковых цепях, не затрагивая ароматического ядра.

Таким образом, фенольные фракции из коры дуба обладают относительно невысокой ингибирующей активностью и с целью повышения эффективности ингибирования необходим поиск других способов их выделения и модификации, поскольку традиционные способы модификации, применяемые к коксохимическим фенолам, в данном случае неэффективны.

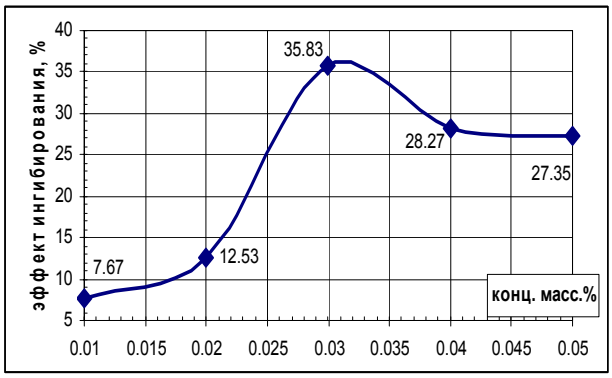


Рис. 1. Зависимость ингибирующей активности экстракта коры дуба от его расхода

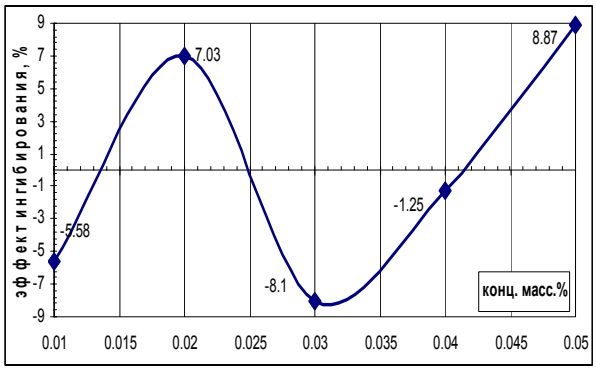


Рис. 2. Зависимость ингибирующей активности экстракта коры дуба после нитрозирования от его расхода

Список литературы

1. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.В. Мухина Т.Н. и др. Переработка жидких продуктов пиролиза. М., 1985. С. 59–60.
2. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1986. 256 с.
3. Гоготов А.Ф., Завьялова А.А., Левчук А.А. Сравнительная характеристика техногенных фенолов различного происхождения в качестве сырья для получения эффективных ингибиторов термополимеризации нефтехимических производствах // Химия растительного сырья. 2006. №3. С. 49–52.
4. Патент РФ 2270204. Ингибитор термополимеризации при переработке жидких продуктов пиролиза Опубл. Б.И., 2006, №8.
5. Блажей А., Шутый Л.. Фенольные соединения растительного происхождения. М., 1977. 239 с.
6. Лазарева Е.В., Сидоров В.А. Стабилизация мономеров. Обзор. Сер. Нефтехимия и сланцепереработка. М., 1973. 100 с.
7. Патент РФ №2179968. Способ получения ароматических альдегидов. Опубл. Б.И., 2002, №6, С. 203.
8. Гоготов А.Ф., Турова А.В., Чертков А.М. и др. Разработка эффективных ингибиторов для снижения полимерообразования при переработке жидких продуктов пиролиза // Производство и использование эластомеров. 2004. №4. С. 7–11.

ЭКСТРАКТИВНЫЕ ПОЛИФЕНОЛЫ ИЗ ХВОЙНЫХ ПОРОД ДРЕВЕСИНЫ КАК ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ ФЕНОЛЬНЫЕ ИНГИБИТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

До Тьем Тай[1], А.А. Левчук[2], А.Ф. Гоготов[1], Н.В. Иванова[2], Л.В. Каницкая[1], А.В. Рохин [3]

[1]Иркутский государственный технический университет, ул. Лермонтова, 83, Иркутск (Россия)
E-mail: alfgoga@irk.ru

[2]Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия)

[3]Иркутский государственный университет, ул. Лермонтова, 126, Иркутск (Россия)

В промышленности основным источником получения ценных мономерных полупродуктов с этиленовой ненасыщенностью является процесс пиролиза прямогонных бензинов. Эти соединения термически нестабильны и склонны к образованию побочных полимерных отложений, осаждающихся на поверхности рабочих частей оборудования (колонн, теплообменников и др.), что приводит к лимитированию производительности установок за счет остановок на чистку оборудования, повышенному коксообразованию на катализаторах и снижению выхода целевой продукции. По литературным данным [1–2], известно, что общепринятый прием снижения полимерообразования в технологических потоках пиролизных производств – использование в процессе различных ингибиторов, преимущественного фенольного типа – ионола, *трет*бутилпирокатехина (ТБПК), а также коксо- и лесохимических фенолов.

В патенте [3] дигидрокверцетин (ДКВ), выделенный из растительного сырья, заявлен как эффективный и экологически безопасный фенольный ингибитор. Однако пока еще ДКВ слишком дорог и его вырабатывают в настоящее время в основном для медицинских целей. Поэтому возникает вопрос о поиске других более дешевых полифенолов схожей природы.

Цель настоящей работы – исследование ингибирующей активности фенольных соединений, выделенных из хвойных пород древесины путем селективной экстракции.

В качестве источника фенольных соединений использовали кору хвойных пород древесины, а именно кору лиственницы сибирской.

Холодную (Х) и горячую (Г) экстракцию коры проводили следующими растворителями: ацетон, этилацетат и *н*-бутанол. Результаты представлены в таблице.

Из таблицы следует, что максимальный выход экстракта достигнут при использовании *н*-бутанола при температуре его кипения (Г). Поэтому в дальнейшем его использовали для оценки ингибирующей активности выделенных фракций.

Было определено, что в полученном экстракте содержится воск в количестве 2,9% от абсолютно сухой массы навески коры. Поэтому воск дополнительно удаляли петролейным эфиром.

Оценку ингибирующей активности образцов, полученных горячей экстракцией *н*-бутанолом из коры лиственницы сибирской без удаления воска (**ЛБГ**) и после удаления воска петролейным эфиром (**ЛБГЧ**), проводили на стандартном приборе типа «ПОС-77М». Результаты испытаний представлены на рисунке 1.

Таблица 1. Количественный выход экстрактов из растительного сырья

Наименование сырья	Выход экстрагируемых веществ, %					
	ацетон		этилацетат		*н*-бутанол	
	Х	Г	Х	Г	Х	Г
Кора лиственницы сибирской	21,9	22,53	16,32	17,66	30,21	31,03

Из полученных результатов следует, что н-бутанольный экстракт коры лиственницы сибирской обладает относительно невысокой ингибирующей активностью (~17% при расходе 0,02% для ЛБГ и 13% при расходе 0,01% для ЛБГЧ с дальнейшим падением эффекта при более высоких расходах). Низкая ингибирующая активность фенольных экстрактов коры лиственницы противоречит ожидаемым результатам. По литературным данным известно, что при пиролизе коры хвойных пород (например, из коры лиственницы) [4] можно получить двухатомные фенольные соединения пирокатехинового ряда, которые дают лучшие результаты, чем полученные нами, так как эффективность ингибирования фенольных соединений возрастает с увеличением числа свободных гидроксильных групп.

В нашем случае низкие результаты ингибирующей способности полученных экстрактов можно объяснить тем, что атом водорода гидроксильных групп либо замещен на другие группы (в большинстве случаев на метильную группу – CH_3), либо участвует в образовании связей в димерных и олигомерных производных. Поэтому для повышения эффективности ингибирования выделенных образцов необходимо дополнительно проводить их химическую модификацию.

ЯМР C^{13}-спектр бутанольного экстракта коры лиственницы после удаления воска петролейным эфиром (ЛБГЧ) показал, что в анализируемом экстракте относительно мало жирных кислот, в то же время фиксируется сравнительно большое количество двойных связей, принадлежащих такому классу соединений, как антоцианидины – до 40%. Относительно много в спектре фиксируется циклических и полициклических соединений, которые можно отнести к антоцианидинам; соответственно много фиксируется фенольных и полифенольных групп, тогда как очень мало метоксильных групп (в пределах 1–3%); также невелико содержание COOH-групп (в пределах ~15 на 100 ароматических колец). Также можно добавить, что в анализируемом экстракте практически отсутствуют длинные цепи, характерные для восков.

Известно, что такая простая операция, как нитрозирование, позволяет повысить и иногда значительно ингибирующую активность фенолов и других соединений, например, гетероциклических; так, продукт взаимодействия барбитуровой кислоты с нитритом натрия – виолуровая кислота (ВК) – проявляет необычно высокую активность как ингибитор термополимеризации – 68,4% [5]. В патентной литературе виолуровая кислота заявлена как эффективный ингибитор радикальных процессов при окислении фенольного полимера – лигнина [6]. Основываясь на этих данных, был проведен процесс химической модификации выделенных экстрактов путем их нитрозирования нитритом натрия в кислой среде. Результаты испытания продукта нитрозирования экстракта до удаления воска (**ЛБГН)** и после удаления воска (**ЛБГЧН**) представлены на рисунке 2.

Результаты испытания образцов показали, что для экстракта из коры лиственницы обработка HNO_2 привела к резкому повышению его активности: при одинаковом расходе 0,03–0,04 масс.% с 0,5–0,1% до 34–38% для экстракта до удаления воска и с 6–7 до 12–23% для образца после удаления воска.

Повышение ингибирующей активности выделенных экстрактов после нитрозирования является следствием того, что ожидаемая основная реакция замещения атома водорода в *орто*- или *пара*-положении ароматического ядра по отношению к гидроксильной группе на группу –NO произошла. В свою очередь продукты замещения в результате нитрозофенол-хиноноксимной таутомерии образуют соединение, которое одновременно может работать как ингибитор по механизму и хинона и диоксимхинона.

Полученные данные показывают, что вполне можно рекомендовать в качестве ингибиторов полимеризации доступные и сравнительно недорогие растительные полифенолы, выделенные путем селективной экстракции из отходов лесопереработки, таких как кора лиственницы, и подвергнутые сравнительно простой химической модификации, что в свою очередь откроет еще одно направление целевой утилизации корьевых отходов заготовки и переработки древесины.

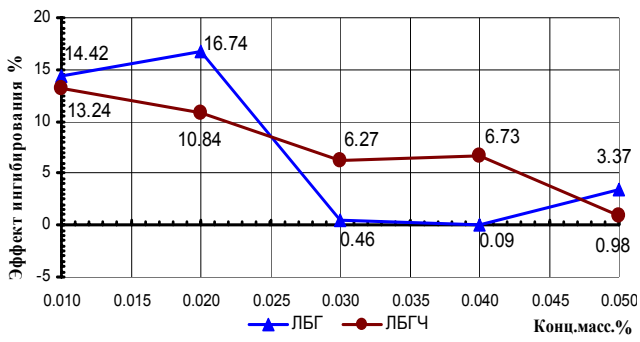


Рис. 1. Ингибирующая активность соединений, выделенных *н*-бутанолом

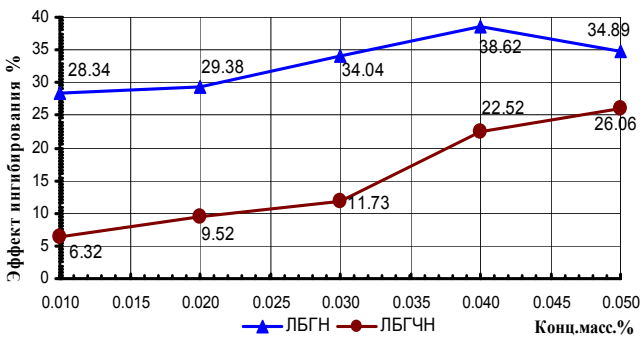


Рис. 2. Ингибирующая активность нитрозированных фракций

Список литературы

1. Гоготов А.Ф., Завьялова А.А., Левчук А.А. Сравнительная характеристика техногенных фенолов различного происхождения в качестве сырья для получения эффективных ингибиторов термополимеризации в нефтехимических производствах // Химия растительного сырья. 2006. №3. С. 49–52.
2. Завьялов А.Н., Гольшмидт Ю.М., Завьялова З.А., Касилова Л.В. Древесносмоляной и другие ингибиторы цепных процессов. М., 1978. 33 с.
3. Патент РФ 2270204. Ингибитор термополимеризации при переработке жидких продуктов пиролиза // БИ. 2006. №8.
4. Левин Э.Д., Денисов О.Б., Пен Р.З. Комплексная переработка лиственницы. М., 1978. С. 207.
5. Гоготов А.Ф., Турова А.В., Чертков А.М. и др. Разработка эффективных ингибиторов для снижения полимерообразования при переработке жидких продуктов пиролиза // Производство и использование эластомеров. 2004. №4. С. 7–11.
6. Патент РФ 2179968. Способ получения ароматических альдегидов // БИ. 2002. №6.

НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ КАК ЭФФЕКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

И.И. Батура[1], И.Ю. Чукичева[2], А.Ф. Гоготов[1], А.В. Кучин[2], А.А. Левчук[3], О.И. Баранов[1]

[1]Иркутский государственный технический университет, ул. Лермонтова, 83, Иркутск (Россия)
E-mail: alfgoga@irk.ru

[2]Институт химии Коми филиала УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар (Россия)

[3]Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия)

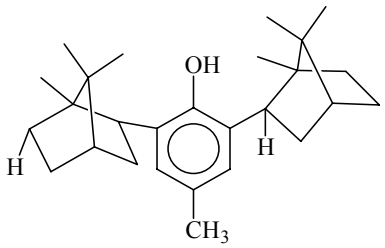
При пиролизе различных нефтяных фракций, помимо основных целевых продуктов – этилена и пропилена, образуются фракции различных углеводородов C_4, C_5, C_6 и выше алкенового, диенового, циклопентадиенового, винилароматического ряда, а также другие продукты их взаимопревращений [1]. При дальнейшей переработке этой сложной смеси соединений, склонных к термической полимеризации, методом дробной ректификации происходит их самопроизвольная (со)полимеризациия с образованием сначала растворимых в углеводородах олигомеров (смол) с последующим отложением образующихся полимеров на стенках технологического оборудования (решетках теплообменников, кипятильниках и т.д.). Выходы каждой фракции напрямую зависят от используемого сырья и условий пиролиза. Для борьбы с указанными недостатками прибегают к таким приемам, как гидрогенизация водородсодержащим газом, либо применение специальных добавок в технологические потоки, названные ингибиторами (полимеризации). Спектр ингибиторов весьма разнообразен и в основном их выбирают по косвенным показателям – доступности и цены. Многолетняя практика показала, что наиболее распространенными ингибиторами являются фенолы различного происхождения. Если пиролизные фенолы, полученные при переработке углей и древесины [2, 3], в настоящее время полностью утратили свои позиции и заменены разнообразными серу-, азотсодержащими реагентами, часто более дорогими, то такой класс фенолов, как пространственно затрудненные (ПЗФ), полностью сохранил свои позиции, а в некоторых производствах, например стирола и полистирола, остаются незаменимыми транспортными и антиокислительными стабилизаторами. Чаще всего улучшения растворимости ингибиторов в технологических потоках добиваются путем их алкилирования изобутиленом. Полученные *трет*-бутильные производные с одним или двумя заместителями обеспечивают не только существенно более высокую растворимость, но и эффективное экранирование реакционного центра, коим является фенольный гидроксил и образующийся из него феноксильный радикал [4, 5]. В настоящее время в России наиболее широко используется в качестве антиокислительной присадки в бензины такое производное одноатомного фенола, как ионол – 2,6-ди*трет*-бутил-*п*-крезол («Агидол»). Это же соединение рекомендуется многими зарубежными фирмами, например, «Nalco Exxo» как эффективное действующее начало ингибирующих композиций для фракций олефинов и диолефинов C_4–C_5. В последние 10–15 лет ионол стал уступать свои позиции другому ПЗФ – двухатомному *трет*бутилпирокатехину, однако для российских предприятий этот эффективный ингибитор является малодоступным и более дорогим, поскольку закупается по импорту (поставщики ТБПК – Франция или Италия; цена ~10 тыс. $ за тонну против ~60 тыс. руб./т для ионола).

В последние 5–7 лет в Институте химии Коми филиала УрО РАН выполняется цикл работ по синтезу нового поколения ПЗФ, когда алкилирование фенолов и, в частности, крезола осуществляют изоборнеолом. Полученный по отработанной технологии [6] ди*изо*-борнилкрезол (ДИБК) был испытан в качестве ингибитора полимеризации на пироконден-сатах колонн К-20 и К-27 производства ЭП-300 ОАО «Ангарский завод полимеров». ДИБК получают путем алкилирования крезола природными циклическими углеводородами класса терпенов в присутствии катализатора – фенолята алюминия – и представляет собой кристаллы от бесцветного до светло-коричневого цвета без вкуса и запаха с температурой плавления более 155 °С, абсолютно безвредные при попадании на кожу и другие слизистые поверхности тела.

В состав пироконденсатов, помимо растворителей – бензола, толуола (~65–70%), входят циклические олефиновые и диеновые соединения, а также стирол и его гомологи и производные. Общее содержание непредельных продуктов в пироконденсатах сильно различается и, например, для куба К-27 составляет ~17–25%.

Обработка пироконденсатов проводилась при температуре 130±1 °С в течение 1 ч с последующим анализом содержания общих смол в пироконденсатах на приборе «ПОС-77М» при отгонке с водяным паром при 160 °С по стандартной методике ГОСТ 25336-82.

Результаты аналитического контроля пироконденсатов колонны К-27 при использовании фенольных ингибиторов – аналогов предлагаемого ингибитора – представлены в таблице. Как показывают результаты таблицы и рисунков 1 и 2, ингибитор **ДИБК** проявляет высокие ингибирующие свойства при высокотемпературной – 130 °С – переработке пироконденсатов, причем ингибирующая активность его превышает аналогичные показатели ионола при расходах ингибитора к массе перерабатываемого пироконденсата во всем интервале концентраций, при этом ингибирующая активность известного и испытанного нами ингибитора прямопропорциональна расходу фенолов в обоих образцах пироконденсатов. Как свидетельствует рисунок 1, линии тренда кривых концентрационной зависимости ингибирующей активности реагентов на пироконденсате К-20 имеют линейный характер и пересекаются для обоих ингибиторов в области экономически нецелесообразных высоких расходов (> ~ 0,05 масс.%).



4-метил-2,6-ди-(1,7,7-триметилбицикло-[2,2,1]гептан-2-ил)фенол, 4-метил-2,6-диизоборнилфенол, 2,6-диизоборнилкрезол, ДИБК

Эффективность ингибирования полимерообразования пироконденсатов из куба К-27

№	Расход ингибитора, % мас.	Выход смолы, мг/100 см^3	Эффект ингибирования, %
	Холостой	428	–
1	ФЧ-16 (0,03) – аналог	317	26,0
2	ПКФ (0,03) – аналог	274	36,0
3	ПКФ (0,02)	307	28,2
4	ПКФ (0,04)	242	43,5

Данные показывают, что ингибитор ДИБК проявляет значительно более высокие ингибирующие свойства при переработке пироконденсатов жидких продуктов пиролиза (рис. 2), чем известные коксохимические фенольные ингибиторы – ПКФ и ФЧ-16 (табл. примеры 1–4) на пироконденсатах колонны К-27. Уже при минимальном расходе – 0,01% масс. – степень ингибирования ДИБК составляет ~50%, что значительно выше эффекта, проявляемого ионолом, эффективность которого при минимальных расходах, в сравнении с терпенофенольным ингибитором, не просто значительно ниже, а даже отрицательна, и во всем интервале концентраций не превышает эффективности ДИБК.

Причина обнаруженного эффекта ДИБК заключается, по нашему мнению, во-первых, в более высокой степени пространственной экранизации реакционного центра изоборнильными заместителями и, во-вторых, в более высокой растворимости нового ПЗФ в сравнении с ионолом.

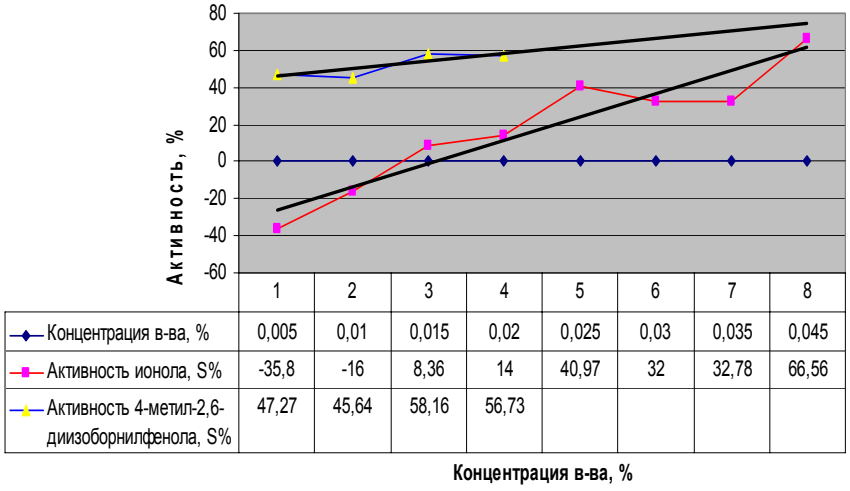
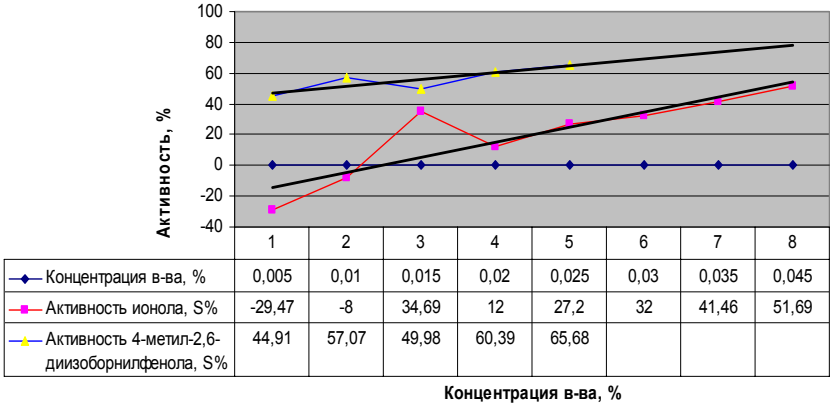


Рис. 1. Сравнительный график ингибирующей активности ионола и 4-метил-2,6-диизоборнилфенола на кубовом продукте колонны поз. К-20 производства ЭП-300



	1	2	3	4	5	6	7	8
Концентрация в-ва, %	0,005	0,01	0,015	0,02	0,025	0,03	0,035	0,045
Активность ионола, S%	-29,47	-8	34,69	12	27,2	32	41,46	51,69
Активность 4-метил-2,6-диизоборнилфенола, S%	44,91	57,07	49,98	60,39	65,68			

Рис. 2. Сравнительный график ингибирующей активности ионола и 4-метил-2,6-диизоборнилфенола на кубовом продукте колонны поз. К-27 производства ЭП-300

Таким образом, показано, что новое поколение пространственно затрудненных фенолов, полученных алкилированием фенола терпенами, проявляют повышенные в сравнении с *трет*бутилзамещенными ПЗФ ингибирующие свойства. Применение ДИБК в качестве ингибитора термополимеризации при переработке пироконденсатов позволяет с высокой эффективностью и меньшим удельным расходом ингибировать нежелательный процесс образования термополимеров, что в перспективе позволит увеличить межремонтный пробег ректификационных колонн, кипятильников и теплообменников производств типа ЭП, чем может принести значительный экономический эффект.

Список литературы

1. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.В., Мухина Т.Н. и др. Переработка жидких продуктов пиролиза. М., 1985. С. 58–59.
2. Завьялов А.Н., Гольшмидт Ю.М., Завьялова З.А., Касилова Л.В. Древесносмоляной и другие ингибиторы цепных процессов. М., 1978. 33 с.
3. Гоготов А.Ф., Завьялова А.А., Левчук А.А. Сравнительная характеристика техногенных фенолов различного происхождения в качестве сырья для получения эффективных ингибиторов термополимеризации нефтехимических производствах // Химия растительного сырья. 2006. №3. С. 49–52.
4. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно-затрудненные фенолы. М., 1972. С. 152–325.
5. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. М., 1988. 248 с.
6. Чукичева И.Ю., Кучин А.В. Природные и синтетические терпенофенолы // Российский химический журнал. 2004. Т. XLVIII. №3. С. 21–37.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛЬЮ, И ИОДИДА ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ

Н.И. Полежаева, А.А. Нефедов, И.В. Полежаева

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: piv-80@mail.ru

Канифоль и скипидар занимают одно из первых мест среди лесохимической продукции. Уникальность свойств этих продуктов, в частности высокая реакционная способность, делает их незаменимыми для синтеза ряда химических соединений, используемых в народном хозяйстве.

Целью работы являлось дальнейшее исследование разработанных рецептур низкотемпературных припойных паст на основе полиэфирной смолы, модифицированной канифолью, и солей четвертичных аммониевых оснований.

Параметры термоокислительной деструкции иодида тетрабутиламмония (ИТБА) и композиции на основе полиэфирной смолы, модифицированной канифолью, и ИТБА были определены методами термогравиметрического и дифференциально-термического анализов. Для более точного определения температуры начала разложения образцов по термограммам наряду с термогравиметрической кривой (ТГ) в методе дифференциально-термического анализа были использованы скорости изменения массы вещества во времени (ДТГ) и разности температур в исследуемом веществе и инертном эталоне (ДТА) (рис. 1).

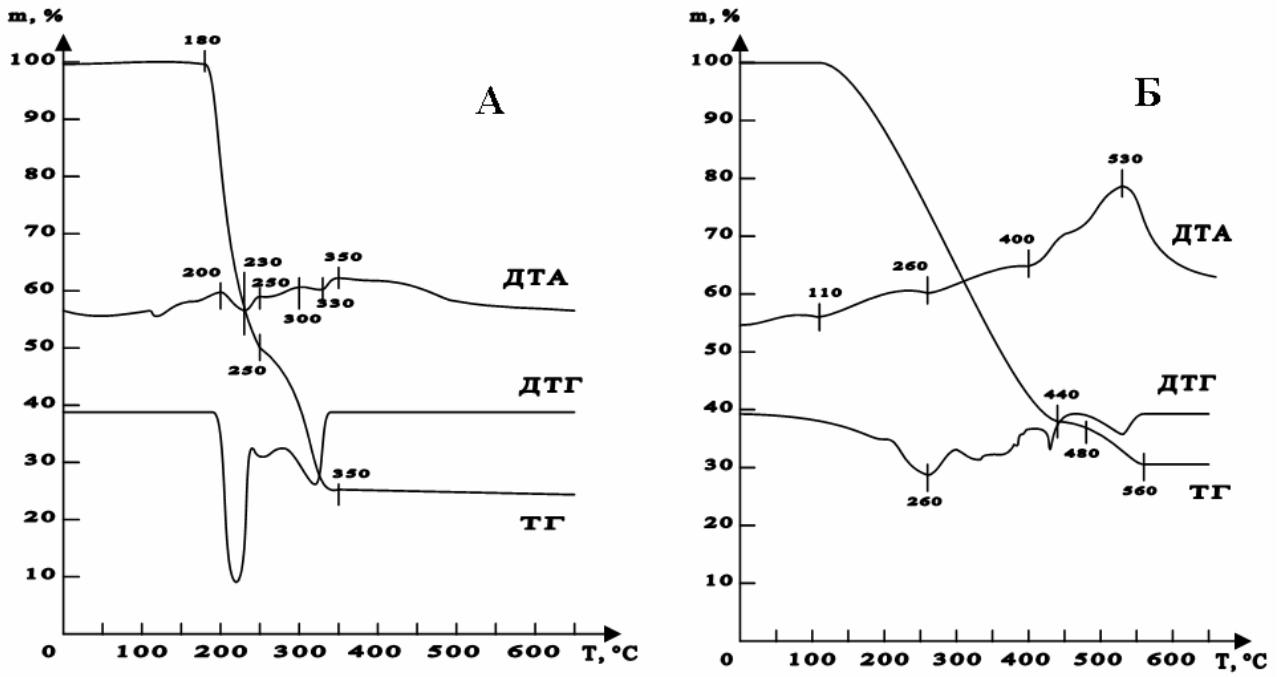


Рис.1. Термограммы: А – иодида тетрабутиламмония; Б – композиции полиэфирной смолы, модифицированной канифолью, и иодида тетрабутиламмония

Исследование проводили на дериватографе фирмы МОМ Q-1000 (Венгрия). Образцы массой 0,05 г нагревали в платиновом тигле на воздухе со скоростью 10 град·мин$^{-1}$.

На рисунке 1 А приведена термограмма ИТБА при нагревании его на воздухе. В диапазоне температур 180–350 °С происходит интенсивная убыль массы образца, о чем свидетельствует ход кривой ТГ с точкой перегиба при 230 °С, что позволяет выделить два участка с разным углом наклона кривой: первый – в интервале температур 180–230 °С (убыль массы образца на нем составляет 57,1%) и второй – в интервале 230–350 °С (убыль массы – 42,9%). Этим участкам кривой ТГ соответствуют максимумы изменения скорости потери массы на кривой ДТГ при температурах: 200, 250 и 300 °С.

Анализ результатов изменения массы образца при нагревании позволяет сделать предположение о двухстадийном процессе разложения ИТБА. Выделяющиеся на первой стадии продукты разложения окисляются в атмосфере воздуха, чему соответствует участок тепловыделения на кривой ДТА с максимумом при 200 °С. Широкий экзотермический эффект с максимумом при 350°С состоит из ряда налагающихся друг на друга эффектов при 250, 300, 460 °С и соответствует, по всей видимости, окислению продуктов разложения ИТБА, выделяющихся на второй стадии.

На рисунке 1 Б приведена термограмма композиции на основе полиэфирной смолы, модифицированной канифолью и ИТБА, полученная при нагревании в атмосфере воздуха. Кривая ТГ композиции характеризуется более пологим ходом, по сравнению с чистым ИТБА, что свидетельствует о меньшей скорости процесса терморазложения образца данного состава. На кривой ТГ присутствуют три характерных участка: первый в области температур 110–260 °С, второй – 260–440 °С и третий – при 440–560 °С. Убыль массы образца на этих участках составляет 32,0, 57,3 и 10,7% соответственно.

Весь процесс разложения композиции так же как и чистого ИТБА, сопровождается тепловыделением (кривая ДТА, рис. 1Б). Первый участок 110–260 °С характеризуется потерей массы в результате того, что исследуемая композиция содержит растворитель, бензиловый спирт, кипящий при температуре 205 °С, канифоль, потеря массы которой в атмосфере воздуха начинается при довольно низких температурах. Это обычно связано с удалением воды, а также легколетучих веществ, которые, как правило, химически не связаны с основным веществом и кипят в данном интервале температур. Термоокислительная деструкция канифоли начинается при температуре 200 °С. Потеря массы композицией на участке 110–260 °С также обусловлена присутствием в ней ИТБА, так как на его термограмме этому участку кривой ТГ соответствуют максимумы изменения скорости потери массы на кривой ДТГ при температурах: 200, 250 °С (рис. 1А). Наблюдающаяся потеря массы на участке 260–440 °С (кривая ТГ, рис. 1Б) обусловлена дальнейшей убылью массы образца ИТБА, на термограмме которого этому участку кривой ТГ соответствует максимум изменения скорости потери массы на кривой ДТГ при температуре 300 °С (рис. 1А).

На первых двух участках 110–260 °С и 260–440 °С можно выделить два экзотермических эффекта с размытыми максимумами, которые обусловлены окислением образующихся продуктов, а в области 440–560 °С, в отличие от ИТБА, наблюдается значительный экзоэффект с максимумом при 530 °С. Этот эффект соответствует процессу окисления продуктов разложения полиэфирной смолы, входящей в композицию, до газообразного состояния, после чего следует последняя потеря массы образца (кривая ТГ, рис. 1Б).

Исследование кинетики термического разложения в статических условиях проводили манометрическим методом с использованием стеклянного мембранного компенсационного нуль-манометра Бурдона при остаточном давлении в реакционном объеме 10^{-1}–10^{-2} мм рт. ст. в интервале температур от 100 до 300 °С. Температура в термостате поддерживалась с точностью ±(0,2–0,5) °С.

Для сопоставления результатов данные манометрических измерений пересчитывали на нормальный объем газообразных продуктов, отнесенный к одному грамму исходного вещества, по формуле:

$$V_t = (T_0 V_p P_t)/(T P_0 m),$$

где, V_p – объем реакционного пространства манометра; P_t – давление продуктов распада к моменту времени t; V_t – объем газообразных продуктов распада к моменту времени t; T_0 – температура при нормальных условиях, 273,15 К; Т – температура эксперимента; m – навеска вещества; P_0 – давление при нормальных условиях.

По экспериментальным данным строили зависимости объема выделившихся газов (в расчете на 1 г разлагаемого вещества) от времени. Величину максимального объема газообразных продуктов V_∞, необходимую для нахождения константы скорости реакции по уравнению первого порядка:

$$k = (1/t)\cdot\ln(V_\infty/(V_\infty - V_t)),$$

брали из экспериментальных манометрических кривых.

Манометрические измерения проводили при температурах 100, 150, 180, 250, 300 °С.

Для композиции на основе полиэфирной смолы, модифицированной канифолью и ИТБА, эти измерения показали, что она термически устойчива до температуры ~180 °С (рис. 2А). Газовыделение, происходившее при эксперименте, объясняется выходом из образцов растворителя, воды, легколетучих веществ. Начальный объем газообразных продуктов составил от 10 до 120 мл на 1 г образца в зависимости от температуры эксперимента.

Термическое разложение композиции начинается при температурах от 180 °С. При этом начальная ветвь манометрической кривой соответствует процессу удаления растворителя из образца, и только потом можно говорить о процессе термораспада (рис. 2Б). Термическое разложение композиции описывается уравнением реакции первого порядка. Константы скорости термораспада для композиции составили $5{,}9\cdot10^{-5}$ $с^{-1}$ при 180 °С; $1{,}2\cdot10^{-4}$ $с^{-1}$ при 250 °С; $2{,}1\cdot10^{-4}$ $с^{-1}$ при 300 °С.

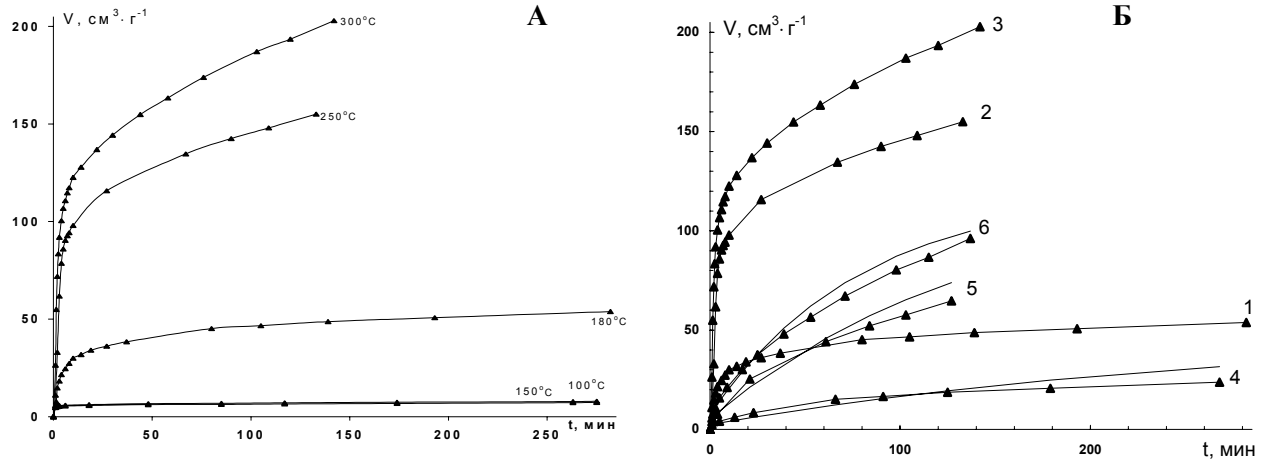


Рис. 2. Манометрические кривые газовыделения при нагревании композиции полиэфирной смолы, модифицированной канифолью, и иодида тетрабутиламмония: А – в области температур от 100 до 300 °С; Б – при 300 °С: исходная экспериментальная кривая (1); кривая с вычетом начального объема газовыделения (2); аппроксимирующая кривая, построенная по уравнению реакции первого порядка (3)

Процессы деструкции высокомолекулярных соединений носят сложный характер [1]. Нелинейность графика, построенного в координатах уравнения Аррениуса для исследуемой композиции, является одним из свидетельств сложности процесса. В связи с этим эффективные энергии активации термораспада композиции в температурных интервалах рассчитывались по экспериментально найденным константам скорости по формуле [9]:

$$E_a = \left(RT_1T_2/(T_2 - T_1)\right)\ln\left(k_{T_2}/k_{T_1}\right).$$

Эффективные энергии активации для композиции на основе полиэфирной смолы и ИТБА составили в интервале температур 180–250 °С – 19,4±0,8 кДж/моль; 250–300 °С – 27,9±0,8 кДж/моль.

Выводы. На основании термического анализа композиции на основе полиэфирной смолы, модифицированной канифолью, и иодида тетрабутиламмония в изотермических и в динамических условиях показано, что она устойчива к термоокислительной деструкции при температурах оплавления низкотемпературных припойных паст.

СВЕРХТОНКОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

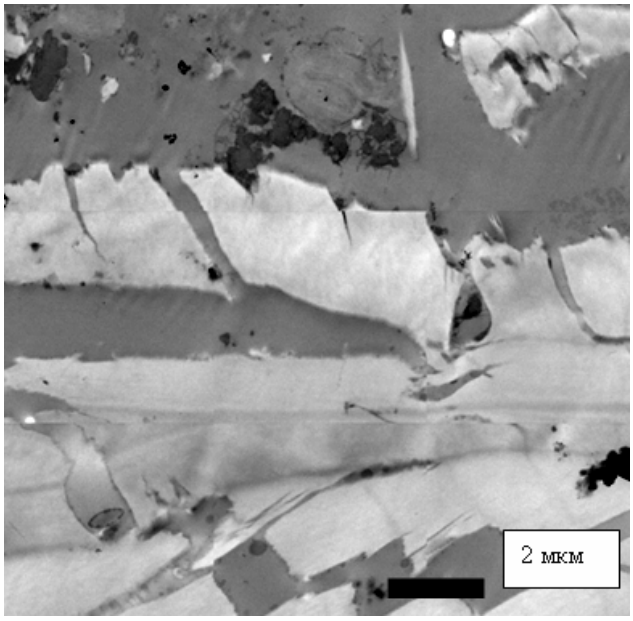
А.А. Политов, О.В. Голязимова, О.И. Ломовский

Институт химии твердого тела и механохимии, ул. академика Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия)

Новосибирский государственный университет, пр. академика Коптюга, 2, Новосибирск, 630090 (Россия) E-mail: politov@solid.nsc.ru

Переработка и утилизация промышленных и сельскохозяйственных отходов направлена, прежде всего, на переработку лигноцеллюлозного сырья, в первую очередь древесных опилок и соломы злаковых культур. Несмотря на то, что существует много технологий по глубокой переработке как отходов деревообрабатывающей, так и сельскохозяйственных отходов, остается актуальным расширение ассортимента продукции, которую можно выпускать, основываясь на лигноцеллюлозе как вторичном сырье. Поэтому весьма актуальна разработка научных основ более дешевого и более эффективного получения древесной и растительной муки, которая лежит в основе самых разнообразных применений.

Так, например, в химической промышленности древесная мука используется как наполнители для пластических масс и получения катализаторов. В нефтедобывающей промышленности древесная мука используется для получения тампонирующих материалов, используемых для повышения нефтеотдачи пластов на втором и третьем этапе выработки нефтяных месторождений. В сельском хозяйстве древесная и травяная мука используются для дражжирования семян, что повышает урожайность сельскохозяйственных культур на 10–15%. Использование древесной и травяной муки, полученной по нашим технологиям, в качестве исходного субстрата для получения биотоплива второго поколения позволило провести конверсию углеводов в растворимые сахара до глубоких степеней превращения (90–95%). Это повышает рентабельность производства биоэтанола.



С другой стороны, измельченные растительные лигноцеллюлозные материалы применяются в сельском хозяйстве – в виде удобрений, витаминно-белковых кормовых добавок, а также в виде биологически активных добавок в пищевой и косметической промышленности. Растительную муку получают измельчением сельскохозяйственных отходов на аппаратах молоткового типа. Так как при интенсивном механическом воздействии возможно протекание процессов гидролиза и окисления питательных веществ и витаминов, для сохранения качества получаемого продукта целесообразно применять менее энергоемкое оборудование. Следовательно, необходимо применять методы измельчения, которые позволяют уменьшить подводимую мощность механического воздействия при измельчении, не уменьшая при этом производительность.

Прочность лигноцеллюлозных волокон, выполняющих структурную функцию в растительных тканях, обусловлена чередованием аморфных и кристаллических участков в целлюлозе, а также химическими и межмолекулярными взаимодействиями целлюлозы с другими биополимерами: гемицеллюлозой, пектинами, лигнинами. Механические свойства полимеров обусловлены особенностями их надмолекулярной структуры. Регулируя надмолекулярную структуру и кристалличность целлюлозы, удалось направленно изменить механические свойства и уменьшить энергию, затрачиваемую на измельчение растительного сырья. Рассмотрено влияние предварительной обработки на эффективность измельчения растительного сырья на различных типах мельниц со свободным и стесненным ударом, и различной производительностью, от нескольких килограммов до нескольких тонн в час.

На примере соломы пшеницы, кукурузы, рисовой шелухи и других отходов сельскохозяйственного производства предложен способ тонкого и сверхтонкого измельчения, при котором 10–30% растительного сырья имеет размер меньше размера растительной клетки.

СТАБИЛИЗАЦИЯ СВОЙСТВ НЕФТЕБИТУМНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ОТХОДАМИ ПЕРЕРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

В.П. Киселёв, П.А. Постоев, А.А. Ефремов

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)
E-mail: aefremov@sfu-kras.ru

С целью повышения качества дорожных вяжущих применяют смолы пиролиза органического сырья в качестве модифицирующей добавки к нефтебитум, что приводит к улучшению свойств асфальтобетона [1, 2].

Для ингибирования процессов окисления, протекающих в нефтяных дистиллятных топливах, эффективны алкилпроизводные одноатомных фенолов, двухатомных фенолов-гидрохинона и пирокатехина [3]. Помимо хороших антиокислительных характеристик, эти соединения обладают биоцидным действием. Смолы пиролиза растительного сырья, как показано с помощью метода [4] в работе [5], обладают эффективным ингибирующим воздействием на метаболизм светящихся бактерий *Photobactereum phosphoreum*. Содержащиеся в отстойных смолах пиролиза и отходах растительных полимеров [6, 7] фенольные вещества способны замедлять процессы термоокислительной деструкции, что предопределяет их использование в качестве ингибиторов окислительных процессов.

Цель настоящей работы – исследование в качестве антиокислительных добавок к нефтяному битуму отстойных смол пиролиза различного растительного сырья, гидролизного лигнина, органического шлама – карамели, скорлупы кедровых орехов. Исследования проводили с использованием битума БНД $_{90/130}$ ОАО «Ачинский НПЗ» (ГОСТ 22245-90). Для сравнения испытывали образцы битума с известными антиокислительными добавками фенольного типа – 2,6-ди*трет*-бутил-4-метилфенолом – «ионолом», аминного типа – фенил-β-нафтиламином – «нафтамом-2», N – изопропил - N^I – фенол – n – фенилдиамином – «диафеном», дифениламином – «амином Б» – кубовым остатком производства антрахиноновых красителей (Кемерово).

В работе использовали отстойную смолу пиролиза скорлупы кедровых орехов и гидролизного лигнина, полученную при термодеструкции древесного сырья при температуре 500 °С в инертной атмосфере гелия. Влияние всех исследованных добавок на антиокислительную способность нефтебитума исследовали методом нагрева образцов при 170 °С в тонком слое толщиной 4 мм в чашках Петри в условиях, описанных в ГОСТ 18180-72 в течение 5 ч. При этом определялось изменение массы после прогрева (ГОСТ 18180-72), изменение температуры размягчения по кольцу и шару по ГОСТ 11506-73 и изменение глубины проникания иглы (пенетрация) в битум при 25 °С по ГОСТ 11501–78. Для некоторых образцов антиокислительную стабильность оценивали, исследуя кинетику окисления битума при длительном нагревании. Метод заключается в выдерживании образцов битума (400 мл) при 175 °С в круглодонных колбах с обратными холодильниками. Через определенные промежутки времени отбирают пробы на анализ для установления начала развития интенсивных процессов окисления, в результате которых показатели качества битума выходят за пределы, допускаемые государственным стандартом.

Стабильность битума оценивают по периоду индукции $\tau^{175}_{\text{инд.}}$, определяемому как время нагрева при 175 °С, после которого температура размягчения превышает допустимые ГОСТ 22245–90 значения – 6 °С и кислотность образца по ГОСТ 9985–79 превысит первоначальные до прогрева значения на 10%.

Результаты исследования свидетельствуют о том, что в результате динамического нагрева при 170 °С кислотность контрольных образцов битума сильно возрастает, изменяется масса образцов. Введение 1,5% масс. отстойных смол пиролиза (ОСП), гидролизного лигнина (ГЛ), скорлупы кедровых орехов (СКО) и органиче-

ского шлама – карамели (К), а также ионола, нафтама амина Б и диафена в количестве 1,5% позволяет повысить антиокислительные характеристики органического вяжущего (табл. 1). По данному виду оценки наиболее эффективными среди исследуемых антиоксидантов оказались нафтам, диофен и отстойные смолы пиролиза.

Приведенные в таблице 1 данные раскрывают особенности изменения физико-механческих свойств битумов разных марок под влиянием добавок антиокислительного характера. Высокая убыль массы образцов битума с ионолом и амином Б и худшие показатели антиокислительного влияния на органическое вяжущее объясняются высокой летучестью ионола и амина Б при температурах выше 160 °С.

Результаты исследования кинетики окисления, проводимого путем длительного нагревания некоторых из изученных образцов в колбах с обратным холодильником, данные о периоде индукции $\tau^{175}_{инд}$ и относительной эффективности добавок приведены в таблице 2.

Как видно из этих данных, наилучшими антиокислительными модифицирующими битум добавками являются отстойные смолы пиролиза как скорлупы кедрового ореха, так и гидролизного лигнина, нафтам, диафен. Лигнинсодержащие отходы растительного происхождения примерно в 2 раза уступают по эффективности действия смолам пиролиза, нафтаму и диафену.

Таким образом, лигнинсодержащие отходы гидролизной и лесохимической промышленности, вводимые в концентрациях 1,5% масс., являются эффективнымим антиоксидантами для нефтебитумных композиций.

Таблица 1. Влияние добавок-антиокислителей на свойства битума*

Нефтебитумная композиция	Кислотное число, мг КОН/г *	Пенетрация при 25 °С, 0.1 мм	Температура размягчения, °С	Убыль массы, % масс
Битум БНД $_{90/130}$				
до нагрева	1,35	114	455,0	0
после нагрева	3,12	98	51,5	2,1
С ГЛ	2,65/2,71	106	48,0	0,56
с СКО	2,44/2,80	104	48,5	0,76
с карамелью	2,32/2,66	102	49,5	0,56
с ОСП	2,34/2,48	112	48,0	0,34
с нафтамом	1,39	–	47,5	0,74
с диафеном	1,48	–	47,5	0,69
с амином Б	3,46	–	49,5	3,2
с ионолом	3,16	–	50,5	3,7

* В числителе приведены данные по кислотности образцов до нагревания, в знаменателе – после нагревания.

Таблица 2. Влияние модификаторов на устойчивость битума к термоокислительной деструкции

Нефтебитумная композиция	Концентрация добавки, % масс	Период индукции, $\tau^{175}_{инд,}$ ч.	Относительная эффективность*
Битум БНД $_{90/130}$	-	6	–
с ГЛ	1,5	11	1,8
с СКО	1,5	12	2,0
с карамелью	1,5	14	2,3
с диафеном	1,5	17	2,8
с нафтамом	1,5	21	3,5
с ОСП $_{СКО}$	1,5	23	3,8
с ОСП $_{ГЛ}$	1,5	24	4,0

* Относительная эффективность добавки представляет собой отношение $\tau^{175}_{инд,}$ композиции / $\tau^{175}_{инд,}$ исходного битума.

Список литературы

1. Киселёв В.П., Грибов А.В., Ефремов А.А. Использование отстойной смолы пиролиза скорлупы кедровых орехов в качестве модификатора органического вяжущего // Химия растительного сырья. 2001. №3. С.65–69.
2. Киселёв В.П., Иванченко А.В., Ефремов А.А. Смолы пиролиза древесины как сырье для модификации битума // Химия растительного сырья. 2001. №4. С. 111–113.
3. Лыков О.П., Вишняков Т.П., Тумар Н.В., Серёгин Е.П. и др. Алкилпроизводные резорцина в качестве антиокислительных присадок к реактивным топливам // Химия и технология топлив и масел. 1980. №5. С. 18–21.
4. Кузнецов А.М., Родичева Э.К., Шилова Е.В. Биотест на основе лиофилизированных светящихся бактерий // Биотехнология. 1996. №9. С. 57–61.
5. Филимонов В.С., Киселёв В.П. Смолы пиролиза растительного сырья как фактор биологической защиты дорожных покрытий // Исследовано в России: Электронный журнал. http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/200.pdf. С. 2215–2221.
6. Киселёв В.П., Тюменева Г.Т., Рубчевская Л.А. Составленные вяжущие на основе битума, гудрона и гидролизного лигнина // Известия вузов. Строительство. 2000. №9. С. 45–49.
7. Киселёв В.П., Кукса Ю.Н., Ефремов А.А. Возможности использования скорлупы кедрового ореха в качестве модификатора нефтяного битума // Химия растительного сырья. 2001. №3. С. 59–63.

ВОПРОСЫ МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ БИТУМА ПРОДУКТАМИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

В.П. Киселев, М.Б. Бугаенко, А.А. Ефремов

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)
E-mail: aefremov@sfu-kras.ru

Одним из потенциальных модификаторов, используемых для получения органоминеральных композиционных материалов для дорожного покрытия, служит отстойная смола пиролиза растительного сырья древесного происхождения, образующиеся в количестве около 10% при получении древесного угля [1–2].

Основными компонентами отстойной смолы пиролиза являются высокомолекулярные карбоновые кислоты в количестве 8–9% масс., нейтральные соединения в количестве 7% масс., а также фенолы, составляющие около 45–50% от общей массы смолы, из них 20–35% высокомолекулярных фенолов [3]. Содержащиеся в смоле фенольные вещества способны замедлять процессы термоокислительной деструкции, происходящие при эксплуатации полимеров, каучуков. Наличие в смоле функциональных групп, характерных для ПАВ, предполагает также проявление поверхностно-активных свойств у данного вида смол. Все перечисленные выше факторы предопределяют успешное использование этого продукта для производства эффективных дорожных вяжущих.

Изучение сцепления с каменным материалом битума, модифицированного отстойной смолой пиролиза различного органического сырья по методике РосдорНИИ (ТУ 5718-004-052044773-95) показало достаточно слабую степень сцепления: сцепление (А) битума, модифицированного отстойной смолой пиролиза гидролизного лигнина составляет 58%, сцепление битума, модифицированного отстойной смолой пиролиза скорлупы кедрового ореха составляет 53%. Согласно данным ТУ неудовлетворительное сцепление характеризуется величиной А (А – доля поверхности минерального материала, покрытой битумом после кипячения в содовом растворе) менее 50%.

Как показали результаты химического анализа и данные хромато-масс-спектрометрии, в используемой отстойной смоле пиролиза скорлупы кедрового ореха содержится летучая и нелетучая части в количествах, представленных в таблице 1.

Хромато-масс-спектрометрический анализ летучей части отстойной смолы пиролиза скорлупы кедрового ореха показал, что она представлена терпеноидами и фенольными соединениями, основными из которых являются трициклен, α-пинен, камфен, β-пинен, лимонен, гваякол, пинокарвон, 2-метоксикрезол, борнилацетат.

Действительно, исследования свежеполученной ОСП скорлупы кедрового ореха и гидролизного лигнина методом комплексного термического анализа показали, что в смолах имеются остатки воды и летучая часть, выделяющиеся соответственно в области 95–112 °С и при 150–200 °С.

Результаты КТА показали, что при нагреве до 200 °С убыль массы образца смолы соответствует удалению из нее летучих компонентов (табл. 1). При прогреве ОСП при 170–180 °С (температура технологического процесса приготовления органоминеральных композиционных материалов) в течение 1 ч в сушильном шкафу содержание летучих компонентов в смоле значительно снижается. На образце ОСП, прогретой при 170–180 °С, был приготовлен модифицированный битум. Испытание сцепления модифицированного битума с поверхностью минерального материала по методу РосДор НИИ показало, что степень сцепления оценивается практически как очень хорошая – А = 90% (А = 71–90% – хорошая, 91–100 – отличная). Полученные результаты однозначно свидетельствуют о том, что при использовании ОСП в процессе приготовления композиционных вяжущих материалов из нее необходимо удалять остатки влаги и легколетучих органических соединений, снижающих качество получаемых покрытий.

Адгезионное взаимодействие на границе вяжущее–мрамор определяли путем отрыва друг от друга мраморных пластинок, склеенных тонким слоем битума с использованием разрывной машины РС-250 [4].

Адгезионная прочность битума определена как:

$$\sigma_{p\delta} = \frac{P}{S},$$

где Р – разрывная нагрузка в момент разделения пластин, н/м^2·10^5; S – площадь пластин, равная 12 см^2.

Таблица 1. Выход и содержание летучей и нелетучей части смолы пиролиза СКО (% масс.)

Температура пиролиза, °С	Выход смолы, % масс. от исходной навески	Содержание летучей части смолы, %масс.	Содержание нелетучей части смолы, %масс.
400	10,58	24,92	75,08
425	11,72	29,03	70,97
450	11,79	30,29	69,71
500	13,02	31,63	68,37

Адгезионную прочность образцов, модифицированных исходными синтетическими полимерами, и образцов, модифицированных растворами этих же полимеров (добавки М-1,М-2,М-3), определяли относительно битума:

$$K_0 = \frac{\sigma_{pm}}{\sigma_{p\delta}},$$

где σ_{pm} – адгезионная прочность модифицированного вяжущего; $\sigma_{p\delta}$ – адгезионная прочность исходного битума.

Как показывают данные, приведенные в таблице 2, значительно увеличивают адгезию вяжущего добавки отстойной смолы пиролиза как скорлупы кедрового ореха, так и пиролиза гидролизного лигнина. Добавление в битум 5% по массе отстойной смолы пиролиза скорлупы кедрового ореха и скорлупы пиролиза гидролизного лигнина повышает адгезионную прочность вяжущего соответственно на 63,33 и 21,11%. Результаты можно объяснить тем, что, по-видимому, смола пиролиза скорлупы кедрового ореха содержит активные функциональные группы в большем количестве, чем смола пиролиза гидролизного лигнина [5].

Результаты определения эластичности, показателей сцепления с мраморной крошкой образцов исходного битума и битума, модифицированного отстойной смолой пиролиза скорлупы кедрового ореха, приведены в таблице 3. Анализ данных таблицы 3 свидетельствует о том, что на показатели сцепления и эластичности в значительной степени влияет данная отстойная смола пиролиза.

Как показывают проведенные исследования, использование отстойных водонерастворимых смол пиролиза различного растительного сырья в качестве добавок, модифицирующих битум:

– повышает адгезионные свойства композиционного материала;

– повышает эластичность вяжущего и его сцепление с минеральными компонентами асфальтобетона.

Таким образом, целесообразность использования для улучшения адгезии вяжущего к минеральным материалам в составах вяжущих жидких продуктов термопревращений органического сырья очевидна.

Таблица 2. Экспериментальные результаты определения адгезионной прочности исходного и модифицированого битумов

Характеристика образца	$\sigma_{p\delta}\cdot10^5$, Н/м^2	$\sigma_{pm}\cdot10^5$, Н/м^2	K_0
Чистый битум $БНД_{60/90}$	2,18	–	1,0
Битум +5% ОСП (пиролиз СКО)	–	3,56	1,63
Битум +5% ОСП (пиролиз ГЛ)	–	2,64	1,21

Таблица 3. Свойства битума $БНД_{90/130}$, модифицированного отстойной смолой пиролиза

Наименование показателя	Содержание добавки, % масс.			
	0	0,5	1,5	5% ОСП
Эластичность, % при 25 °С	14	22	42	39
Эластичность, % при 0 °С	6	18	28	26
Сцепление, %	42	49	89	84

Список литературы

1. Kalleru R.K., Tidwtll T., Aglevon F.A., Boocock D.J.B., Holysh M. // J. Wood Chem. and Technol. 1987. V. 7, №3. P. 353–371.
2. Выродов В.А., Кислицин А.Н., Глухорева М.И. и др. Технология лесохимических производств. М., 1997, 352 с.
3. Абеле К.М., Биете В.Г., Бракш Н.А. и др. Термолиз гумифицированных видов сырья. Рига, 1975. 140 с.
4. ГОСТ 12801-98. Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытаний. Взамен ГОСТа 12801-84; Введ.1.01.99. М., 1999. 15 с.
5. Киселёв В.П. Комплексное использование отходов химической переработки биомассы дерева и других вторичных ресурсов в производстве композиционных вяжущих и материалов, полученных на их основе: Дисс. … докт. техн. наук. Красноярск, 2006.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Г. Шульга[1], Б. Нейберте[1], А. Веровкинс[1], М. Лака[1], С. Чернявская[1], В. Шакелс[1], В.М. Шаповалов[2], А.М. Валенков[2], М.Г. Таврогинская[2], В.В. Тимошенко[2]

[1]Латвийский государственный институт химии древесины, Дзербенес, 27, Рига, LV -1006 (Латвия)
E-mail: shulga@junik.lv

[2]Институт механики металлополимерных систем НАН Беларуси, Гомель (Беларусь)

В последнее время проводятся исследования по созданию лигноцеллюлозных полимерных композитов, которые представляют собой высоконаполненные композиции, содержащие органический наполнитель в коли-

честве до 60% , а остальное – связующее в виде термопластичной матрицы [1–3]. В качестве наполнителя могут быть использованы как отходы деревообработки (стружка, опилки), так и отходы рисового и льняного производства, ореховая скорлупа, технические лигнины и т.д. Однако большинство получаемых высоконаполненных древеснополимерных композитов отличаются невысокими показателями физико-механических характеристик. Реальная переспектива улучшения структуры и эксплуатационных свойств таких композитов связана с возможностью широкого варьирования свойствами природных биополимеров путем их химического целенаправленного модифицирования. Одним из перспективных направлений модификации лигноцеллюлозного наполнителя является функционализация его поверхности, позволяющая изменять ее химический состав путем введения различного рода групп, обладающих химическим сродством к полимерной матрице термопласта.

Объекты и методы исследования. Для получения древесно-полимерных композитов в качестве наполнителя использовали модифицированные лигноцеллюлозные отходы – опилки древесины березы (ОДБ), осины (ОДО), ольхи (ОДОХ), древесную муку (ДМ), а также модифицированные технические лигнины – гидролизный лигнин (ГЛ) и крафт лигнин (КЛ).

Модификацию древесных опилок и гидролизного лигнина проводили путем их аминирования, в качестве этерифицирующего агента применяли диэтилэпоксипропиламин (ДЭЭПА). Данная реакция протекает с участием полуацетальных гидроксилов целлюлозы и фенольных гидроксилов лигнина с образованием аминопроизводных эфиров [4]. Гидролизный лигнин активировали также концентрированными щелочами (ГЛЩ) и минеральными кислотами (ГЛК). Другим способом модификации древесных опилок березы служил метод термокатазиза (термоцел) [5]. Модификацию крафт-лигнина проводили путем полиэлектролитного взаимодействия [6, 7] с биополиэлектролитом – хитозаном в водном растворе с последующей сушкой образовавшегося полиэлектролитного комплекса (КЛ ПЭК). Выбор хитозана как модификатора технического лигнина был связан с его 100% биоразлагаемостью и экономической доступностью.

В качестве термопластичного полимерного связующего использовали отходы полипропилена (ППО) в виде порошка с температурой переработки не выше температуры термоокислительной деструкции древесного наполнителя. Содержание термопластичного полимерного связующего составляло от 35 до 50 мас. %.

Образцы изготавливали методами экструзии на экструзиографе «HAAKE» при температуре 170–180 °С и скорости вращения шнека 50 об/мин, а также литья под давлением на лабораторной литьевой машине при температуре пресс-формы 180 °С и времени выдержки 10–15 с. Механические испытания проводили на универсальной машине «Instron». Структуру поверхности полученных композитов исследовали на сканирующем электронном микроскопе «VEGA II LSH» фирмы TESCAN (Чехия). Математическая обработка генеральной совокупности полученных результатов проводилось с помощью табличного редактора Microsoft Excel и статистического пакета Statistica 6.0.

Результаты и их обсуждение. Композиты, наполненные аминосодержащей лиственной древесиной, характеризуются сравнительно высокими физико-механическими, а также технологическими свойствами. Повышенные величины деформации свидетельствуют о дополнительной пластификации компонентов композиционного материала. Сравнительный анализ физико-механических свойств композиционных материалов, полученных на основе модифицированных опилок древесины ольхи и осины (табл. 1), свидетельствует об увеличении показателей их модуля упругости и ударной вязкости на 13–19% соответственно, по сравнению с композитом, наполненным модифицированным ДЭЭПА гидролизным лигнином.

Таблица 1. Физико-механические свойства полимерных композитов на основе модифицированных древесных опилок и гидролизного лигнина

Показатели	Составы				
	ОДОХ, модифицированные ДЭЭПА – 50% ППО – 50%	ОДО, модифицированные ДЭЭПА – 50% ППО – 50%	ГЛ, модифицированный ДЭЭПА – 50% ППО – 50%	Термоцел – 50% ППО – 50%	Термоцел – 25% ДМ – 25% ППО – 50%
Предел прочности, МПа	19,75	22,91	17,8	13,47	11,24
Модуль упругости при растяжении, МПа	1736,18	1743,67	1423,95	1502,21	890,06
Деформация при разрыве, %	4,27	6,38	6,56	4,44	3,32
Тангенциальный модуль, МПа	293,92	373,36	184,28	261,89	290,22
Ударная вязкость, кДж/м^2	7,3	8,5	7,0	7,5	8,0
Крутящий момент, Нм	13,2	11,5	12,5	11,2	24,4

Композиционный материал, наполненный лигноцеллюлозным порошком (термоцел) (табл. 1), полученный путем модифицирования березовых опилок термо-каталитическим методом, характеризуется более высокими показателями модуля упругости при растяжении и тангенциального модуля, чем композит, содержащий 50% аминопроизводного гидролизного лигнина. Можно полагать, что механизм возрастания механических свойств композита, наполненного термоцел, обусловлен тем, что физико-химическая модификация древесины путем ее термической обработки и химической активации способствует повышению удельной поверхности лигноцеллюлозы. В результате возможность доступа к химически активным полуацетальным гидроксилам в гетероцепных молекулах лигноцеллюлозных порошков по отношению к полимерному связующему возрастает. Одновременно повышается способность древесных порошков к смачиванию, что также способствует их адгезии к термопластичной матрице вторичного полипропилена, содержащего полярные группы. Однако при совместном применении порошков термоцел как наполнителя с древесной мукой значения модуля упругости композиционного материала снижаются практически в два раза (табл. 1). Одновременно имеет место возрастание значения ударной вязкости и снижения деформационной составляющей композита, что связано, по-видимому, с фибриллярной структурой наполнителя, выполняющего в композиционном материале роль армирующего агента.

В таблице 2 представлены результаты влияния химически модифицированных лигнинов на физико-механические свойства композиционных материалов. Снижение физико-механических характеристик композитов, наполненных модифицированным гидролизным лигнином, очевидно, связано с образованием значительного количества поверхностных гидрофильных гидроксильных групп как следствие окислительной деструкции лигнинной структуры в результате кислотной и щелочной активации, что ухудшает совместимость гидролизного лигнина с термопластичным связующим. В то же время композит, полученный введением в полимерную матрицу активированного в щелочной среде гидролизного лигнина, характеризуется лучшими физико-механическими показателями, чем композит, содержащий лигнин, активированный в кислой среде.

Таблица 2. Характеристики композитов, содержащих модифицированный гидролизный лигнин и КЛ ПЭК

Показатели	Составы				
	ДМ – 48,0% ППО – 47,5% ГЛЩ – 3,0% КЛ ПЭК – 1,5%	ДМ – 48,0% ППО – 47,0% ГЛЩ – 5,0%	ДМ – 48,0% ППО – 47,5% ГЛК – 3,0% КЛ ПЭК – 1,5%	ДМ – 48,0% ППО – 47,0% ГЛК – 5,0%	ДМ – 35,0% ППО – 35,0% КЛ ПЭК – 30,0%
Предел прочности, МПа	15,4	11,6	9,16	9,1	17,44
Модуль упругости при растяжении, МПа	1505,31	1002,4	1108,51	704,01	1562,23
Деформация при разрыве, %	2,99	4,51	3,71	3,45	3,56
Тангенциальный модуль, МПа	392,55	73,59	249,83	145,2	278,88
Ударная вязкость, кДж/м^2	7,6	7,5	7,75	8,75	8,0
Крутящий момент, Нм	10,8	11,8	11,2	13,5	12,5

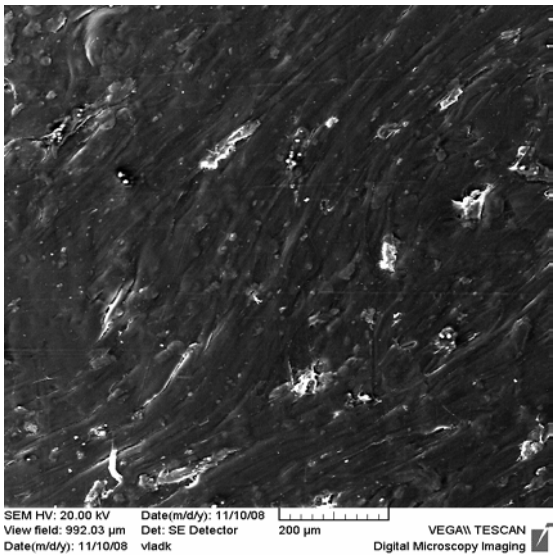


Рис. 1. Структурная консолидация частиц наполнителя в композите, содержащем 30% КЛ ПЭК и 35% древесной муки

Введение дополнительно в композит, содержащий активированный в щелочной среде гидролизный лигнин, КЛ ПЭК в количестве 1,5% вызывает значительное повышение показателей его модуля упругости и предела прочности на разрыв. Это можно объяснить особенностями полимерного строения КЛ ПЭК, имеющего в своей структуре как полностью гидрофобные домены, так и кластеры, характеризующиеся повышенной гидрофильностью. Такое строение ПЭК способствует его совместимости с полимерной матрицей вторичного полипропилена, имеющего в химическом составе как полностью гидрофобные полимерные цепи, так и участки, характеризующиеся повышенной гидрофильностью благодаря присутствию полярных групп. Наличие совместимости ПЭК с полимерной матрицей и древесной мукой обеспечивает равномерность протекания процессов структурообразования на границе раздела фаз «наполнитель – полимер» и находит свое отражение в значительном повышении значений предела проч-

ности и модуля упругусти при растяжении для композита, содержащего 35% древесной муки и 30% КЛ ПЭК. Структура поверхности данного композиционного материала отличается высокой степенью консолидации частиц наполнителя, как показано на рисунке.

На основе полученных результатов определены рецептурные составы композиционных материалов на основе вторичного полипропилена с использованием модифицированных лигноцеллюлозных отходов и технических лигнинов, а также осуществлена их апробация путем переработки древесно-полимерных композитов в профильно-погонажные и листовые материалы.

Выводы

1. Наиболее высокими физико-механическими, а также технологическими свойствами обладают композиционные материалы, наполненные модифицированной аминосодержащей древесиной. Наряду с высокими показателями прочностных свойств, данные материалы имеют повышенные величины деформации, что свидетельствует о дополнительной пластификации компонентов композиционного материала.

2. Установлена эффективность введения в композит в качестве наполнителя и регулятора межфазного натяжения полиэлектролитного комплекса «крафт лигнин-хитозан», обеспечивающего стабильное протекание в композите процессов структурообразования. Благодаря наличию в своей структуре совокупности гидрофобных и гидрофильных доменов, КЛ ПЭК хорошо совмещается с полимерной матрицей, что способствует гомогенизации композиционной системы и обусловливает тем самым оптимальные физико-механические показатели композитов на основе вторичного полимера.

Список литературы

1. Шаповалов В.М., Тартаковский З.Л. Многокомпонентные полимерные системы на основе вторичных материалов. Гомель, 2003. 262 с.
2. Bledzki A.I., Letman M., Schapovalov V.M., Tavroginskay M.G. Physico-mechanical and technological characteristic of polypropylene and wood-based campsites // Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium Kongress Palais Kassel-Stadthalle, Kassel, 2004. P. 25.1–25.5.
3. Плескачевский Ю.М., Шаповалов В.М., Таврогинская М.Г., Тартаковский З. Многокомпонентные полимерные системы на основе вторичных термопластов // Рециклинг полимерных материалов: Наука – промышленность: Мат. науч.-техн. конф., Торунь, 2003. 9 с.
4. Zakis G., Neiberte B., Verovkins A. On the method of lignin amination with diethylepoxypropylamine // Latvian Journal of Chemistry. 2006. №3. P. 287–291.
5. Laka M., Chernyavskaya S., Maskavs M. Cellulose-Containing Fillers for Polymer Composites // Mechanics of Composite Materials. 2003. №2. P. 183188.
6. Shulga G. Lignin-based interpolymer complexes: obtaining, reactions, properties and prospects for application // Dr. habil. chem. thesis, Latvian State Institute of Wood Chemistry. Riga, 1998.
7. Shulga G., Betkers T., Klayvinsh I., Shakels V. Innovative composites based on waste biopolymers for ecological building // Materials Made from Renewable Resources: Proceedings of the 5th International Symposium, Messe Erfurt, Germany, 2005. P. 108–109.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИМЕРНОГО И РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

С.С. Глазков, О.Б. Рудаков

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж, 394006 (Россия) E-mail: robi@vmail.ru

В рамках ресурсосбережения и рационального природопользования проблема квалифицированного использования вторичных материалов и отходов приобретает несомненную актуальность как в России, так и в мире. Ежегодно только в России образуется около 900 тыс. т отходов полимерных материалов, в том числе 34% различных видов упаковок и тары из полиэтилена и 20,4% полиэтилентерефталата. Как показала мировая практика, наиболее перспективным направлением переработки вторичных полимеров является создание на их основе различных композиций, в частности полимерных древеснонаполненных композитов (КМ) с высокими прочностными и экологическими показателями [1]. При этом возникает возможность частичной или полной замены традиционно используемых термореактивных смол, имеющих ряд негативных свойств [2].

Условием изготовления качественных композитов, например, на основе связующих вторичного полиэтилена (ВПЭ), вторичного полиэтилентерефталата (ВПЭТ) и растительного наполнителя является способность ингредиентов к хорошему адгезионному взаимодействию. Однако задача предварительной оценки степени адгезионного контакта в данный момент имеет решение преимущественно качественного характера. Поэтому

изучение проблемы, связанной с теоретическими основами количественного анализа степени совместимости элементов композитов, а также целенаправленная модификация этих элементов в целях получения конструкционных материалов улучшенного качества отвечает возникшим приоритетам в данной области.

Предмет исследований – экспериментально-аналитическое обоснование целенаправленного повышения совместимости наполнителя и матричного материала путем изменения соотношения между компонентами СПЭ.

Объектами исследований являлись следующие компоненты композиционных систем: 1) вторичные полиэтилентерефталат и полиэтилен от упаковочной тары в качестве связующего композиционного материала; 2) древесные отходы в виде тонкомеров, образующихся при рубках ухода, опилок от лесопильных станков; в качестве наполнителя – отходы пробкового дуба, оболочки семян гречихи, подсолнечная лузга и др.; 3) модификатор древесины и древесного наполнителя – низкомолекулярные сополимеры 4-винилциклогексена-1 (ВЦГ) и функциональными винильными мономерами (малеинового ангидрида, ММА и др.). При этом ВЦГ получен на основе кубовых остатков ректификации толуола, образующихся в производстве бутадиенового каучука.

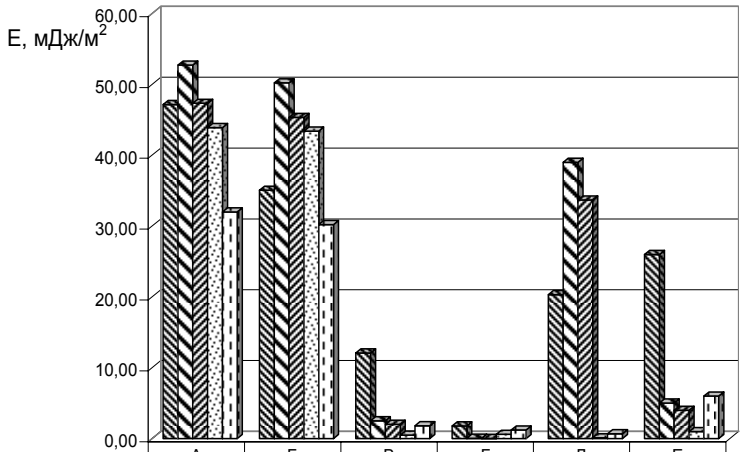
Методами определения компонентов СПЭ взаимодействующих фаз служил метод Ван-Осс-Гуда. Достоинством данного метода является возможность количественного определения неполярной Лившица-Ван-дер-Ваальсовой и полярной кислотно-основной по Льюису компоненты СПЭ. Совместимость компонентов тем выше, чем выше стремление системы к максимальной убыли свободной межфазной энергии адгезии. Для приближения данного положения к практическому использованию была предложена критериальная модель [3]. Согласно полученным критериям для высокой совместимости компонентов КМ необходимо, чтобы компоненты были либо гидрофобны, либо монополярны, причем один компонент – кислота по Льюису, другой – основание. Совместимости ингредиентов композиционных материалов будет определяться увеличением их свободной поверхностной энергии. Это достигается модификацией поверхности взаимодействующих фаз в композиционном материале.

Показано (рис.), что при модификации древесины и древесного наполнителя олигомерным полиэлектролитом возможно достижение заданной гидрофобизации поверхности (доля полярной компоненты СПЭ снижалась с 26 до 5% для древесины различных пород).

Установлено, что при целенаправленной модификации древесного наполнителя достигается снижение свободной межфазной поверхностной энергии для систем: древесина – вторичные полиэтилен и полиэтилентерефталат. Повышение тем самым уровня адгезии между наполнителем и термопластичным связующим способствует выпуску ряда конкурентоспособных композиционных материалов для строительной промышленности.

На кафедре химии ВГАСУ изучены процессы склеивания в условиях формирования целлюлозосодержащего композита, получены результаты исследований адгезионных, наноструктурных процессов для древеснонаполненных композиционных систем, где в качестве связующего материала рассмотрена карбамидоформальдегидная смола. Рассматривая применение латексов для стабилизации карбамидоформальдегидных смол, выявлено, что использование латексов целесообразно с двух позиций. Во-первых, для получения отвержденной полимерной матрицы реактопласта с равномерно заданной плотностью «сшивки» и, во-вторых, в качестве ингредиента, облегчающего введение в состав связующего различного рода активных наполнителей (природные силикаты, аэросил, вулкасил и др.). Активные наполнители способны к сорбции свободного формальдегида и повышению тем самым экологических показателей связующего и композиционного материала. Латексные системы могут принимать активное участие не только в формировании структуры клеевого шва, но и в качестве регуляторов скорости отверждения термореактопласта. Существенную роль при изготовлении КМ играет средняя толщина клеевого слоя. Размеры капилляров природного композита (от 20…40 до 100…200 нм в зависимости от типа КМ), межфибриллярных пор (7…10 нм) и молекул олигомеров (7…40 нм) имеют сопоставимые величины. Для частиц латексов наблюдаются более крупные размеры. Можно предположить, что введение латексов в связующие на основе карбамидоформальдегидных смол (КФС) будет обеспечивать снижение поверхностного натяжения, краевого угла смачивания и вязкости, что будет способствовать лучшей смачиваемости и более равномерному нанесению связующего по наружной поверхности древесного наполнителя. С другой стороны, частицы латекса обладают размерами большими или сопоставимыми с размерами капилляров. Поэтому они способны закупорить капиллярную систему и тем самым замедлить впитывание связующего в капиллярно-пористую структуру древесных частиц и увеличить среднюю толщину клеевого слоя.

Введение небольших количеств латексных композиций, размеры частиц которых достигают в случае синтетических латексов 300…400 нм, должно обеспечивать на стадии адсорбции снижение величины последней. Глобулы латекса, играя роль активного наполнителя, сорбируются на поверхности подложки, обеспечивают закупорку пористой структуры адсорбента и тем самым увеличивают число точек контакта. Выполняя своеобразную роль «шлюзового затвора», латексные частицы способствуют увеличению толщины клеевого слоя и снижают риск образования «голодного» клеевого шва.



	А	Б	В	Г	Д	Е
Древесина сосны	47,15	35,05	12,10	1,80	20,32	26
Обработанная сополимером древесина	52,72	50,22	2,50	0,04	39,00	5
обработанная глицерином древесина	47,34	45,33	2,01	0,03	33,67	4
ВПЭТ	43,90	43,41	0,49	0,60	0,10	1
ВПЭ	32,01	30,20	1,81	1,20	0,68	6

Составляющие СПЭ мДж/м^2 материалов: А – СПЭ; Б – Лившица-Вандер-Ваальсова составляющая СПЭ; В – кислотно-основная составляющая СПЭ; Г – кислотная составляющая СПЭ; Д – основная составляющая СПЭ; Е – доля кислотно-основной составляющей СПЭ ($\frac{\sigma^{ab}}{\sigma}\cdot 100\ \%$), %

Нами проведены исследования возможности совмещения карбамидоформальдегидной смолы бутадиен-стирольным метакрилатным латексом типа БСМК. Латексную добавку вводили в количестве 1…16% от массы смолы. Анализ свойств совмещенного связующего свидетельствует, что с увеличением содержания БСМК в связующем происходит снижение содержания «свободного» формальдегида более чем в 5 раз. Реологические характеристики свидетельствуют о резком снижении вязкости с ростом содержания БСМК при незначительном уменьшении сухого остатка модифицированного связующего.

Приготовленные связующие использовали для изготовления однослойных образцов плит, свойства которых представлены в таблице.

Из полученных данных (табл.) следует, что плиты с содержанием КЛК в связующем 3…6% имеют эмиссию формальдегида не более 10 мг/100 г плиты, что отвечает требованиям международного стандарта (или соответствуют классу Е1). Отмечено некоторое улучшение и физико-механических показателей образцов плитных материалов. Статистически значимо увеличение водостойкости плит, а также предела прочности при статическом изгибе и предела прочности при растяжении перпендикулярно пласти.

Физико-механические и химические свойства плит

Вид наполнителя	Сосновые опилки			Оболочки семян гречихи			Лузга подсолнечника		
Содержание КЛК, мас.д.,%	0	2,5	5,0	0	2,5	5,0	0	2,5	5,0
Водопоглощение,% за 24 ч	57,4	55,3	52,7	86,7	81,8	85,4	107,3	91,7	83,1
Разбухание по толщине, % за 24 ч	27,0	26,4	25,2	43,3	32,5	19,4	31,7	26,3	23,8
Предел прочности при изгибе, МПа	14,1	15,6	16,3	3,5	4,3	5,4	15,3	16,2	16,5
Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти, МПа	0,26	0,31	0,33	0,06	0,08	0,09	0,20	0,25	0,27
Эмиссия формальдегида, мг/100 г	21,1	9,8	8,7	23,4	13,2	10,7	28,7	15,6	12,1

Примечания. 1. Плиты толщиной 12 мм получены при Т=165 °С и времени прессования 0,33 мин/мм; 2. Физико-механические показатели приведены для плотности 700 кг/м^3; 3. КЛК на основе латекса БСМК

Список литературы

1. Глазков С.С. Древесные композиционные материалы на основе вторичного сырья. Воронеж, 2002. 174 с.
2. Глазков С.С., Рудаков О.Б., Борисов Ю.М. Отделочные материалы на основе стабилизированной древесины // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2007. № 3. С. 26–28.
3. Глазков С.С., Снычева Е.В., Рудаков О.Б. Анализ термодинамической совместимости наполнителя и связующего в древесно-полимерных композитах // Известия вузов. Строительство. 2006. №5. С. 88–94.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОСЛЕ КАВИТАЦИОННОЙ ПРЕДОБРАБОТКИ

М.Г. Иванов, И.Б. Катраков, В.И. Маркин, Н.Г. Базарнова

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул,656049 (Россия)
E-mail: katrakov@chem.asu.ru

Среди процессов, приводящих к разрушению клеточной структуры древесины и тем самым повышающих доступность реакционных центров к химическому взаимодействию, в последнее время широко используется кавитационная предобработка, в результате которой образуются пресс-массы, способные к брикетированию и различному формованию.

Нами проведен термический анализ (табл.) и ИК-спектроскопическое исследование плитных материалов (ПМ), позволяющий изучить их структурообразование.

Кавитационная предобработка древесины сосны снижает ее термическую устойчивость на 30–40 ºС, что свидетельствует о снижении СП целлюлозы в результате кислотного гидролиза и об увеличении аморфности целлюлозы, является подтверждением гидролиза гемицеллюлоз и разрыва лигноуглеводных связей. Лигнин подвергается деструкции и параллельно с этим реакциям конденсации, но не в значительной степени, так как оставшаяся масса при 450 ºС составляет 2,2%. Это свидетельствует о том, что в результате кавитационной предобработки происходит разрыв уже имеющихся связей (α-О-4 и β-О-4) и в целом количество функциональных групп, способных к дальнейшему взаимодействию, повышается.

Протекание описанных процессов подтверждается результатами ИК-спектроскопического исследования. В ИК-спектре древесины сосны, подвергнутой кавитационной предобработке в области 3600–3200 $см^{-1}$, происходит уменьшение интенсивности валентных колебаний ОН-группы, смещение полосы максимума и увеличение симметричности пика. Это связано с образованием более однородной структуры клеточной стенки, перераспределением в системе водородных связей. В области 2900 $см^{-1}$ происходит увеличение интенсивности полосы валентных колебаний С–Н-связи, обусловленное конденсационными процессами, что подтверждается изменение пика при 1500 $см^{-1}$.

Данные термического анализа ПМ показывают схожесть результатов с пресс-массами по температуре начала интенсивной потере массы ($t_н$) и температуре максимальной скорости потери массы ($t_м$), и с исходной древесиной по конечной температуре интенсивной потери массы ($t_к$). Таким образом, в процессе горячего формования преобладают процессы образования новых С–С-связей (α-6).

ИК-спектр ПМ подтверждает выводы, сделанные на основании термического анализа. Уменьшается количество С–Н-групп. Пик при 1710 $см^{-1}$ становится более выраженным и интенсивным в результате образования сложноэфирных связей между макромолекулами целлюлозы, гемицеллюлоз.

Таким образом, с помощью термического анализа и ИК-спектроскопии предложен возможный механизм структурообразования пресс-масс, полученных при кавитации, и плитных материалов.

Результаты термического анализа образцов древесины сосны

Образец	$t_н$, ºС	$t_м$, ºС	$t_к$, ºС	$M_м$, %	M_{450}, %
Древесина сосны	255	320	355	46,1	84,4
Древесина сосны, подвергнутая кавитационной предобработке	225	280	315	31,4	97,8
ПМ, полученные прессованием при 160 ºС после кавитационной предобработки	223	277	348	32,0	87,4

ПРОИЗВОДСТВО ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ СУХИМ СПОСОБОМ

Н.Г. Чистова,[1,2] Ю.Д. Алашкевич,[1,3] З.З. Зарипов[2]

[1]Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия)

[2]Лесосибирский филиал Сибирского государственного технологического университета, ул. Победы, 29, Лесосибирск, Красноярский край, 662543 (Россия) E-mail: chistova@lfsibgtu.ru

[3]Институт химии и химической технологии СО РАН, ул.К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)

В последнее время проблема использования вторичных древесных ресурсов, а также все исследования в данной области науки и промышленных технологий актуальны и должны решать задачи безотходных, малоотходных и ресурсосберегающих технологических процессов [1].

Для решения ряда вопросов по улучшению показателя комплексной переработки древесины на лесоперерабатывающих предприятиях города Лесосибирска специалистами Лесосибирского филиала Сибирского государственного технологического университета ведутся совместно со студентами исследования в области процесса размола древесноволокнистой массы как одного из основных технологических процессов при получении древесноволокнистых плит сухим способом. В работе исследовалось влияние основных технологических и конструктивных параметров размалывающих машин на качество помола древесноволокнистой массы и на качественные и количественные характеристики древесноволокнистых плит, а также на расход электроэнергии.

Для решения поставленной задачи был проведен ряд экспериментов непосредственно в промышленных условиях на промышленном оборудовании лесохимического комбината ЗАО «Новоенисейское ЛХК».

Основными операциями в технологическом процессе производства ДВП сухим способом является процесс размола щепы на древесное волокно и прессование древесноволокнистых плит [2, 3].

На первом этапе исследований рассматривался ряд технологических и конструктивных параметров размалывающих машин, которые оказывают наибольшее влияние на качество помола древесноволокнистой массы и физико-механические показатели древесноволокнистых плит. По результатом выборки в работе приводятся некоторые из них, а именно: степень помола волокна (ДС), прочность на изгиб (Pr), а также электроэнергия, затрачиваемая на размол (E) [4, 5].

На первом этапе наших исследований был проведен поисковый однофакторный эксперимент, по результатам которого построены графические зависимости, для примера в сообщении приводится один из графиков (рис. 1.).

Анализируя график, можно увидеть влияние зазора между размалывающими дисками на качество помола волокна, прочность на изгиб и электроэнергию.

На втором этапе наших исследований согласно плану эксперимента был спланирован и проведен многофакторный эксперимент.

Эксперимент проводился в три этапа: на первом этапе эксперимента износ сегментов (L/h) составлял 10, на втором – 50 и на третьем – 90%.

Для обработки экспериментальных данных использовался В-план второго порядка с обработкой по квазиньютоновскому методу. Выявлены управляемые, контролируемые и неконтролируемые факторы, влияющие на исследуемый процесс [5].

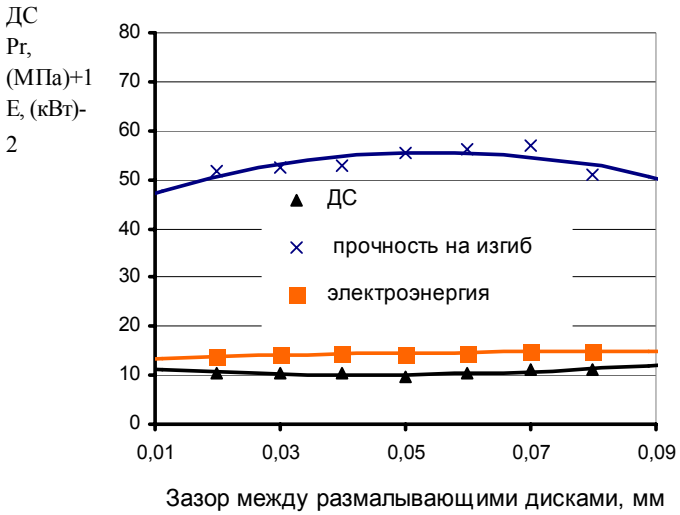


Рис. 1. Влияние величины зазора между размалывающей гарнитурой на качественные и энергосиловые показатели плиты и волокна

Для выяснения зависимости степени помола, прочности и электроэнергии от конструктивных и технологических параметров рафинера были получены регрессионные модели

$$ДС=6,889470+1,689951\cdot L/h+6,068790\cdot z+0,228644\cdot n-0,354834\cdot L/h^2-8,17901\cdot z^2-0,005391\cdot n^2+0,467290\cdot L/h\cdot z-0,000584\cdot L/h\cdot n-0,388889\cdot z\cdot n; \quad (1)$$

$$Pr=148,4751+3,650697\cdot L/h+55,54165\cdot z-10,0167\cdot n-0,786095\cdot L/h^2-253,086\cdot z^2+0,231250\cdot n^2-6,23053\cdot L/h\cdot z-0,040888\cdot L/h\cdot n+1,875000\cdot z\cdot n; \quad (2)$$

$$E=1089,924+275,2759\cdot L/h+727,9201\cdot z-1,11053\cdot n-59,7956\cdot L/h^2-2414,81\cdot z^2+0,203750\cdot n^2+16,92627\cdot L/h\cdot z-0,380841\cdot L/h\cdot n-0,000001\cdot z\cdot n. \quad (3)$$

Все полученные в работе уравнения адекватны.

Наглядное представление о влиянии факторов и их взаимодействий на выходную величину дают графики, построенные по полученным моделям. По каждому уравнению можно построить по три графика. На рисунке 2 с целью объемного восприятия для примера представлен график, показывающий влияние величины износа сегментов и величины зазора между размалывающими дисками на степень помола древесноволокнистой массы.

По результатам работы проведена экономическая оценка экспериментальных исследований. В результате установлены оптимальные режимы размольного оборудования, при которых можно получить наилучшее качество помола, наилучшие показатели физико-механических свойств плиты, уменьшения энергозатрат на размол, что соответственно, приведет к снижению себестоимости готовой плиты [6].

Таким образом, на наш взгляд, оптимизация технологического процесса производства ДВП позволит решить ряд важнейших задач по вопросам комплексной переработки древесины, таких как расход и экономия сырья, удельный расход электроэнергии, увеличение производительности ведущего оборудования данного производства.

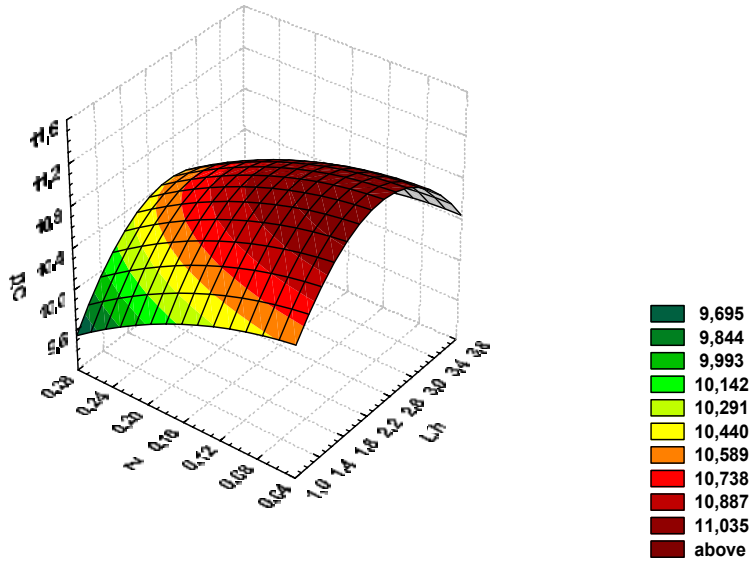


Рис. 2. Зависимость степени помола древесноволокнистой массы от зазора между размалывающими дисками и износа сегментов

Список литературы

1. Алашкевич Ю.Д. Основы теории гидродинамической обработки волокнистых материалов в размольных машинах: дис. … д-ра техн. наук. Красноярск, 1990. 361 с.
2. Балмасов Е.А. Исследование и разработка технологических основ производства древесноволокнистых плит с целью его оптимизации: дис. … д-ра техн. наук. М., 1979. 327 с.
3. Бекетов В.Д. Повышение эффективности производства древесноволокнистых плит. М., 1998. 160 с.
4. Липцев Н.В. Теоретические основы технологии древесноволокнистой массы и пути повышения эффективности производства древесноволокнистых плит: автореф. дис. … д-ра техн. наук. Л., 1982. 39 с.
5. Пижурин А.А. Основы научных исследований. М., 2005. 305 с.
6. Чистова Н.Г., Алашкевич Ю.Д. Исследование процесса размола древесной массы на промышленных установках при производстве ДВП. Красноярск, 2000. 114 с.

БЕЗОТХОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДВП

Н.Г. Чистова[1,2], Н.А. Петрушева[1,2], Ю.Д. Алашкевич[1,3], А.П. Чижов[1,2]

[1]Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия)

[2]Лесосибирский филиал Сибирского государственного технологического университета, ул. Победы, 29, Лесосибирск, Красноярский край, 662543 (Россия) E-mail: chistova@lfsibgtu.ru

[3]Институт химии и химической технологии СО РАН, ул.К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)

Известно, что рациональное вовлечение вторичных ресурсов в народнохозяйственный оборот позволит улучшить экономику предприятий, выпускающих древесноволокнистые плиты. Это может быть достигнуто за

счет удешевления сырья путем перенесения стоимости отходов на получаемую продукцию, а также ликвидации непроизводственных затрат, связанных с удалением производственных отходов. Народнохозяйственная эффективность от квалифицированного использования вторичных ресурсов достигается в результате предотвращения потерь сырьевых и топливных ресурсов.

В производстве древесноволокнистых плит (ДВП) отходы производства составляют около 20%. В основном эти отходы вывозятся на полигоны – захоронения или сжигаются в местных ТЭЦ. Иногда часть отходов находит свое применение в основном производстве. Однако из-за отсутствия технологии переработки вторичного волокна его повторное использование в производственном процессе в большинстве случаев оказывает негативное влияние на качество плиты. Для роспуска вторичного волокна в производстве ДВП используются либо дисковые, либо конические мельницы. Применение при подготовке вторичного волокна ножевых машин неприемлемо, на наш взгляд, по следующим причинам:

– ранее обработанное волокно подвергается дополнительной рубке в рабочих органах ножевых машин;

– исключается возможность использования вторичного волокна в полном объеме.

Основная цель обработки вторичного волокна заключается в создании условий для поглощения волокнами воды и максимального набухания, в придании волокнам формы, близкой к первоначальной. В процессе размола древесной массы вследствие механического воздействия на волокна и их ороговения при сушке капилляры разрушаются, сами волокна сжимаются, размеры их уменьшаются. Все это приводит к снижению способности волокон к набуханию. Изменения, происходящие с волокнами, являются необратимыми. Однако при соответствующей механической обработке можно частично улучшить механические свойства массы [1]. При этом важно проводить обработку вторичного волокна при оптимальных технологических параметрах.

Правильное использование вторичного волокна представляет собой крупную технико-экономическую проблему. В связи с этим очевидна актуальность работ, посвященных разработке новых технологических решений в обработке вторичного волокна, разработке новых видов оборудования для решения данной проблемы, модернизации существующих машин и технологий.

В промышленных условиях действующего предприятия завода ДВП ОАО «Лесосибирский ЛДК-1» и в лаборатории Сибирского государственного технологического университета были проведены исследования, посвещенные подготовке вторичного волокна при производстве древесноволокнистых плит. Были изучены основные закономерности процесса разработки вторичного волокна при производстве древесноволокнистых плит мокрым способом, а также влияние технологических параметров данного процесса на основные бумагообразующие свойства вторичной массы и физико-механические характеристики отливок из разработанной массы. Получена математическая модель процесса роспуска вторичного волокна в производстве ДВП с использованием безножевого способа его подготовки [2, 3].

Математический анализ проводился по модели с нормализованными обозначениями факторов:

$$Y_1 = 14{,}43 + 4{,}226X_1 + 1{,}9X_2 + 3{,}18X_3 + 0{,}36X_1^2 + 0{,}36X_2^2 + 0{,}56X_3^2 - 0{,}85X_1X_2 - 0{,}35X_1X_3 + 0{,}75X_2X_3.$$

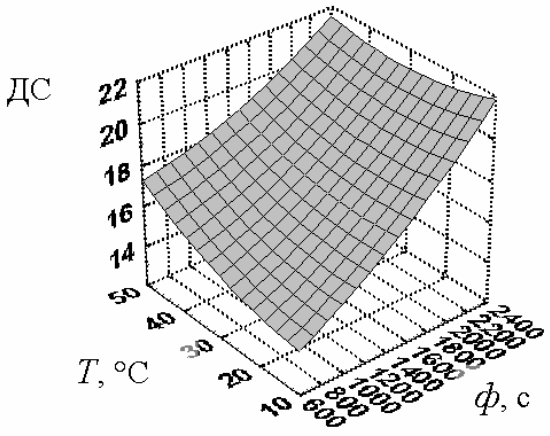
Проанализировав уравнение, сделали следующие выводы: зависимость Y_1 (ДС – степени помола) от каждого из факторов X_1, X_2, X_3 является квадратичной, так как присутствуют соответствующие квадратичные члены. При этом можно утверждать, что при росте величины X_1 (ϕ – продолжительность обработки вторичного волокна в гидроразбивателе), отклик возрастает всегда, при любых значениях остальных факторов. Для этого достаточно убедиться, что $b_1 > 0$ и $b_j > \sum_{j,j\neq 1} \left| b_{1j} \right|$. Действительно, имеем $b_1 = 4{,}22 > 0$ и $4{,}22 > (-1{,}21)$. Аналогично, с ростом X_2 и X_3 (T – температура обработки и c – концентрация массы соответственно) отклик Y_1 тоже всегда возрастает. Зависимости отклика от каждого из факторов описываются уравнениями парабол, так как b_{11}, b_{22} и b_{33} отличны от нуля.

Далее отмечаем, что наибольшее влияние фактора X_1 имеет место при $X_2 = +1$ и $X_3 = +1$, при этом $\partial_{1\max} = 6{,}15$. Аналогично, наибольшее влияние факторов X_2 и X_3 имеет место при $X_1 = +1$, $X_3 = +1$ для X_2 и $X_1 = +1$, $X_2 = +1$ для X_3. Наибольшее влияние по показателю $\partial_{i\max}$ имеет фактор X_1.

Наглядное представление о влиянии факторов и их взаимодействий на отклик дает изучение графиков, построенных по зависимости с натуральными значениями факторов:

$$\text{ДС} = 12{,}1 - 0{,}002\phi + 0{,}033T - 1{,}8c + 0{,}0000024\phi^2 + 0{,}0007T^2 + c^2 - 0{,}000045T\phi + 0{,}00045\phi c + 0{,}034Tc.$$

В трехмерной системе координат поверхность отклика включает в себя все кривые семейства $Y_1 = f(\phi, T)$ в диапазоне $-1 > \phi > +1$ (рис.) при различных значениях фактора T – температуры и фиксированных значениях фактора концентрации с [4].



Поверхность отклика ДС = f (ф, Т) в трехмерной системе координат

Также трехмерный график позволяет оценить и парное взаимодействие. Рассматривая рисунок можно определенно сказать, что влияние фактора продолжительности обработки (*ф)* на отклик увеличивается с ростом второго фактора – температуры. Это подтверждает выводы, которые мы сделали на основе математического анализа модели.

Полученные научные обоснования и технологические решения позволяют использовать в основном производстве древесноволокнистых плит мокрым способом весь объем вторичного сырья с сохранением качественных показателей готовой продукции, при этом значительно снизить удельный расход электроэнергии на приготовление вторичной массы. На основании полученных результатов, в технологическую схему современного производства ДВП мокрым способом, действующим на исследуемом предприятии, на наш взгляд, целесообразно включать гидроразбиватель как узел переработки вторичного волокна.

Таким образом, на основании вышеизложенного возможно применение основных положений наших исследований в качестве научных основ разработки технологии безотходного производства древесноволокнистых плит мокрым способом.

Список литературы

1. Алашкевич Ю.Д. Основы теории гидродинамической обработки волокнистых материалов в размольных машинах: дис. … д-ра техн. наук. Красноярск, 1990. 361 с.
2. Балмасов Е.А. Исследование и разработка технологических основ производства древесноволокнистых плит с целью его оптимизации: дис. … д-ра техн. наук. М., 1979. 327 с.
3. Пижурин А.А. Основы научных исследований. М., 2005. 305 с.
4. Чистова Н.Г., Алашкевич Ю.Д. Исследование процесса размола древесной массы на промышленных установках при производстве ДВП. Красноярск, 2000. 114 с.

К ВОПРОСУ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА РАЗМОЛА В ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

Н.Г. Чистова

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия)

Лесосибирский филиал Сибирского государственного технологического университета, ул. Победы, 29, Лесосибирск, Красноярский край, 662543 (Россия) E-mail: chistova@lfsibgtu.ru

Производство древесных плит – одно из перспективных направлений переработки низкокачественной древесины и отходов лесопиления.

Древесные плиты имеют ряд преимуществ по сравнению с пиломатериалами, столярными плитами, фанерой и другими подобными материалами: одинаковые физико-механические свойства в различных направлениях по пласти, сравнительно небольшие изменения в условиях переменной влажности, возможность получения плит со специальными свойствами, высокая степень механизации и автоматизации их производства.

В Ангаро-Енисейском регионе работают несколько линий по производству древесноволокнистых плит мокрым способом. Практически большинство из работающего оборудования данного производства исчерпало свои ресурсы, проще говоря, устарело.

На предприятиях необходимо внедрять современное высокопроизводительное оборудование и прогрессивные технологические процессы. Важное значение имеет дальнейшее проведение реконструкции и технического перевооружения цехов по производству плит с повышением их мощности и улучшением качества выпускаемой продукции. В современных условиях переходного периода это не всегда выполнимо из-за нехватки финансовых средств.

Поэтому необходимо дальнейшее изучение и расширение данного производства. Широкая популяризация этого производства, появление новых разработок, осмысленный подход к решению поставленных задач способствуют быстрейшему созданию и освоению новых мощностей, сокращению сроков модернизации действующих предприятий, рациональному использованию сырья. Настоящая работа посвящена исследованию оптимальных условий размола древесноволокнистой массы на промышленных установках при производстве ДВП.

В производстве древесноволокнистых плит определяющим является предварительная подготовка исходного полуфабриката (щепа, древесная масса), или, иначе говоря, процесс размола полуфабриката, который является одним из наиболее энергоемких этапов производства ДВП – потребляет 65% всех затрат электроэнергии производства. Размол на данном производстве осуществляется в две ступени: первая ступень для размола щепы на волокно – дефибратор; вторая ступень – для размола древесной массы – рафинатор.

В нашей стране и за рубежом большое внимание уделяется исследованию процесса размола, совершенствованию его технологии. Однако отсутствие системного подхода зачастую приводит к тому, что улучшение того или иного режимного параметра без учета его взаимодействия с другими приводит не к улучшению, а к ухудшению конечных показателей. В качестве таких показателей могут выступать производительность производственного участка, себестоимость продукции, ее качественные показатели. В реальных условиях действующего предприятия, с учетом его специфических условий (технология, применяемое оборудование и пр.), целесообразно выбрать доминирующий (определяющий) критерий и определить такие значения режимных параметров, при которых он достигнет экстремума. Так как производительность всего технологического процесса производства ДВП определяется не только участком размола, но и работой прессового отделения, то стремление повысить производительность размольного участка может привести только к лишнему расходу сырья и энергии, а также к увеличению вредных выбросов в воду. Качественные показатели готовой продукции регламентируются государственными стандартами. По этим причинам в качестве критерия оптимизации нами выбран расход электроэнергии, в значительной степени определяющий себестоимость готовой продукции. Для экономии электрической энергии и улучшения качества готовых плит необходимо вносить коррективы в технологию, т.е. оперативно перестраивать производственный процесс в соответствии с изменениями технологических параметров (например, при изменении породного состава сырья) и согласно изменяющимся требованиям заказчика к качеству плиты, ее размерным характеристикам и физико-механическим показателям.

Для решения этой задачи составлена математическая модель, в которой в качестве целевой функции (f) выступает требование минимизации расхода электроэнергии. Система ограничений состоит из ограничений на режимные параметры и ограничений на качественные показатели готовой продукции согласно ГОСТ 4598-74.

Таким образом, математическая модель задачи оптимизации для первой ступени размола (дефибратор) будет иметь вид:

f – удельный расход электроэнергии→ min;

2 мм ≤ износ сегментов ≤ 6 мм;

0,05 мм ≤ зазор между дисками ≤ 0,15 мм;

12 мин$^{-1}$ ≤ число оборотов нижнего шнека ≤ 15,4 мин$^{-1}$;

Pr ≥ 35 Па;

Pl ≥ 830 кг/см^3;

S ≤ 36%;

Tl ≤ 2,8 мм

Математическая модель задачи оптимизации для второй ступени размола (рафинатор) будет иметь вид:

f – удельный расход электроэнергии→ min;

2 мм ≤ износ сегментов ≤ 6 мм;

0,05 мм ≤ зазор между дисками ≤ 0,15 мм;

2,5% ≤ концентрация массы перед рафинатором ≤ 3,5%;

Pr ≥ 35 Па;

Pl ≥ 830 кг/см^3;

S ≤ 36%;

Tl ≤ 2,8 мм

Все приведенные ограничения и целевая функция носят нелинейный характер. Следовательно, данная оптимизационная задача относится к классу задач нелинейного программирования. Она решалась квазиньютоновским методом с использованием пакета прикладных программ STATISTIKA. Решение этой задачи позволило определить оптимальные значения режимных параметров, которые для данных условий производства составят:

для дефибратора

L/h = 1,17; σ = 0,15 мм; n = 12 об/мин

при этих значениях режимных параметров древесноволокнистые плиты будут иметь следующие физико-механические показатели

Pr = 39,2 Па; Pl = 805 кг/см^3; S = 35,6 %; Tl = 2,7 мм;

для рафинатора

L/h = 1,17; σ = 0,15 мм; c = 2,5%;

при этих значениях режимных параметров древесноволокнистые плиты будут иметь следующие физико-механические показатели

Pr = 39,4 Па; Pl = 810 кг/см^3; S = 35,5 %; Tl = 2,6 мм.

Это обеспечит минимальный расход электроэнергии, который составит

для дефибратора: $E_д$ = 210 кВт·ч/т;

для рафинатора: $E_р$ = 240 кВт·ч/т.

Испытания показали, что при оптимальных условиях работы ножевого оборудования, при всех прочих равных условиях, наблюдается стабилизация всех технологических параметров древесной массы, что приводит к улучшению физико-механических показателей готовой плиты: прочность растет, водопоглощение снижается, плотность и толщина плиты стабилизируются. Это в конечном итоге способствует улучшению качества выпускаемой продукции при минимальных расходах электроэнергии на участке размола.

Таким образом, предложено решение совместной задачи обобщения конструктивных и технологических параметров размалывающих машин, качественных показателей размола, физико-механических и геометрических параметров готовой древесноволокнистой плиты с учётом энергозатрат с целью осмысленного и целенаправленного регулирования процесса получения ДВП, а также прогнозирования определённых показателей готового изделия при проектировании конструктивных и энергосиловых параметров новых размалывающих машин.

После обработки щепы и древесноволокнистой массы на ножевых размольных установках с установленными оптимальными режимами работы снижаются энергозатраты на размол по сравнению с заводскими условиями работы и увеличивается производительность размольных установок, что, в конечном итоге, приводит к снижению себестоимости продукции. Общая прибыль после оптимизации процесса размола составит около 12 млн руб. в год.

Список литературы

1. Алашкевич Ю.Д. Основы теории гидродинамической обработки волокнистых материалов в размольных машинах: дис. … д-ра техн. наук. Красноярск, 1990. 361 с.
2. Пижурин А.А. Основы научных исследований. М., 2005. 305 с.
3. Чистова Н.Г., Алашкевич Ю.Д. Исследование процесса размола древесной массы на промышленных установках при производстве ДВП. Красноярск, 2000. 114 с.

СИЛОВЫЕ ФАКТОРЫ В МЕСТЕ МГНОВЕННОГО КОНТАКТА ИСТЕКАЮЩЕЙ СТРУИ С НЕПОДВИЖНОЙ ПРЕГРАДОЙ ПРИ БЕЗНОЖЕВОМ РАЗМОЛЕ

В.И. Ковалев, А.А. Ерофеева, Ю.Д. Алашкевич

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: annakrasnoyarsk@rambler.ru

Институт химии и химической технологии СО РАН, ул.К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)

При безножевом размоле волокнистых материалов, осуществляемом в лаборатории кафедры МАПТ СибГТУ, с использованием установки струя-преграда в качестве исследуемой жидкости использовалась волокнистая суспензия концентрацией 1–3%. Задачей исследований являлось определение силовых факторов в месте контакта суспензии с преградой. Поскольку при данной концентрации суспензия ведет себя практически как ньютоновская жидкость, то для упрощения анализа в качестве исследуемой жидкости принимается вода.

Характер процессов, происходящих при мгновенном контакте водяной струи с неподвижной преградой [1], по-разному поясняется разными авторами. Некоторые из них [2–6] видят причину в гидродинамическом ударе, когда в направлении, противоположном движению струи, распространяется ударная волна.

Явление гидродинамического удара было подробно исследовано Н.Е. Жуковским в связи с разрывом водопроводных труб при их быстром перекрытии [3]. Известно, что скорость распространения ударной волны в водной среде $c \approx 1500$ *м/с*. При этом в месте контакта развивается высокое давление [2].

Представим, что из сопла истекает струя воды, при определенных условиях формирующаяся в водяной цилиндрический стержень, в некоторый момент ударяющий своим фронтом в неподвижное препятствие.

Рассчитаем давление, возникающее в момент удара или при мгновенном контакте фронта струи с преградой. Согласно закону Ньютона, сила инерции струи, остановленной неподвижной преградой, равна:

$$F_{уд} = ma \text{ , Н;} \tag{1}$$

$$a = \frac{\Delta \upsilon}{\tau} \text{ ,м/с}^2, \tag{2}$$

где m – масса остановленной струи, кг; a – ускорение движения струи, м/с^2; $\Delta\upsilon$ – изменение скорости движения струи, м/с; τ – время, в течение которого произошло изменение скорости движения струи, с.

Совместное решение уравнений (1) и (2) приводит к следующей зависимости:

$$F_{уд} = m\frac{\Delta \upsilon}{\tau} \text{, Н.} \tag{3}$$

Масса струи, через которую прошла ударная волна за время τ, очевидно, равна:

$$m = c\tau s\rho \text{ , кг [2];} \tag{4}$$

где c – скорость движения ударной волны в струе воды ($c \approx 1500$ *м/с*); s – площадь сечения струи, м^2;

$$s = \frac{\pi d^2}{4} \text{ , м}^2; \tag{5}$$

d – диаметр поперечного сечения струи, м; ρ – плотность воды, формирующей струю, кг/ м^3.

Подставив в формулу (3) выражение (4), получим:

$$F_{уд} = cs\rho\Delta\upsilon \text{ , Н.} \tag{6}$$

Запишем закон Ньютона в форме, определяющей давление в месте мгновенного контакта истекающей струи с неподвижной преградой:

$$P_{уд} = \frac{F_{уд}}{s} \text{ , Па.} \tag{7}$$

Подставив выражение (6) в формулу (7), получим:

$$P_{уд} = c\rho\Delta\upsilon \text{ , Па.} \tag{8}$$

А так как изменение скорости струи $\Delta\upsilon$ равно скорости ее движения υ, то

$$P_{уд} = c\rho\upsilon \text{ , Па.} \tag{9}$$

Зависимость (9), приводимая в разных источниках рядом авторов [2, 5, 6], трактуется по-разному.

С.С. Хилькевич объяснял это так: известно, что давление, с которым струя воздействует на неподвижную преграду, после удара по ней в дальнейшем растекается во все стороны в виде диска, толщина которого уменьшается от середины к периферии преграды, равно [6]:

$$P = \rho\upsilon^2 \text{ , Па.} \tag{10}$$

Чтобы сравнить давление, развивающееся при внезапном столкновении истекающей струи с преградой в месте их контакта, с давлением, имеющимся в этом месте, при последующем истечении струи, разделим правую и левую части выражения (9) на соответствующие части выражения (10) [6]:

$$\frac{P_{уд}}{P} = \frac{c}{\upsilon}. \qquad (11)$$

Как отмечалось, скорость звука в воде $c \approx 1500$ *м/с*. Тогда при скорости истечения струи, например, υ=5 м/с, согласно выражению (11) давление $P_{уд}$, развиваемое при ударе о преграду, должно в 300 раз превышать давление непрерывной струи той же скорости [6].

При этом С.С. Хилькевич отмечает: «… тот факт, что вода находится в трубе, существенного значения не имеет. Если в некоторый момент о преграду ударяется свободная струя, то за малое время гидравлического удара ее форма не успевает существенно измениться и, в начальный момент времени, после удара, все происходит точно так же, как и в случае с водой, заключенной в трубу» [6].

В.В. Майер [5], схематично изложив рассуждения Н.Е. Жуковского [3], также получил зависимость (9). Однако трактует ее абсолютно иначе и более глубоко: «Так как для воды $\rho=10^3$ кг/м^3, $c \approx 1500$ *м/с*, а g = 9,8 м/с, то при падении капли с высоты h = 2 м искомое давление $P \approx 9{,}4 \cdot 10^6$ Па. Но этого не может быть потому, что этого не может быть никогда!

В самом деле, атмосферное давление составляет примерно 10^5 Па. Значит, упавшая с высоты 2 м капля должна создавать давление, без малого в 100 раз превышающее атмосферное…» [4] Однако с этим трудно согласиться. Очевидно, что в формуле (9) какой-то из параметров необоснованно завышен. Из них ρ и υ – величины достоверные. Поэтому необходим анализ величины скорости *c* в связи, с этим правомерность утверждения, что $c \approx 1500$ *м/с* наводит на сомнение [5]. Трактовка скорости *c* В.В. Майером [5] является более глубокой: «…если стенка трубы абсолютно жесткая, то скорость звука в заполняющей трубу жидкости, очевидно, такая же, как и в безграничной. Если же стенка податлива, то энергия внезапно остановившейся жидкости расходуется не только на ее сжатие, но и на деформацию стенки трубы. Понятно, что скорость распространения сжатия (звука) в трубе с жидкостью при этом окажется иной, а именно меньшей, чем в безграничной жидкости» [5]. Струя же, не заключенная в трубу, «…вообще не имеет стенки, значит, *c* … никак не может быть скоростью продольной звуковой волны в жидкости. Это скорость какой-то другой волны» [5]. Таким образом, согласно трактовке В.В. Майера, ударная волна распространяется вдоль струи, в противоположном направлении, со скоростью звука, только в случае, когда наружная поверхность водяного цилиндрического стержня струи, от торца сопла до плоскости неподвижной преграды, заключена внутри трубы с абсолютно жесткой стенкой [5].

Н.Е. Жуковский также хорошо понимал роль трубы при гидродинамическом ударе и учитывал этот фактор в своей теории [3].

Трактовка В.В. Майера является более глубокой и правильной также потому, что он сделал в ней еще одно очень интересное замечание: «…все рассуждения проведены для сравнительно небольших скоростей движения капель и струй. При больших скоростях ситуация кардинальным образом меняется» [5].

Из анализа литературных источников, предложенных в статье, можно сделать следующие выводы:

– все исследователи пришли к единому мнению о зависимости ударного давления от основных физических величин (формула 9). Таким образом, с увеличением скорости истечения струи пропорционально увеличивается скорость ударной волны, за счет чего ударное давление будет резко возрастать;

– различные взгляды на количественное значение скорости ударной волны у авторов: В.В. Майера, с одной стороны, и С.С. Хилькевича, с другой стороны, могут объясняться результатами экспериментов, полученных Н.Е. Жуковским, который наблюдал разрушение чугунных труб при увеличении ударной волны. Это явление можно объяснить тем, что скорость истечения струи превысила критическую, которая, по мнению Я.Е. Гегузина [2], должна составлять более 75 м/с.

Таким образом, при скорости истечения струи более 75 м/с соответственно значительно увеличивается скорость ударной волны и ударное давление, которое может обеспечивать разрушение волокнистого материала, находящегося в месте контакта струи с преградой. С этих же позиций можно объяснить и наблюдение Жуковского по разрушению чугунных труб.

Список литературы

1. Алашкевич Ю.Д. и др. Анализ сил, воздействующих на волокна при контакте струи с преградой // Вестник СибГТУ. 2002. №2.
2. Гегузин Я.Е. Капля. М., 1977. 175 с.
3. Жуковский Н.Е. О гидравлическом ударе и водопроводных трубах. М.; Л., 1949.
4. Лаврентьев М.Л., Шабат Б.В. Проблемы гидродинамики и их математические модели. М., 1977.
5. Майер В.В. Кумулятивный эффект в простых опытах. М., 1989. 192 с.
6. Хилькевич С.С. Физика вокруг нас. М., 1985. 159 с.

ЗАВИСИМОСТЬ ОСНОВНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ КОНТАКТЕ СТРУИ СУСПЕНЗИИ С ПРЕГРАДОЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ В БЕЗНОЖЕВОЙ РАЗМАЛЫВАЮЩЕЙ УСТАНОВКЕ

В.И. Ковалев, А.А. Ерофеева, Ю.Д. Алашкевич

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: annakrasnoyarsk@rambler.ru

Институт химии и химической технологии СО РАН, ул.К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)

В работах [1, 3] на основании результатов исследования были получены минимальная скорость струи (1) и соответствующее ей давление (2) лишь при нормальных условиях, а также приведена оценка давления в месте контакта с неподвижной преградой струи при непрерывном ее истечении:

$$\upsilon_{min} = \frac{\lambda}{\eta}, \text{ м/с;} \quad (1)$$

$$P_{уд} = \rho \cdot c \cdot \frac{\lambda}{\eta}, \text{ Па;} \quad (2)$$

$$P_{ист} = \rho \upsilon^2, \text{ Па.} \quad (3)$$

Зависимость (3) понадобится нам в дальнейшем для сравнения с $P_{уд}$ (2).

Интересно выяснить влияние температуры воды, из которой сформирована струя, на минимальную скорость ее истечения, при которой имеет место полноценный гидродинамический удар в момент контакта фронта налетающей струи с неподвижной преградой.

Из соотношения (1) следует, что минимальная скорость струи υ_{min} прямо пропорциональна коэффициенту поверхностного натяжения воды λ и обратно пропорциональна динамической вязкости воды η.

Составим таблицу зависимости параметров λ и η от температуры струи t в диапазоне от 0 С до 100 °С соответственно со справочными данными [2].

В таблицу введем также рассчитанные по формулам (1–3) соответствующие значения минимальной скорости струи υ_{min}, давления, развивающегося в месте мгновенного контакта фронта налетающей струи с неподвижной преградой $P_{уд}$, при минимальной скорости υ_{min} струи и давления в этом же месте при дальнейшем ее истечении $P_{ист.}$.

Из таблицы 1 следует, что при увеличении температуры струи коэффициент поверхностного натяжения λ уменьшается в 1,285 раза, коэффициент динамической вязкости η уменьшается в 6,315 раз, соответственно, минимальная скорость струи υ_{min} (формула 1) в заданном диапазоне изменения температуры возрастает в 4,9 раза. Согласно формуле (2), это ведет к увеличению во столько же раз и величины ударного давления $P_{уд}$ в месте мгновенного контакта струи с неподвижной преградой.

Зависимость основных физических параметров от температуры

t, ºС	λ, Н/м	η, Па·с	υ_{min}, м/с	$P_{уд}$, МПа (атм)		$P_{ист}$, Мпа (атм)	
0	0,07562	0,001792	42,2	63,300	645,48	1,781	18,16
5	0,0749	0,001519	49,32	73,980	645,48	2,433	24,81
10	0,0742	0,001308	56,74	85,110	867,881	3,219	32,825
15	0,07348	0,00114	64,43	96,645	985,505	4,151	42,328
20	0,07275	0,001005	72,39	108,585	1107,259	5,240	53,433
25	0,07196	0,000894	80,52	120,780	1231,613	6,484	66,118
30	0,07115	0,000801	88,86	133,290	1359,180	7,896	80,517
35	0,07035	0,000723	97,37	146,055	1489,347	9,481	96,679
40	0,06955	0,000656	106,02	159,030	1621,655	11,240	114,616
45	0,06873	0,000599	114,78	172,170	1755,645	13,174	134,337
50	0,0679	0,000549	123,59	185,385	1890,401	15,275	155,762
60	0,06617	0,000469	141,15	211,725	2158,994	19,923	203,158
70	0,06441	0,000406	158,61	237,915	2426,058	25,157	256,530
80	0,0626	0,000357	175,6	263,400	2685,933	30,835	314,430
90	0,06074	0,000317	191,91	287,685	2933,571	36,829	375,554
100	0,05884	0,000284	207,33	310,995	3171,266	42,986	438,335

Логично предположить, что основное разрушение материала в данном случае происходит в момент удара струи с преградой. Поэтому для волокнистой суспензии, а точнее, для распределенного в ней волокна, более важным должно быть ударное воздействие. Следует отметить еще одну особенность, заключающуюся в том, что характер изменения давления в месте соударения струи с преградой при непрерывном контакте, т.е. при истечении, и при мгновенном контакте различны.

Данные особенности подтверждены графически (рис.).

В соответствии с графиком *а* поверхностное натяжение λ с повышением температуры имеет тенденцию снижения по зависимости, близкой к линейной. Что касается динамической вязкости η (график *б*), то эта зависимость носит характер, близкий к обратной параболе. Изменение минимальной скорости при увеличении температуры носит, как и для поверхностного натяжения, характер, близкий к линейному, и этот характер определяется тангенсом угла наклона к оси абсцисс.

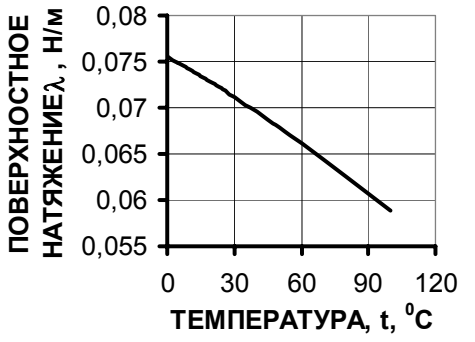
На графике 1г представлена зависимость изменения ударного давления $P_{уд}$ и давления истечения $P_{ист}$, а также соотношения $P_{уд}/P_{ист}$ в зависимости от температуры. Как видно из графика, ударное давление $P_{уд}$ носит характер близкий к линейному, а давление истечения $P_{ист}$ представляет собой криволинейную зависимость. Соотношение $P_{уд}/P_{ист}$ имеет криволинейный характер, причем с увеличением температуры давление $P_{ист}$ возрастает более интенсивно, чем $P_{уд}$. При минимальной температуре t = 0 ºС соотношение $P_{уд}/P_{ист}$ =35,542. По мере увеличения температуры данное соотношение существенно понижается и при t = 100 ºС составляет 7,234.

Таким образом, дана количественная оценка соотношения давления в месте контакта струи с неподвижной преградой при истечении суспензии ее из насадки и давления, возникающего при мгновенном ударном контакте.

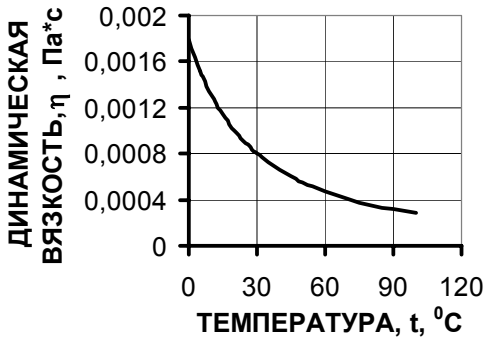
Найдены зависимости характера изменения давления, минимальной скорости истечения струи, поверхностного натяжения и величины динамической вязкости при изменении температуры в заданном диапазоне (табл.).

На основании этого можно сделать вывод, что при исследовании струи, сформированной из волокнистой суспензии с концентрацией 1–3%, ударно-пульсационное гидродинамическое воздействие, в отличие от известных ножевых способов размола при скорости струи суспензии, превышающей υ_{min} (1), при заданной температуре обеспечит размол волокна с сохранением его природной длины, особенно применительно к коротковолокнистым лиственным породам.

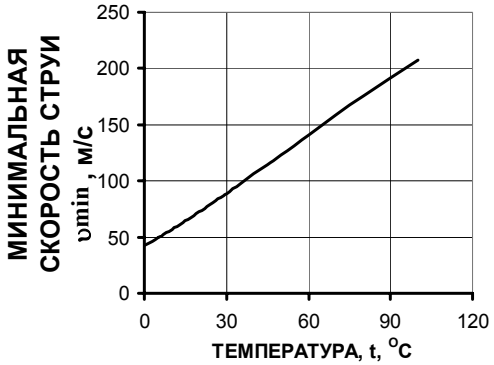
Такой вывод напрашивается потому, что полученные величины давления, развивающегося в месте контакта струи с неподвижной преградой (см. табл.), распространяющегося в виде ударной волны в обратном направлении со скоростью звука по всей длине струи, превышают пределы прочности отдельных волокон, что должно вести к разрушению их в продольном направлении.



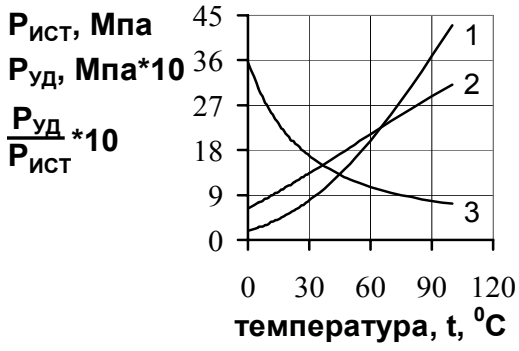
а)



б)



в)



г)

Графические зависимости физических параметров от температуры. Для рисунка г: 1 – давление истечения $P_{ист}$, МПа; 2 – ударное давление $P_{уд}$, Мпа; 3 – соотношение $P_{уд}/P_{ист}$

Список литературы

1. Алашкевич Ю.Д., Ковалев В.И., Невзоров А.И. Зависимость скорости распространения ударной волны от скорости истечения струи // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения (экологические аспекты). 2004. Т. 3. 285 с.
2. Справочник химика. Л.; М., 1966. Т. 1. 1072 с.
3. Хилькевич С.С. Физика вокруг нас. М., 1985. 159 с.

ПОСТРОЕНИЕ СЕКТОРНОЙ ГАРНИТУРЫ НОЖЕВЫХ РАЗМАЛЫВАЮЩИХ МАШИН

В.И. Ковалев, А.А. Набиева, Ю.Д. Алашкевич

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: annakrasnoyarsk@rambler.ru

Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)

Вопросы, связанные с решением задачи построения секторной гарнитуры ножевых размалывающих машин, до настоящего времени остаются мало изученными. В то же время проблема её решения становится всё более актуальной. Ранее нами был рассмотрен пример с равномерным распределением прямолинейных ножей на рабочей поверхности диска гарнитуры [1]. В данном докладе предлагается рассмотреть пример распределения ножей по отдельным секторам, на которые разбита рабочая поверхность гарнитуры.

На рисунке изображена фронтальная проекция неподвижной ножевой поверхности единичного сектора статора в плоской системе координат.

Считаем, что:

– рисунок ножевой поверхности ротора идентичен рисунку статора, за счёт чего в рабочем положении при сопряжении ножевых поверхностей ротора и статора их режущие кромки всегда наклонены к радиусу r во взаимно противоположных направлениях под углами α, сумма которых равна углу скрещивания $\alpha_{скр} = \alpha + \alpha$, , т.е. $\alpha_{скр} = 2\alpha$;

– с целью увеличения пропускной способности мельницы (режим прокачивания) наклон ножей ротора и статора к радиусам осуществлён против направления вращения ротора (на рис. показано в виде окружной стрелки) [2];

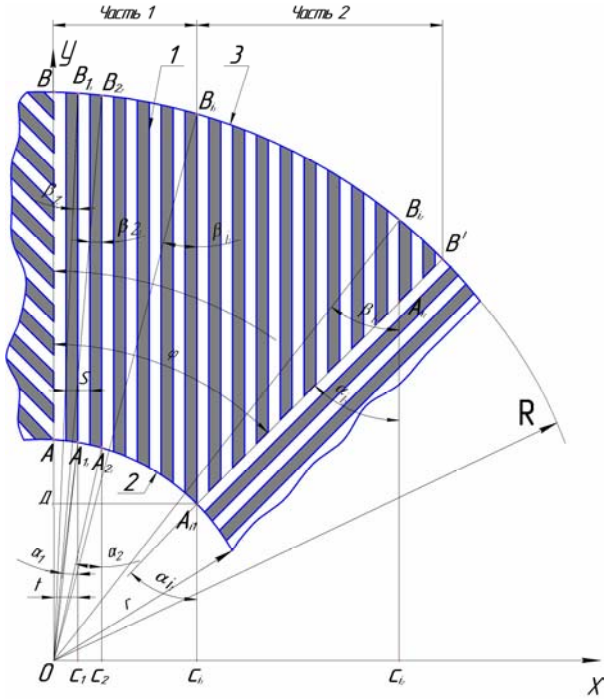
– при повороте ротора на угол φ ось ординат y переходит в положение, при котором режущие кромки ножей каждого сектора будут оставаться параллельными ей.

На поверхности кольцевого сектора от оси ординат y вдоль оси абсцисс x умещается n ножей и n межножевых канавок. Из $n^{го}$ количества ножей на единичном секторе гарнитуры первая их часть принадлежит ножам, режущие кромки 1 которых пересекаются только с внутренней окружной кромкой 2, на участке $O - C_{i1}$, при этом количество шагов t, умещающееся на этом участке, будем считать целым числом (см. рис.).

Режущие кромки 1 ножей второй части сектора пересекаются только с его боковой образующей $A_{i1}B^1$ (см. рис.). Для решения поставленной задачи введем ряд дополнительных, не указанных на рисунке входных параметров: n – количество ножей, умещающееся на поверхности единичного сектора; m – количество секторов на ножевой поверхности гарнитуры. Примем допущение, что шаг t – постоянная величина, т.е.

$$t = OC_1 = C_1C_2 = C_{i-1}C_i = C_{n-1}C_n.$$

Рассмотрим характер изменения входных углов наклона α режущих кромок 1 ножей кольцевого сектора к радиусу r.



Распределение ножей на рабочей поверхности единичного сектора: 1 – режущая кромка единичного ножа; 2 – внутренняя окружная кромка диска; 3 – наружная окружная кромка диска; s – ширина межножевой канавки, постоянная на всей длине ножа; p – ширина ножа, постоянная на всей его длине; i – порядковый номер ножа; t – шаг, или расстояние, между режущими кромками соседних ножей; φ – центральный угол раствора единичного сектора

Первая часть сектора. Синус угла наклона α режущей кромки 1 первого ножа от оси ординат определяем из прямоугольного треугольника $OA_{i_1}C_1$

$$Sin\alpha_1 = \frac{t}{r}. \quad (1)$$

Для i_1-го ножа из прямоугольного треугольника $OA_{i_1}C_{i_1}$

$$Sin\alpha_{i_1} = \frac{i_1 \cdot t}{r}. \quad (2)$$

Из соотношения (2) следует, что установочный угол α имеет тенденцию роста с увеличением количества шагов i_1.

Вторая часть сектора. Для определения тригонометрической функции воспользуемся выражением (2). При этом угол α второй части сектора для всех ножей, размещенных на ней, остается постоянным, так как величина радиуса r_{i_2} увеличивается пропорционально произведению $i_2 \cdot t$, а угол режущей кромки последнего ножа первого участка α_{i_1} равен центральному углу φ сектора, т.е. $\alpha_{i_1} = \varphi$. Следовательно, выражение (2) примет вид:

$$\sin\varphi = \frac{i_2 \cdot t}{r}. \quad (3)$$

Определение значений основных технологических характеристик для гарнитуры с распределением по отдельным секторам (см. рис.), в отличие от равномерного распределения ножей [1], имеет свои особенности.

Секундная режущая длина. После проведения анализа по выше приведённой схеме получаем равенство

$$L_c = \sum L \cdot \frac{n_д}{60}, \text{ м/с}, \quad (4)$$

где $\sum L$ – суммарная длина для всех секторов гарнитур, м; $n_д$ – частота вращения диска ротора, мин$^{-1}$.

Секундная площадь контакта (секундная размалывающая способность). Суммарную площадь контакта ножей гарнитуры ротора с ножами статора определим по зависимости

$$\sum F = \sum L \cdot p, \text{ м}^2, \quad (5)$$

где p –ширина ножа, м.

Секундная площадь контакта равна произведению суммарной площади контакта ножей и частоты вращения ротора, т. е.

$$F_c = \sum_{i=1}^{i=n} F_{p_i} \cdot \frac{n_Д}{60}, \text{ м}^2/\text{с}. \quad (6)$$

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

– при секторном исполнении углы наклона режущих кромок всех ножей к радиусу разные, т.е. каждый нож единичного сектора имеет свой угол α, отличный от других [3];

– в характере изменения величины угла наклона режущих кромок ножей к радиусу наблюдается тенденция их возрастания в направлении от режущей кромки первого ножа, параллельной одной из образующих кольцевого сектора, к режущей кромке последнего ножа, пересекающейся с входной окружной кромкой диска гарнитуры [3];

– выявленные особенности построения рисунка секторной гарнитуры позволяют увеличить количество ножей, секундную режущую длину и размалывающую способность гарнитуры [2]. Расчёты показывают, что, при секторном распределении секундная режущая длина на 10…15% выше, чем при равномерном [2].

Можно также предположить, что предложенная методика теоретического обоснования построения единичных ножей прямолинейной формы и геометрии распределения их на рабочей поверхности гарнитуры позволит создавать конструкции гарнитур, работающих в энергосберегающем режиме, с одновременным увеличением производительности, качества и эффективности размола.

Список литературы

1. Ковалев В.И., Алашкевич Ю.Д., Набиева А.А. Обоснование построения рисунка гарнитуры ножевых размалывающих машин // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы III Всероссийской научной конференции. Барнаул, 2007. Кн. 3. С. 107–110.
2. Легоцкий С.С., Гончаров В.Н. Размалывающее оборудование и подготовка бумажной массы. М., 1990. 222 с.
3. Ковалев В.И. Размол волокнистых полуфабрикатов при различном характере построения рисунка ножевой гарнитуры: дис. … канд. техн. наук. Красноярск, 2007. 209 с.

ПРОЦЕСС РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ В РАЗМОЛЬНОЙ УСТАНОВКЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНЕРЦИОННЫХ ТЕЛ

Ю.Д. Алашкевич[1,2], И.А. Воронин[1], В.И. Ковалев[1]

[1]Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: ivan_voronin@list.ru

[2]Институт химии и химической технологии СО РАН, ул.К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)

Повсеместное использование ножевого размалывающего оборудования не привело к существенному снижению энергоемкости процесса размола. Кроме того, при использовании ножевой металлической гарнитуры целлюлозные волокна подвергаются сильным рубящим воздействиям, что приводит к их повреждению или разрушению [1].

Поэтому считается вполне естественным поиск новых принципов и устройств для уменьшения энергопотребления при размоле волокнистых материалов.

К числу специальных размалывающих аппаратов относятся различные машины, у которых рабочие органы отличаются от ножевых машин. У таких специальных аппаратов размалывающие воздействия на массу осуществляются иначе, чем у ножевых размалывающих машин. Все специальные аппараты такого рода можно подразделить по способу их действия на волокно на несколько групп: аппараты, снабженные особыми устройствами для механической обработки волокон; аппараты, использующие для завершения роспуска и рафинирования взаимное трение волокон, создающееся при турбулентном течении массы; аппараты, в работе которых используются гидродинамические пульсации давления и проч. [3].

К таким аппаратам также относится аппарат с инерционным движением рабочих тел.

В лаборатории кафедры Машины и аппараты промышленных технологий была проведена серия опытов для определения влияния окружной скорости движения инерционных тел на процесс размола волокнистых полуфабрикатов. Для этого использовалась установка с шестью инерционными телами. Установка позволяет регулировать частоту вращения ротора (инерционные тела) в пределах 1,66; 2,075; 2,49 $с^{-1}$. В качестве исследуемой массы использовалась сульфитная небелёная целлюлоза Енисейского ЦБК.

Размол волокнистого материала в таком аппарате производится путем перекатывания инерционного тела по внутренней стенке размольного стакана под действием центробежной силы, возникающей при вращении размольного стакана вокруг центрального вала и собственной оси.

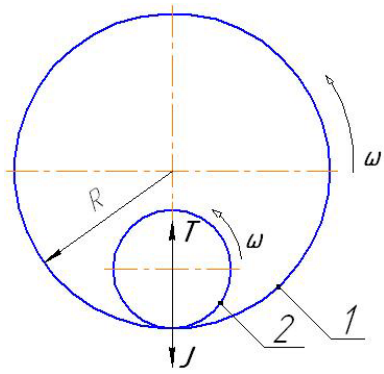


Рис. 1 – Схема воздействия инерционного тела на волокно. 1 – стакан; 2 – инерционное тело; Т – сила трения, Н; J – сила инерции, Н

Волокна обрабатываются между двумя рабочими поверхностями: инерционными телами, имеющими на боковой поверхности соответствующий зубчатый профиль и внутреннюю поверхность стаканов, имеющие наклонную накатку – насечку.

На рисунке 1 представлена расчётная схема силового воздействия на волокнистую суспензию рабочих органов в размольной установке.

Из рисунка видно, что основной силой, обеспечивающей разрушение волокна, является сила инерции J и препятствующая ей сила трения Т.

Условие разрушения волокна может быть записано в следующем виде

$$J > T. \quad (1)$$

Сила инерции J, Н определяется по формуле

$$J = m \cdot \omega^2 \cdot R, \quad (2)$$

где m – масса инерционного тела, кг; m = 2 кг; ω – угловая скорость, $с^{-1}$; R – радиус стакана, м; R = 0,0725 м.

Угловая скорость ω, $с^{-1}$ определяется по формуле

$$\omega = \frac{v_C}{R}, \quad (3)$$

где v_C – скорость стакана, м/с;

$$v_C = \frac{2 \cdot \pi \cdot R \cdot n}{60}, \quad (4)$$

где n – минимальная частота вращения стакана вокруг собственной оси, об/мин; n = 114 об/мин.

Подставляя численные значения величин в формулы (2), (3), (4), получим:

$$v_C = \frac{2 \cdot 3{,}14 \cdot 0{,}0725 \cdot 114}{60} = 0{,}87, \text{ м/с};$$

$$\omega = \frac{0{,}87}{0{,}0725} = 12, \text{ с}^{-1};$$

$$J = 2 \cdot 12^2 \cdot 0{,}0725 = 20{,}88 \text{ Н}.$$

Сила трения T, Н определяется по формуле

$$T = f \cdot P = f \cdot m \cdot g, \quad (5)$$

где f – коэффициент трения металла по металлу; f = 0,2 [2]; P – сила, с которой инерционное тело давит на поверхность движения, Н; m – масса инерционного тела, кг; g – ускорение свободного падения, м/с^2.

$$T = 0{,}2 \cdot 2 \cdot 9{,}81 = 3{,}9, \text{ Н}. \quad (5)$$

С учетом выражения (1) запишем:

$$20{,}88 > 3{,}9.$$

Усилие, приходящееся в месте контакта тела с внутренней поверхностью стакана P_1, Н определяется по формуле

$$P_1 = J - T; \quad (6)$$

$$P_1 = 20{,}88 - 3{,}9 = 16{,}98 \text{ Н}.$$

Давление, приходящееся на всю площадь контакта P, Па, определяется по формуле:

$$P = \frac{P_1}{F}, \quad (7)$$

где F – площадь контакта инерционного тела со стенкой стакана, м^2; $F_к$ = 0,00024 м^2 (определено экспериментально)

$$P = \frac{16{,}98}{0{,}00024} = 70750, \text{ Па} \quad (8)$$

Усилие, приходящееся на площадь одного зуба инерционного тела P_2, Н определяется по формуле

$$P_2 = P \cdot F_з, \quad (9)$$

где $F_з$ – площадь одно зуба инерционного тела, м^2; $F_з$ = 0,00012 м^2 (определено экспериментально).

$$P_2 = 70750 \cdot 0{,}00012 = 8{,}49 \text{ Н}.$$

Поскольку при выше указанных параметрах окружных скоростей инерционных тел (100 об/мин) происходит размол волокнистых волокон, следовательно, значение усилий, полученных из выражения (9), вполне достаточно для разрушения волокна.

От усилия зависит производительность установки или прирост градуса помола по «ШР°». На основании экспериментальных данных построен график зависимости времени затрачиваемого на размол волокнистого полуфабриката от градуса помола по «ШР°» при различных скоростях вращения инерционных тел (рис. 2).

Из рисунка 2 выяснилось, что при всех прочих равных условиях время, затрачиваемого на размол при скорости вращения инерционных тел 1,66 $с^{-1}$ значительно выше, чем при скорости 2,49 $с^{-1}$. Это объясняется тем, что величина центробежной силы, действующей на инерционные тела, меняется в квадратичной зависимости от изменяющейся окружной скорости вращения тел.

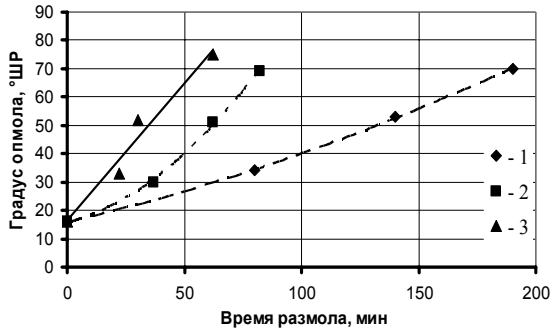


Рис. 2. Зависимость прироста градуса помола от времени размола. Частота вращения инерционного тела:
1 – 100 об/мин = 1,66 $с^{-1}$; 2 – 125 об/мин = 2,075 $с^{-1}$;
3 – 150 об/мин = 2,49 $с^{-1}$

Выводы

1. Скорость вращения инерционных тел оказывает существенное влияние на производительность установки.

2. При минимальной скорости вращения инерционных тел, усилия, которые при этом появляются, достаточны для разрушения волокна при использовании этой установки.

Список литературы

1. Алашкевич Ю.Д., Барановский В.П., Мицкевич Ф.И. и др. Машины для получения и размола волокнистой массы. Красноярск, 1980. 131 с.
2. Анурьев В.И. Справочник конструктора–машиностроителя: в 3-х т. М., 2001. Т. 1. 920 с
3. Корда. И, Либнар З., Прокоп И. Размол бумажной массы. М., 1967. 421 с.

ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКЦИИ ПРИЕМНОГО УСТРОЙСТВА БЕЗНОЖЕВОЙ РАЗМАЛЫВАЮЩЕЙ УСТАНОВКИ НА ПРОЦЕСС РАЗМОЛА

Ю.Д. Алашкевич[1,2], Р.А. Марченко[1], Н.С. Решетова[1]

[1]Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия)

[2]Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: r.a.marchenko@mail.ru

Особое место в технологии получения бумажной продукции занимает размол волокнистых материалов, так как он определяет многие физические и эстетические свойства готовой бумаги, способствует развитию в волокнах способности связываться между собой в прочный бумажный лист, являясь при этом наиболее энергоемким технологическим процессом.

В настоящее время проведен большой объем исследований в области процесса размола волокнистых материалов как у нас в стране, так и за рубежом. Но, к сожалению, до сих пор, несмотря на большой объем исследований, механизм размола до конца не изучен.

Безножевые аппараты типа «струя-преграда» занимают значительное место при исследованиях оптимальных условий процесса разработки волокнистой суспензии для получения качественных видов бумаг [1].

На качественные показатели размалываемой массы оказывают существенное влияние следующие основные конструктивные и технологические параметры работы экспериментальной установки: скорость истечения струи, диаметр насадки и угол конусности внутреннего сечения насадки, расстояние от насадки до преграды.

Авторы работ [2–5] считают, что скорость истечения струи значительно влияет на силу удара струи о преграду и величину касательных напряжений сдвига, возникающих при растекании струи по преграде, однако эти силы невелики и не могут обеспечить разработку суспензии. Тем не менее скорость истечения струи оказывает существенное влияние на волновой характер движения струи, который, в свою очередь, определяет эффект

ультразвуковой кавитации в месте контакта струи с преградой. Интенсивность размола возрастает с повышением скорости истечения струи. Как указывает автор [6], характер воздействия струи как на вращающуюся преграду, так и на неподвижную стенку одинаков. На эффект взаимодействия струи с преградой, движущейся перпендикулярно направлению оси струи, может оказать влияние только слой жидкости, остающийся на ее поверхности в промежутках между ударами струи.

В лаборатории кафедры Машины и аппараты промышленных технологий Сибирского государственного технологического университета проводятся исследования по изучению механизма размола волокнистых материалов с использованием комбинированной установки типа «струя – преграда» (рис. 1).

Учитывая, что данная установка включает в себя два способа размола (ножевой и безножевой), мы имеем возможность регулировать долю воздействия того или иного способа и таким образом обеспечивать необходимое качество обработки волокна. Для выделения безножевого способа размола воздействие ножевой гарнитуры в установке можно исключить двумя способами.

С этой целью ротор ножевой гарнитуры установки оставляют неподвижным, и размол массы представляет собой безножевой способ с неподвижной преградой. Для того чтобы проводить безножевой размол с подвижной преградой, устанавливается максимальный зазор между ножами ротора и статора (0,001 м), таким образом, ножевая часть мельницы не влияет на интенсивность размола.

Одной из задач ставилось исследование влияния количества лопаток подвижной преграды на процесс размола. В виде рабочей жидкости использовалась целлюлозная масса концентрацией 2%. В качестве подвижной преграды использовалась турбина с различным количеством лопаток (рис. 2), работа проводилась при скорости истечения струи суспензии 115,4 м/с, диаметре насадки 0,002 м и расстоянии от насадки до преграды 0,1 м.

На основании экспериментальных данных был построен график (рис. 3), зависимость времени обработки волокнистой суспензии от числа лопаток турбины. Размол волокна осуществлялся до 50 °ШР.

Как видно из графика, с увеличением числа лопаток преграды наблюдается снижение времени обработки волокнистой суспензии до определенного момента, а затем время обработки растет.

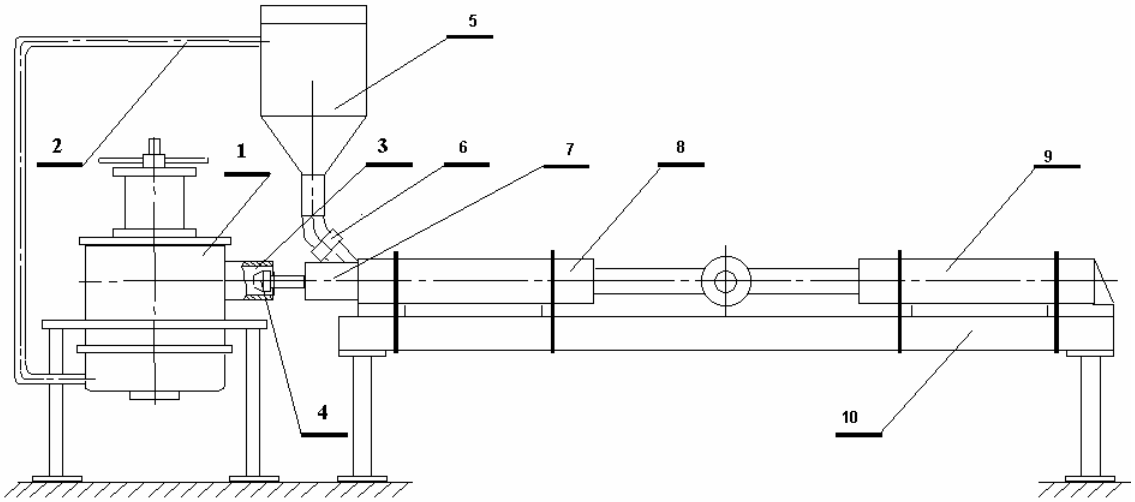


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 – камера гидродинамического размола; 2 – трубопровод возврата; 3 – раструб; 4 – насадка; 5 – емкость; 6 – всасывающий клапан; 7 – выпускной клапан; 8 – рабочий цилиндр; 9 – приводной цилиндр; 10 – рама

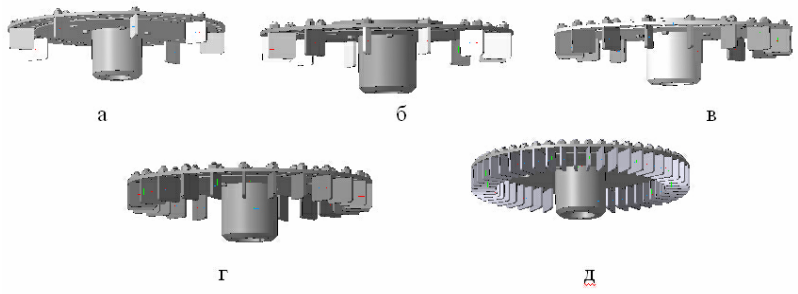


Рис. 2. Рабочее колесо турбины с различным количеством лопаток: а – 8 лопаток; б – 12 лопаток; в – 16 лопаток; г – 24 лопатки; д – 48 лопаток

На наш взгляд, это объясняется тем, что с увеличением числа лопаток преграды увеличивается число оборотов турбины, и, как следствие, возрастает число контактов струи суспензии с лопатками (рис. 4), что, в свою очередь, повышает кавитационный эффект и уменьшает время размола. Однако при увеличении числа лопа-

стей более 24 происходит перекрывание лопастей друг другом и приводит к затоплению струи, величина силы удара струи о преграду сводится к минимуму, что резко снижает прирост градуса помола.

При увеличении числа лопаток количество контактов струи суспензии с лопатками растет до 62, а затем наблюдается снижение.

Вместе с тем по результатам исследований мы выяснили, что при оптимальном количестве лопаток турбины (24) наблюдается меньший удельный расход электроэнергии, поскольку имеет место наибольший прирост градуса помола за более короткий промежуток времени.

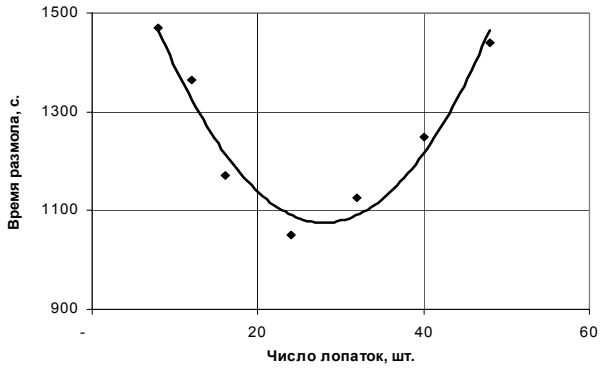


Рис. 3. Зависимость времени обработки волокнистой суспензии от числа лопаток турбины

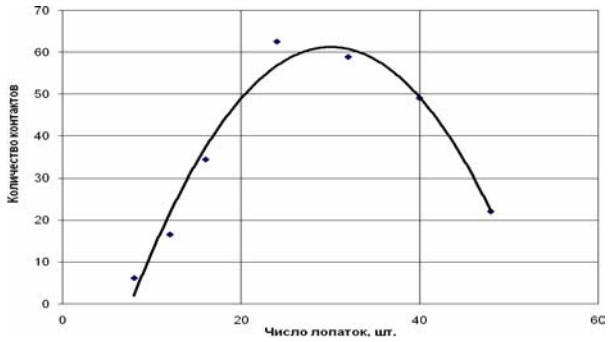


Рис. 4. Зависимость количества контактов струи с подвижной преградой от числа лопаток турбины

Выводы:

1. Из рассмотренных конструкций турбин с различным числом лопаток (8, 12, 16, 24, 32, 40 и 48) наиболее интенсивный прирост градуса помола наблюдается на турбине с 24 лопатками;

2. Регулируя число лопаток турбины гидродинамической установки наряду с улучшением вышеуказанных параметров работы установки, наблюдается снижение затрат электроэнергии с использованием турбины с количеством лопаток 24, так как уменьшается время обработки волокнистой суспензии до параметров определяющим стандартом.

Список литературы

1. Алашкевич Ю.Д., Барановский В.П., Мицкевич Ф.И. и др. Машины для получения и размола волокнистой массы. Красноярск, 1980. 131 с.
2. Верещагин Л.Ф., Семерчан А.А., Филер Ф.М. Некоторые исследования струи воды, вытекающей из сопла под давлением до 2000 атмосфер // Изв. Ан СССР. ОТН. 1957. №1. С. 57–60.
3. Асатур К.Г. Гидравлический расчет гидроотбойки горных пород // Известия вузов. Горный журнал. 1963. №7. С. 23–28.
4. Тавырин Н.П. Исследование гидромониторных струй // Изв. Ан СССР. ОТН. 1939. №7. С. 25–44.
5. Куклин И.С., Куликов Г.С., Падучева А.В. О давлении гидромониторной струи на плоскую преграду // Труды ИГД. АН. СССР. Уральский филиал. 1962. Вып. 3. С. 87–90.
6. Канавеллис Р. Струйный удар и кавитационное разрушение. Теоретические основы инженерных расчетов. М., 1968. Т. 90. №3. С. 39–48.

ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ГАРНИТУРЫ С УДАРНЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ НА ПРОЦЕСС РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ

В.А. Кожухов, В.Г. Васютин, Ю.Д. Алашкевич

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: vkozhukhov@mail.ru

При современном уровне развития ножевых размалывающих машин, при всех прочих равных условиях наивысшее качество обработки волокна можно достичь при обработке его в ступе (первое оборудование, которое появилось для этой цели до появления ролла в XVII веке). И сейчас если в качестве основного критерия обработки волокон считать качественные показатели размола, то оборудование можно будет расположить следующим образом: ступа, ролл, конические и дисковые мельницы.

Объяснить это можно тем, что как в роллах, так и в дисковых мельницах при любом режиме размола наблюдается наряду с разбиванием волокон, находящихся внутри пучка, накапливаемых на кромках ножей [1], наблюдается рубка волокон, непосредственно контактирующих с кромками ножей.

При ударном воздействии на волокно как в ступе, так и в ножевых размалывающих машинах волокно в первую очередь стремится разрушиться по более слабым связям, иначе говоря, при этих условиях волокно будет разрушаться в продольном направлении. Поэтому при ударном воздействии на волокно оно будет разрушаться по фибриллам, и при отливе бумажного полотна на сетке бумагоделательной машины из таких волокон будут наблюдаться более прочные водородные связи в бумажном листе [2].

Утверждения о том, что при обработке волокнистой суспензии в ступе можно получить наиболее качественные характеристики размола [4] можно подтвердить тем, что при таком способе отсутствует рубка и преобладает его фибриллирование.

В ножевых размалывающих машинах доля рубленого волокна и волокна, подверженного ударным нагрузкам, может регулироваться рядом технологических факторов процесса размола, в числе которых общепризнанные факторы: время обработки, вид обрабатываемого материала, концентрация суспензии, удельное давление в зазоре между ножами или величина зазора и др. Но основным фактором, влияющим на качество помола в ножевых размалывающих машинах, кроме перечисленных выше, являются характер распределения усилия как на кромках ножевой гарнитуры, так и на поверхностях сопряжения при скрещивании ножей ротора с ножами статора. Характер распределения этих усилий зависит в первую очередь от расположения ножей ротора и статора относительно друг друга. Для обеспечения основных ударных воздействий при контакте ножей необходимо создать условия, при которых угол скрещивания пересекающимися ножами при набегании рабочих поверхностей ротора на рабочие поверхности статора приближается к нулю.

Для целенаправленного решения поставленной задачи необходимо:

1. Строго математически подойти к построению рисунка гарнитуры дисковой мельницы.

2. Выяснить или статистически определить возможное количество волокон, контактирующих в каждый момент времени с кромками ножей, полагая, что основное ударное воздействие на волокна наблюдается на кромках ножей [1, 3]. При решении первой задачи воспользуемся результатами исследований, проведенных в работах для гарнитуры с прямолинейной формой ножей [4, 5]. Но в указанных работах при построении гарнитуры не учитывался частный случай, когда углы скрещивания ножей при набегании их друг на друга равнялись нулю градусов.

Спроектированная и изготовленная ножевая гарнитура с оригинальным рисунком [6] позволяет свести к минимуму рубящий эффект, это достигается при одновременном контакте всех кромок ножей ротора с кромками ножей статора при отсутствии углов скрещивания (рис. 1).

Для оценки полученных данных результаты приведены в сравнении с данными, полученными при размоле на традиционной восьмисекторной ножевой гарнитуре с углом скрещивания ножей 45° [4].

Большой интерес вызывает исследование влияния прироста градуса помола по ШР от времени для различных значений частоты вращения ротора.

Из рисунка 2 следует, что характер зависимостей одинаков, но количественные значения с увеличением частоты вращения растут, что объясняется большим ударным воздействием на волокно. При сравнении гарнитуры с ударным эффектом и традиционной гарнитуры имеет место более высокая производительность у традиционной гарнитуры, это объясняется наличием у нее рубящего эффекта при скрещивании ножей.

Вместе с тем при использовании гарнитуры с ударным эффектом наблюдается повышение большинства физико-механических показателей.

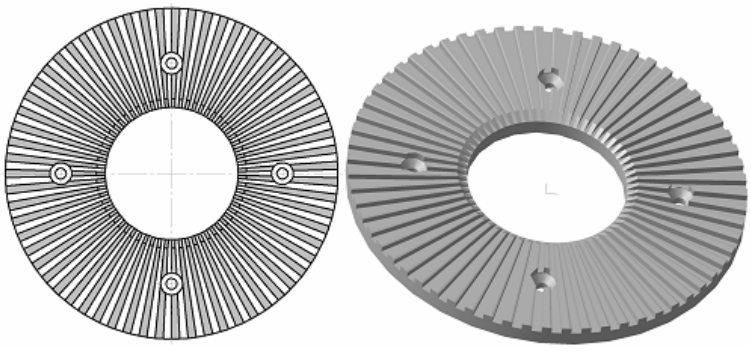


Рис. 1. Ножевая гарнитура для размола волокнистых полуфабрикатов с ударным эффектом

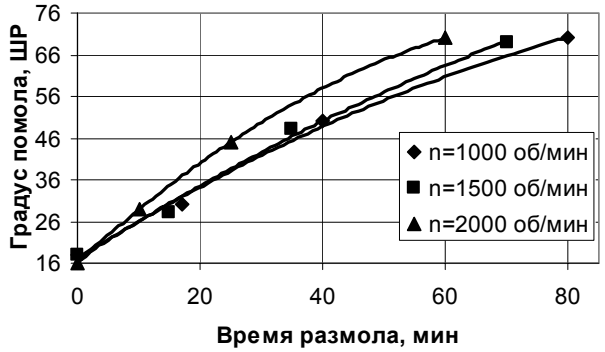


Рис. 2. Прирост градуса помола в зависимости от частоты вращения ротора

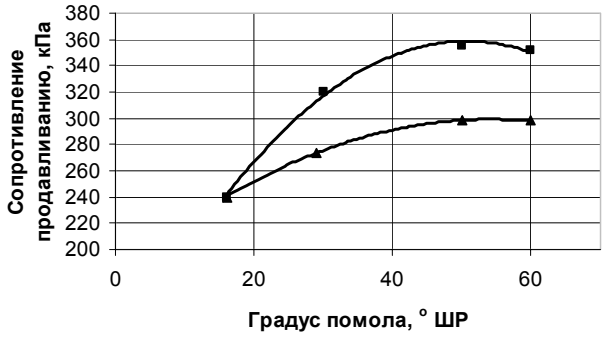


Рис. 3. Зависимость сопротивления продавливания от градуса помола

На рисунке 3 представлена зависимость сопротивления продавливания от градуса помола для гарнитуры с ударным эффектом и для гарнитуры с углом скрещивания ножей 45°. Как видно из рисунка, качественные зависимости имеют одинаковый характер, однако количественные показатели существенно отличаются.

Аналогичная картина более высоких показателей наблюдается для показателей разрывной длины при размоле волокнистой массы на гарнитуре с ударным воздействием на волокно, что подтверждается рисунком 4.

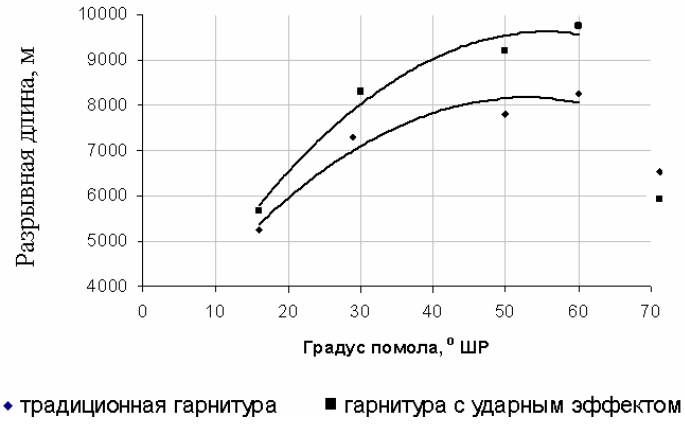


Рис. 4. Зависимость разрывной длины от градуса помола

Более высокие показатели физико-механических характеристик готовых отливок при использовании гарнитуры с ударным эффектом по сравнению с использованием традиционной гарнитуры (с углом скрещивания ножей 45°), как указывалось ранее, можно объяснить эффектом размола, который обеспечивает более фибриллированную, а, следовательно, более длинноволокнистую массу при использовании гарнитуры с ударным эффектом.

Выводы

1. Эффект ударного воздействия, который был положительным при размоле волокнистой массы в «ступе», удалось перенести в конструкцию высокоскоростной дисковой мельницы, что позволит повысить качество размола волокнистой массы (ударный эффект песта в ступе) и увеличить производительность размола (использование высокоскоростной современной дисковой мельницы).

2. Исследованиями подтверждается повышение физико-механических характеристик бумажных отливок при использовании гарнитуры с ударным эффектом в сравнении с традиционной гарнитурой, используемой в дисковых мельницах.

Список литературы

1. Легоцкий С.С., Гончаров В.Н. Размалывающее оборудование и подготовка бумажной массы. М., 1990. 224 с.
2. Иванов С.Н. Технология бумаги. М., 1970. 696 с.
3. Машковский О.Д., Терентьев О.А., Гончаров В.Н., Лайко И.И. Соотношение нормальных и касательных сил при размоле на дисковой мельнице // Машины и аппараты целлюлозно-бумажного производства: межвуз. сб. СПб., 1997. С. 23–27.
4. Алашкевич Ю.Д. Основы теории гидродинамической обработки волокнистых материалов в размольных машинах: дис. … д-ра техн. наук. Красноярск, 1987. 376 с.
5. Набиева А.А. Оценка влияния и совершенствование основных технологических параметров ножевых размалывающих машин: дис. … канд. техн. наук. Красноярск, 2004. 182 с.
6. Патент РФ №2314379. Размалывающая гарнитура для дисковой мельницы / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, В.А. Кожухов / 10.01.2008, БИ №1. 5 с.

АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НОЖЕВЫХ РАЗМАЛЫВАЮЩИХ ГАРНИТУР

А.А. Набиева[1], Ю.Д. Алашкевич[2], В.И Ковалев[1]

[1]Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: mapt@sibstu.kts.ru

[2]Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)

Для эффективности процесса размола необходимо учитывать целый комплекс параметров ножевых размольных машин (частоту вращения ротора, концентрацию волокнистой суспензии, зазор, рисунок ножевой гарнитуры и др.).

Рисунок ножевых гарнитур характеризуется такими технологическими параметрами ножевой гарнитуры, как поверхность размола и секундная режущая длина.

Технологические параметры ножевых гарнитур способны влиять на процесс размола с точки зрения механизма воздействия на волокно и позволяют повысить производительность ножевых размалывающих машин при снижении энергозатрат на этот процесс, либо, наоборот, сделать его энергоемким и длительным.

Фирма Блэк-Клаусон определяет абсолютные значения ножевой поверхности гарнитуры (в статике). Гарнитура с рабочей поверхностью ножей, составляющей 65–70% от всей ее площади, преимущественно фибриллирует волокна; 50% – фибриллирует и частично укорачивает, 30–35% – укорачивает волокна, а также выравнивает по степени помола массу перед напуском ее на буммашину.

По теории И. Лумиайнена, при оценке ножевых гарнитур, имеющих одинаковую секундную режущую длину, оптимальная система размола должна быть скорректирована с точки зрения количества, силы и длины ударов.

Проводимые нами исследования показали, что углы установки ножей способны оказывать влияние не только на формирование секундной режущей длины (характеризующей длину контакта режущих кромок в единицу времени), но и на количество и площадь единичных участков перекрытия ножей ротора ножами статора (рис. 1).

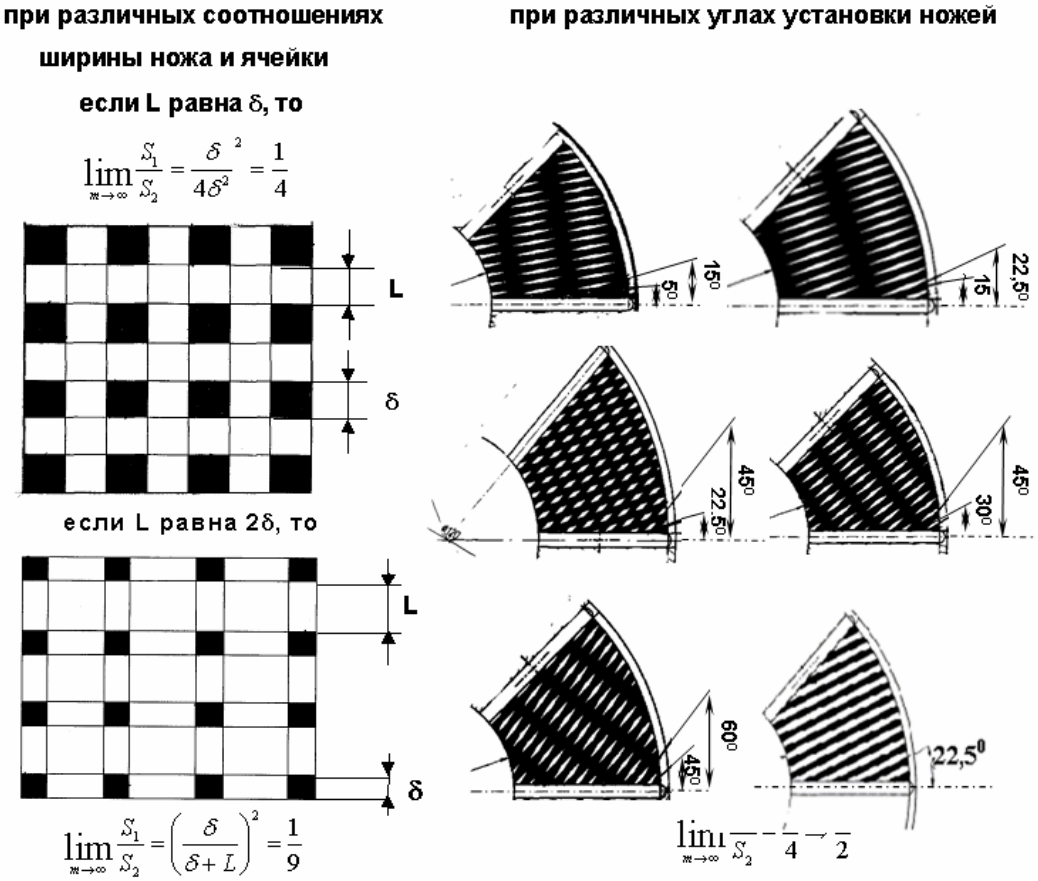


Рис. 1. Формирование поверхности размола при различных соотношениях ширины ножа и ячейки и углах установки ножей

Известно, что для гарнитуры с узкими ножами характерна значительная рубка волокна при относительно низких удельных нагрузках на кромку, тогда как гарнитура с широкими ножами меньше рубит волокно и обеспечивает улучшенные прочностные показатели при повышенной удельной нагрузке на кромку [1].

Нами было установлено, что если ширина ножа и канавки одинакова (δ = L) и ножи пересекаются под прямым углом, то согласно вычислениям (1) гарнитура будет иметь рабочую поверхностью ножей от всей площади ножевого диска, равную 25%:

$$\lim_{m\to\infty}\frac{S_1}{S_2}=\left(\frac{\delta}{\delta+L}\right)^2=\left(\frac{\delta}{\delta+\delta}\right)^2=\left(\frac{\delta}{2\delta}\right)^2=\left(\frac{1}{2}\right)^2=\frac{1}{4} \quad (1)$$

Если (L = 2δ), то гарнитура будет иметь рабочую поверхностью ножей от всей площади ножевого диска, равную 11%, формула (2):

$$\lim_{m\to\infty}\frac{S_1}{S_2}=\left(\frac{\delta}{\delta+L}\right)^2=\left(\frac{\delta}{\delta+2\delta}\right)^2=\left(\frac{\delta}{3\delta}\right)^2=\left(\frac{1}{3}\right)^2=\frac{1}{9} \quad (2)$$

Если же ножи расположены под некоторым углом к радиусу, то угол скрещивания ножей будет острый, а участок перекрытия ячеек ротора и статора представляет ромб (рис. 2), поэтому соотношение поверхности размола к общей площади диска будет таким же, как и в частном случае (пересечение под прямым углом), рассмотренном выше.

Однако угол установки ножей может изменить количество таких перекрытий при прочих равных условиях, тем самым мы можем корректировать абсолютные значения рабочей поверхности гарнитуры.

Критические значения углов установки прямолинейных параллельных ножей для восьмисекторной ножевой гарнитуры относительно радиуса соответствуют 22,5°. Такой угол установки позволяет получить рисунок гарнитуры, основной отличительной особенностью которой является зеркальное исполнение дисков ротора и статора (рис. 1).

Рис. 2. Фрагмент участка перекрытия ножей ротора и статора

Зеркальный рисунок обеспечивает полное и максимально возможное перекрытие ножей ротора ножами статора в некоторый момент времени (когда сектор ротора полностью перекрывает сектор статора). В результате формируется рабочая поверхность ножей, стремящаяся к увеличению площади с ¼ до ½ от всей площади диска, что существенно может отразиться на качестве помола в сторону фибриллирования, так как согласно литературным данным, гарнитура с рабочей поверхностью ножей, составляющей 50% от всей ее площади, фибриллирует и частично укорачивает.

Таким образом, при прочих равных конструктивных параметрах восьмисекторной ножевой гарнитуры с прямолинейными параллельными ножами, изменяя только углы установки ножей в пределах сектора, можем увеличить поверхность размола на 25%. Такое возможно путем нахождения оптимального соотношения между основными технологическими показателями секундной режущей длиной и поверхностью размола [2].

Список литературы

1. Лумиайнен И. Новая теория может улучшить практику // Бумажная промышленность. 1991. №11. С. 26–28.
2. Набиева А.А., Алашкевич Ю.Д., Грошак Л.Н. Оценка основных технологических параметров ножевых размалывающих машин в технологии ЦБП // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: мат. III Всерос. конф. Барнаул, 2007. Кн. 3. С. 90–94.
3. Карбышев М.А., Набиева А.А., Нестеров Е.Е., Алашкевич Ю.Д. Анализ технологических параметров ножевой гарнитуры дисковой мельницы в зависимости от углов установки ножей к радиусу // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения: сб. ст. студентов и аспирантов. Т. 2. Красноярск, 2003. С. 32–35.

ПЛЕНОЧНЫЙ ТРУБЧАТЫЙ ИСПАРИТЕЛЬ

Н.А. Войнов, Д.В. Тароватый, О.П. Жукова

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: voynov@siberianet.ru

Разработаны [1–3] пленочные трубчатые испарители, со стекающей пленкой, предназначенные преимущественно для работы под вакуумом. Размещение в рассматриваемых аппаратах конденсационных труб над поверхностью пленки позволяет существенно интенсифицировать процесс испарения, снизить температурную депрессию и увеличить производительность аппарата. В связи с малой изученностью теплоотдачи при кипении и конденсации в трубчатых пленочных аппаратах были продолжены [4] исследования указанных процессов на установке, представленной на рисунке 1.

Внутренний диаметр корпуса аппарата составил равным d = 70 мм и 150 мм, длина *l* = 1,5 м, поверхность конденсационной трубы, выполненной из меди – 0,37 м^2. Формирование жидкостной пленки осуществлялось в зазоре шириной 10 мм, образованном цилиндрической втулкой длиной 120 мм. Расход нагретой воды изменялся от 0,2 до 5 м^3/ч, температура – 50–78 °С, расход охлаждающей воды – 0,24–0,3 м^3/ч, абсолютное давление паров 0,01–0,04 МПа (величина вакуума 60–90 %). Вода нагревалась электронагревателями мощностью 10 кВт в емкости 4 до заданной температуры, а затем за счет перепада давления поступала на внутреннюю поверхность корпуса аппарата и стекала по ней в виде газожидкостного слоя. При этом происходило вскипание жидкости, ее испарение и охлаждение. Образованные пары воды конденсировались на поверхности конденсационной трубы, в полость которого подавалась охлаждающая вода при температуре 7–9 °С.

Выявлено два характерных режима течения газожидкостной смеси по внутренней поверхности корпуса аппарата: пленочное пузырьковое и дисперсно-кольцевое. При дисперсно-кольцевом режиме происходит разрушение газо-жидкостного слоя с образованием капель и струй (рис. 2б).

Формирование толщины слоя жидкости на поверхности труб происходит на относительно коротком участке пленкообразующей поверхности, который составил в исследуемом диапазоне нагрузок 50–80 мм. Согласно полученным фотографиям при выходе жидкости из распределителя происходит резкое увеличение толщины слоя до 50 мм, что соответствует паросодержанию φ = 0,75–0,85, тогда как при атмосферном давлении толщина пленки не превышает 2–3 мм. Диаметр пузырьков пара изменяется в широком диапазоне, и ее максимальные значения составили 4–6 мм.

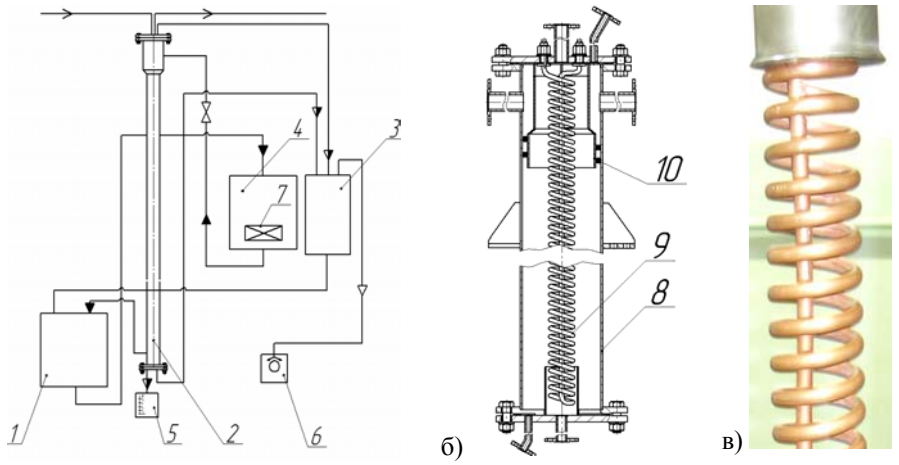


Рис. 1. Схемы пленочного вакуум испарителя а), б) и в) – фотография конденсационной трубы. Позиции:
1 – емкость для приема раствора; 2 – выпарной аппарат; 3 – сепаратор; 4 – емкость для подогрева раствора; 5 – сосуд для сбора конденсата; 6 – вакуум-насос; 7 – электронагреватель; 8 – корпус аппарата; 9 – конденсационная труба; 10 – распределитель жидкости

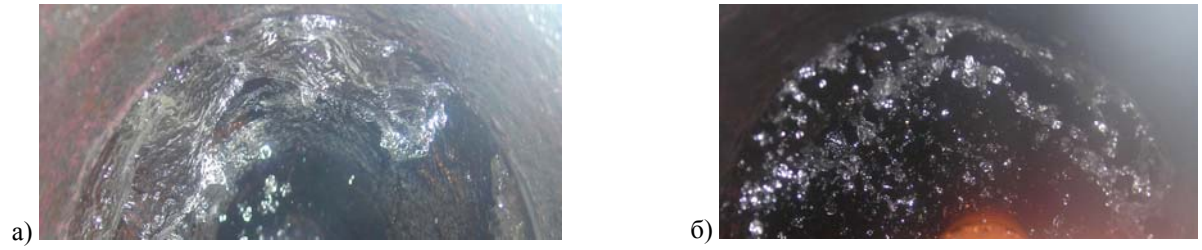


Рис. 2. Фотографии стекающей пленки жидкости при кипении под вакуумом (вид с верху): при d = 150 мм; G = 4 м^3/ч. а) пленочно-пузырьковое течение; б) кипение при абсолютном давлении 0,01 МПа и $t_н$ = 70 °С

Количество пара, сконденсировавшегося на поверхности конденсационной трубы, возрастает (рис. 3) с повышением расхода жидкости на орошение и разности температур между пленкой воды и ее кипения. В исследованном диапазоне расходов жидкости максимальная удельная паровая нагрузка составила 200 кг/(м^2·ч), тогда как в газлифтном вакуум аппарате эта величина не превышает 70 кг/(м^2·ч) и незначительно изменяется с увеличением плотности орошения [4]. Переход в дисперсно-кольцевой режим осуществляется при удельной паровой нагрузке W_q > (25–30) кг/(м^2·ч).

Значения коэффициента теплоотдачи при конденсации пара на поверхности конденсационной трубы изменяются (рис. 4) от 100 до 2500 Вт/м^{2}К и составляет небольшую величину, по сравнению с пленочной конденсацией на поверхности вертикально установленных труб, где $\alpha_к$ = 8000 – 10000 Вт/м^{2}К.

Величина коэффициента теплоотдачи в газожидкостном слое при переходе пара через его поверхность зависит от плотности орошения и разности температур (рис. 5). Снижение коэффициента теплоотдачи в дисперсно-кольцевом режиме обусловлено слабым перемешиванием смеси вследствие отрыва жидкости от пленкообразующей поверхности корпуса аппарата и образования струй и капель.

На основании полученных результатов проведены расчеты промышленного пленочного трубчатого аппарата для охлаждения гидролизата древесины, которые выявили его высокие технико-экономические показатели.

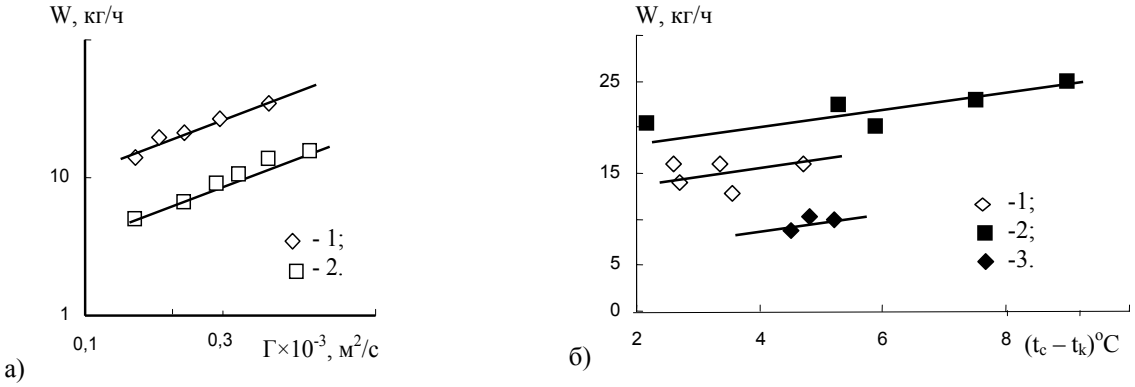


Рис. 3. Зависимость расхода сконденсировавшейся влаги на поверхности конденсационной трубы от плотности орошения и разности температур: а) d = 0,070 м, l =1,75 м. Экспериментальные точки (1–2): 1 – (t$_c$ – t$_k$) = 12–17 °С; 2 – 3–3,7, б) d = 0,15 м, l = 1,7 м. Экспериментальные точки: 1 – G = 1,7 м^3/ч; 2 – 4; 3 – 0,4

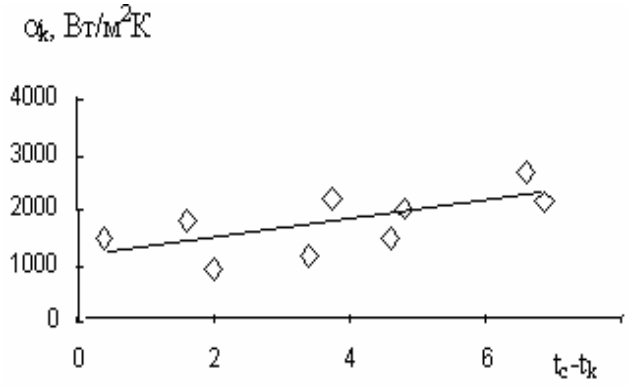


Рис. 4. Изменение коэффициента теплоотдачи при конденсации пара от движущей силы при d = 0,15 м, F_k = 0,37 м^2

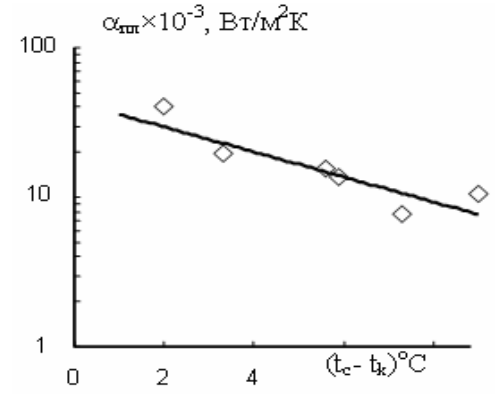


Рис. 5. Изменение коэффициента теплоотдачи в газожидкостном слое от разности температуры при d = 0,15 м, G = 4 м^3/ч

Список литературы

1. А.с. СССР №1745278. Пленочный выпарной аппарат / Н.А. Войнов, Н.А. Николаев, Н.М. Коновалов, А.А. Юдаков // БИ. 1992. №25.
2. Патент РФ №2314139. Пленочный выпарной аппарат со стекающей пленкой / Н.А. Войнов, А.Г. Карпеза, А.Н. Войнов // БИ. 2008. №1.
3. Патент РФ №2324516 Пленочный выпарной аппарат со стекающей пленкой / Н.А. Войнов, Д.В. Тароватый, А.Н. Войнов // БИ. 2008. №14.
4. Войнов Н.А., Тароватый Д.В., Кустов А.В. Теплообмен в трубчатом пленочном испарителе при кипении под вакуумом // Химическая промышленность сегодня. 2008. №12. С. 49–52.

ВИХРЕВАЯ ТАРЕЛКА С НИЗКИМ ГИДРАВЛИЧЕСКИМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ

Н.А. Войнов, А.В. Кустов, Л.Н. Грошак

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: voynov@siberianet.ru

При ректификации трудно разделимых смесей под вакуумом требуются колонны с низким гидравлическим сопротивлением и высокой эффективностью. В настоящее время этим условиям в большей мере отвечают колонны насадочного типа. Однако их невысокая производительность и небольшой диапазон рабочих нагрузок по пару и жидкости требуют поиска наиболее совершенных конструкций контактных ступеней ректификационных аппаратов. Среди многообразия разработанных тарелок наиболее предпочтительными, на наш взгляд, являются вихревые контактные ступени с тангенциальными завихрителями [1], работающие в кольцевом режиме. В этом случае пар диспергируется во вращающемся газожидкостном слое и интенсивно дробится за счет усилия крутящего момента на мелкие пузырьки с образованием развитой межфазной поверхности 1500–3000 $м^2/м^3$. Схема исследованной вихревой тарелки и фотографии тангенциального завихрителя представлены на рисунке 1.

Целью работы явилось создание кольцевого режима на тарелке при минимальном ее гидравлическом сопротивлении путем обеспечением вращающего газожидкостного слоя на ступени при низкой скорости пара в каналах завихрителя. Зависимость, позволяющая рассчитать критическую скорость газа в каналах, обеспечивающая начало крутки потока, получена нами в виде

$$u = 0{,}0038\,(f/F)^{-0{,}8}\,(H/D)^{0{,}7}\,(\rho\,(1-\varphi)/\rho_г)\,\alpha^{0{,}19}, \qquad (1)$$

где F – площадь сечения контактной ступени, $м^2$; f – площадь сечения каналов для прохода газа, $м^2$; H – уровень газожидкостной смеси на ступени, м; D – диаметр ступени, м; ρ и $\rho_г$ – плотность жидкости и газа, $кг/м^3$; α – угол наклона щели, град. Уравнение (1) применимо при D = 120–160 мм и величине параметра динамической вязкости $(\mu_ж/\mu_г) = 55–78$.

Наиболее существенное влияние на скорость пара оказывают: фактор крутки *f/F* и радиус завихрителя R (рис. 2), что не противоречит теоретической зависимости, для расчета скорости, полученной на основании решения уравнения баланса момента импульса [2] (пунктирные линии на рисунке 2).

Рис. 1. Схема тарелки (а) и фотографии ее элементов (б) и (в). 1 – тангенциальный завихритель; 2 – переточное устройство; 3 – гидрозатвор; 4 – сливное устройство

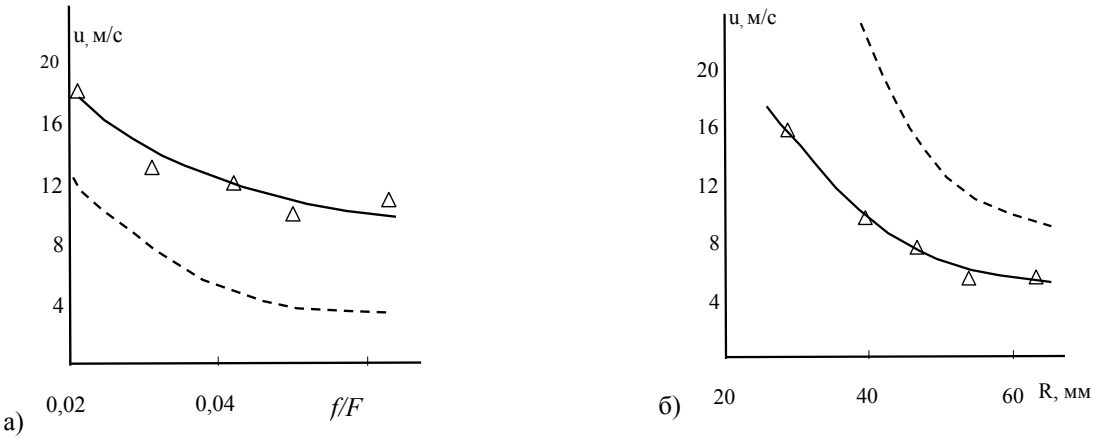


Рис. 2. Зависимость критической скорости газа от фактора крутки и радиуса завихрителя на системе воздух–вода
а) при D = 120 мм, δ = 0,5–2 мм, n = 30–45 шт., α= 23°, t = 8 °C, V = 300 мл; б) V = 200 мм , f/F= 0,051. Пунктирная линия – расчет согласно [2]

Для создания вращательного движения газожидкостного слоя на тарелке при минимальной скорости газа в каналах необходимо: увеличивать фактор крутки *f*/*F* и радиус завихрителя; уменьшать угол наклона каналов для прохода газа к касательной окружности завихрителя и объем жидкости на ступени.

Зависимость для расчета гидравлического сопротивление ступени найдена в виде

$$\Delta P = \Delta P_c + \Delta P_м , \tag{2}$$

Сопротивление сухой ступени

$$\Delta P_c = \xi \frac{\rho_г u^2}{2} \tag{3}$$

и орошаемой

$$\Delta P_м = \rho g H(1-\varphi) + \Delta P_\lambda , \tag{4}$$

где ξ – коэффициент сопротивления сухой ступени; *u* – средне расходная скорость газа на выходе из каналов, м/с; $\rho_г$ – плотность газа, кг/м^3; ΔP_λ – потери напора, вызванные касательными напряжениями на межфазной поверхности, Па; H – высота газожидкостного слоя, м; φ – газосодержание.

Зависимость для расчета гидравлического сопротивления сухой тарелки

$$\xi = \xi_{вх} + \xi_{вых} + \xi_г + \xi_{тур}, \tag{5}$$

где $\xi_{вх}$ и $\xi_{вых}$ – согласно [3]; $\xi_{тур}$ учитывает вихреобразование в потоке при выходе пара из каналов завихрителя

$$\xi_{тур} = 31\alpha^{0,75}\delta^{1,3}n^{1,3}R^{-2,5} , \tag{6}$$

где α – угол наклона, град.; δ – величина зазора канала, мм; R – радиус завихрителя, мм; n – количество каналов; $\xi_г$ = (0,6–1,0) для тангенциальной тарелки с параллельными каналами и $\xi_г$ = 0,2 для тангенциальной тарелки с каналами, сужающимися на конус.

Увеличение ξ с ростом зазора δ вызвано повышением масштаба турбулентности (размера вихрей), что согласно теории турбулентности Прандтля приводит к росту касательных напряжений, а следовательно, и коэффициента сопротивления. Увеличение ξ с повышением количества каналов обусловлено турбулентностью потока за счет наложения вихрей. С уменьшением n это влияние снижается. Величина $\xi_г$ зависит от условий входа и выхода газового потока на тарелке. Конструктивные параметры тарелки α и R определяют величину крутящего момента $M_к$, вызванного вращательным движением газа. С увеличением радиуса вращения и уменьшением угла наклона каналов $M_к$ увеличивается, что приводит к дроблению вихрей и снижению их масштаба, а следовательно, и к уменьшению коэффициента сопротивления тарелки.

Характерные значения гидравлического сопротивления тарелки с тангенциальным завихрителем и коническими щелями представлены на рисунке 3. Согласно данным, вклад сухой тарелки в общее сопротивление контактной ступени составляет 60–65%, вклад столба жидкости – 25–40%. Влияние трения газа о вращающийся слой газожидкостной смеси на общее сопротивление тарелки не превышает 10%. Общее сопротивление тангенциальной тарелки с диаметром завихрителя 130 мм в области кольцевого режима течения в зависимости от массы жидкости на тарелке составило 20–100 мм вод.ст.

Для уменьшения величины гидравлического сопротивления ступени необходимо увеличивать фактор крутки *f*/*F* (что снижает величину скорости газа) и радиус завихрителя R; уменьшать угол наклона каналов.

Исследование ректификации смеси этанол-вода при концентрации легколетучего компонента 5 – 96,7% об., в колонне с 21 вихревой тарелкой при создании на каждой из них флегмы позволило достичь эффективности тарелок, равной $E_у$ = 1–1,2. Сравнение параметров насадочной колонны и вихревой при разделении смеси этанол–вода под вакуумом, представленное в таблице, показывает преимущество использования вихревой тарелки.

Характеристики насадочных и вихревых ступеней при D = 0,2 м, P = 0,01 МПа

Название	u_o, м/с	ΔP, мм.вод.ст	a, м^2/м^3	Производительность, кг/с
Насадочная (призматические спирали 2×2×0,3 мм)	0,5	80–260 (одного метра)	750–1200	0,36
Вихревая тарелка	0,5–4	20–100	1500–3000	1,6

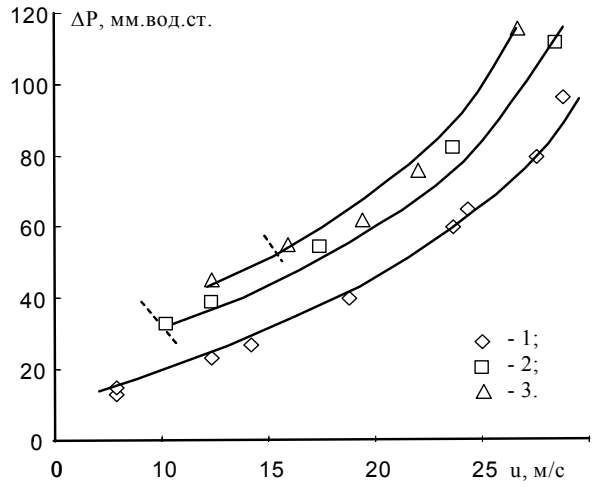


Рис. 3. Зависимость гидравлического сопротивления тарелки с тангенциальным завихрителем при D = 150 мм, R = 65 мм, n = 50 шт, δ = 1,2 мм, l = 5 мм. Экспериментальные точки (1–3): 1 – сухая тарелка; 2 – V = 400 мл; 3 – 600. Пунктирная линия – переход в кольцевой режим

Список литературы

1. Войнов Н.А., Николаев Н.А., Кустов А.В., Николаев А.Н., Тороватый Д.В. Вихревые контактные ступени для ректификации // Химия растительного сырья. 2008. №3. С. 173–184.
2. Гольдштик М.А. Процессы переноса в зернистом слое. Новосибирск, 2005. 358 с.
3. Идельчик И.Е. Справочник по гидравлическим сопротивлениям. М., 1992. 672 с.

ПЛЕНОЧНЫЙ ПЛАСТИНЧАТЫЙ ТЕПЛООБМЕННИК

Н.А. Войнов, Н.Ю. Смирнова, А.Н. Войнов

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: voynov@siberianet.ru

Наилучшим конструктивным вариантом пленочного трубчатого теплообменника для нагревания или охлаждения жидкостей является аппарат, у которого пленка теплоносителя находится на внешней и внутренней стороне труб. В этом случае достигаются наибольшие значения коэффициента теплопередачи. Наличие винтовой шероховатости в полости труб обеспечивает устойчивое течение пленки только на внутренней пленкообразующей поверхности [1]. Однако создание устойчивого течения пленки по наружной поверхности труб вызывает определенные трудности. Авторы устранили указанное противоречие путем выполнения цилиндрических труб из профилированных пластин [2]. Разработанная компоновка, представленная на рисунке 1, при наличии винтовой шероховатости обеспечивает устойчивое пленочное течение по обеим сторонам теплопередающей поверхности. Это позволяет интенсифицировать теплопередачу и снизить металлоемкость теплообменника. Представленная конструкция является одним из базовых вариантов для создания первого поколения высокопроизводительных пластинчатых пленочных теплообменников.

Аппарат работает следующим образом. Теплоносители через штуцера 3 и 5 поступают в патрубки 15, затем в зазоры 14 и в виде пленки, стекают по поверхности профилированных пластин 8, из которых выполнены трубы 7. Так как часть жидкости проходит между витками винтовой спирали 12, пленка приобретает вращательно-поступательное движение и устойчивое пленочное течение, вызванное центробежной силой. При этом жидкость интенсивно перемешивается, обтекая каждый виток винтовой спирали с протеканием теплообмена через стенку пленкообразующей поверхности. На выходе из контактных труб 7 рабочая жидкость поступает в камеру 2 и далее отводится через штуцер 4, другой теплоноситель через патрубки18 поступает в штуцер 6. Пленочные аппараты с винтовой шероховатостью работоспособны в широком диапазоне нагрузок по жидкости [1]. Винтовая спираль устанавливается непосредственно в кольцевом зазоре 14, образованном контактной трубой 7 и газовым патрубком 11, что обеспечивает вращательно-поступательное движение жидкости, препятствует ее срыву при набегании на выступы винтовой шероховатости.

Выявлено три режима перемещения жидкости по теплопередающей поверхности. При малом расходе наблюдается струйное течение, жидкость ударяется о витки винтовой шероховатости с образованием струй, совершающих вращательно-поступательное движение.

При дальнейшем увеличении расхода, когда отношение толщины слоя во впадине шероховатости к ее выступу составляет более двух, возникает кольцевой пленочный режим течения. При предельном расходе жидкости гребни регулярных волн на поверхности пленки смыкаются, жидкость заполняет все сечение трубы.

Экспериментальные значения коэффициента теплоотдачи в пленке воды, стекающей по поверхности с искусственной шероховатостью при различной высоте выступа, представлены на рисунке 2.

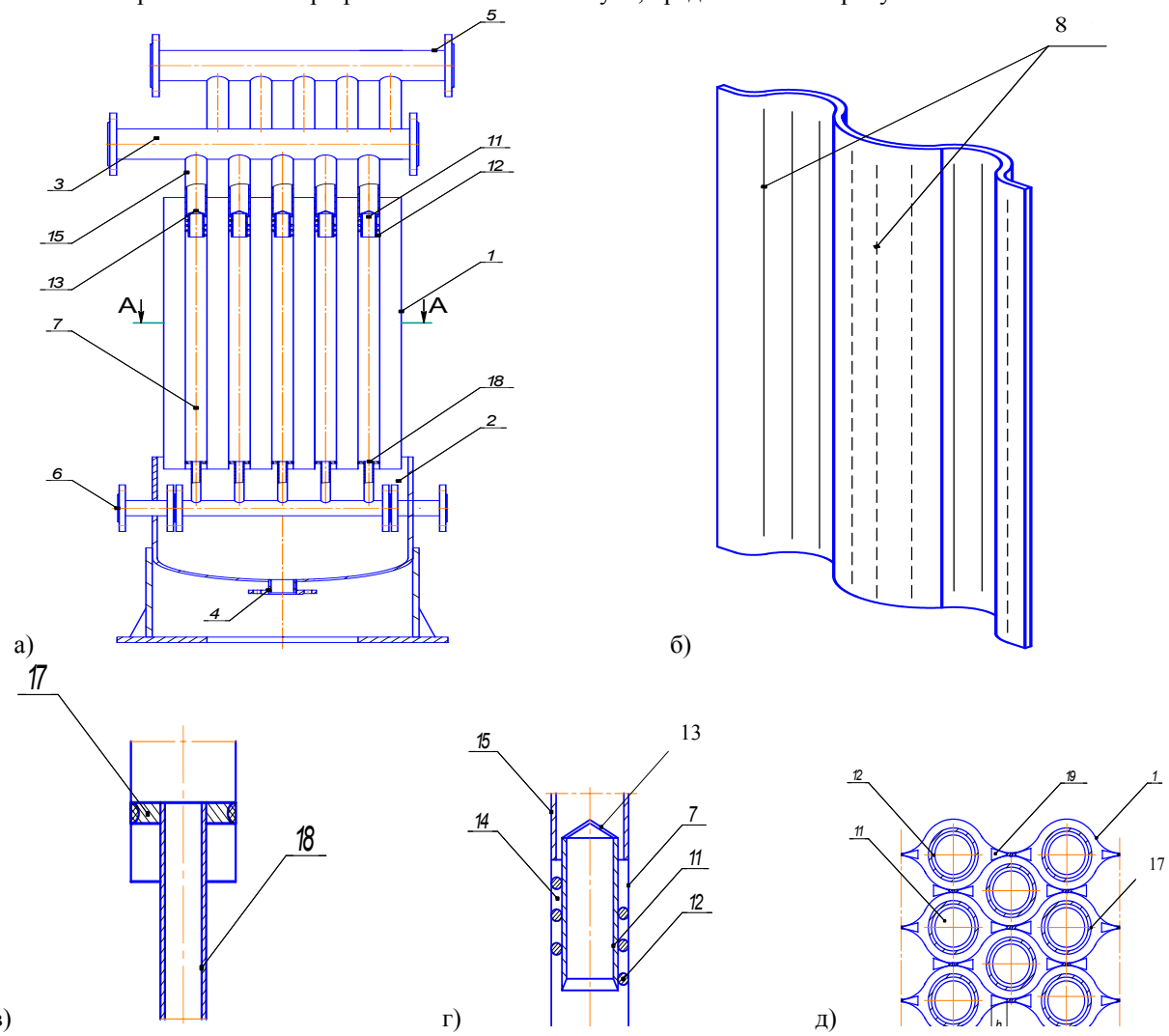


Рис. 1. Конструкция пленочного пластинчатого теплообменника: а) – общий вид; б) – вид профилированной пластины; в, г) – нижняя и верхняя части контактных труб; д) вид сверху по сечению А–А. 1 – корпус; 2, 4 – камера и штуцер для вывода рабочей жидкости; 3, 5 – штуцера для ввода теплоносителя и рабочей жидкости; 6 – штуцер; 7 – контактные трубы; 8 – профилированные пластины; 11 – газовый патрубок; 12 – винтовая шероховатость; 13 – заглушка; 17 – уплотнительное кольцо; 18 – патрубок; 19 – прокладка

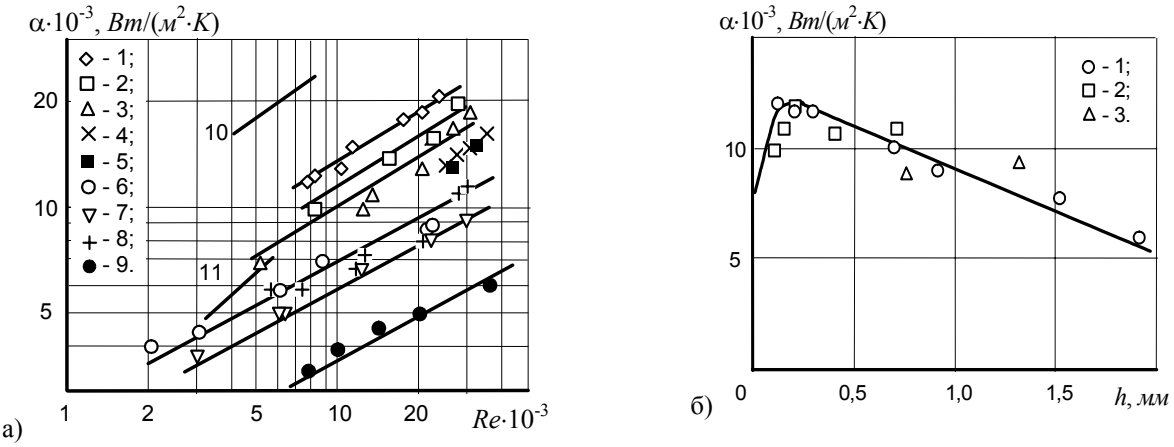


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплоотдачи α от числа Рейнольдса Re жидкости (а) и высоты выступа h винтовой шероховатости (б): а) d = 30 мм; l = 1,9 м; Pr = 4,5; s/h = 10; пленка на наружной поверхности трубы; точки: 1 – h = 0,13 мм; 2 – 0,3; 3 – 0,7; 4 – 0,85; 5 – 1,0; 6 – 1,5; 7 – пленка на внутренней поверхности трубы, d = 51 мм, l = 2,3 м, h = 2,0 мм; 9 – 51, 2,3, 3; 8 – гладкая поверхность стальной трубы, d = 30 мм; линии: 10 – расчет [3]; 11 – [4]; б) экспериментальные точки: d = 30 мм; s/h = 10; Pr = 4÷5; l = 1,9 м; 1 - Re = 12000; 2 – Re = 10300, s = 20 мм [3], 3 – s/h = 12,5 [4]

Список литературы

1. Войнов Н.А., Николаев Н.А. Пленочные трубчатые газо-жидкостные реакторы. Казань, 2008. 272 с.
2. Патент РФ №233224. Пленочный тепломассообменный аппарат / Н.А. Войнов, Д.В. Тароватый, А.Н. Войнов // БИ. 2008. №24.
3. Шейнкман А.Г., Ратников Е.Ф., Щеклейн С.Е. Исследование теплообмена пленки жидкости при турбулентном течении по вертикальной шероховатой поверхности // Нелинейные волновые процессы в двухфазных средах. Новосибирск, 1977. 227 с.
4. Чернобыльский И.И., Мерзликин В.Г., Тананайко Ю.М. Теплообмен при пленочном течении на трубах с навивкой // Тепло- и массоперенос в технологических процессах и аппаратах хим. производств. Минск, 1972. 119 с.

УСАДОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ В БУМАГЕ ПРИ СУШКЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ СЖИМАЮЩЕГО НАПРЯЖЕНИЯ, ОБУСЛОВЛЕННОГО ПОВЕРХНОСТНЫМИ НАТЯЖЕНИЕМ ЖИДКОСТИ

А.В. Чебыкин, В.Л. Глузман, М.А. Агеев

Уральский государственный лесотехнический университет, Сибирский тракт, 37, Екатеринбург, 620100 (Россия) E-mail: ayaa@usfeu.ru, m-ageev@yandex.ru

При производстве бумаги и картона усадочные напряжения играют положительную роль, стягивая при сушке фибриллярные элементы бумажного листа до расстояний, на которых в максимальной степени реализуются все возможные межволоконные связи за счет образования водородных связей между гидроксильными группами макромолекул, находящихся на поверхности фибриллярных надмолекулярных образований. Последующее стеклование фиксирует такую стянутую структуру бумажного листа.

Структура высушенной бумаги определяется величиной усадочных напряжений. Усадочные напряжения F_σ, возникающие в высыхающих гидрофильных системах, являются суммарной величиной ряда напряжений, отнесенных к соответствующей площади поперечного сечения абсолютно сухого вещества твердой фазы, образующей структуру [1]

$$F_\sigma = \left(\sigma L + F_{\sigma 0} - F_S + F_k\right)/S_0 , \qquad (1)$$

где $\sigma L/S_0$ – сжимающее напряжение, обусловленное только поверхностным натяжением σ жидкости на периметре L поперечного сечения испытуемого образца; $F_{\sigma 0}/S_0$ – напряжение капиллярных сил, действующих в плоскости поперечного сечения на линии пересечения всех встречающихся менисков; F_S/S_0 – напряжение упругого сопротивления структуры; F_k/S_0 – напряжение когезионного и адгезионного взаимодействия в точках вторичных контактов, возникающих при сближении элементов структуры в процессе высыхания.

Возникновение и развитие усадочных напряжений в бумаге и картоне, возникающих при сушке, связаны с усадкой бумаги и имеют существенные особенности. Литературные данные по этому вопросу крайне ограничены и противоречивы.

Ренс различает усадку бумаги между волокнами и внутри них. Усадка между волокнами (возрастающая по ходу сушки) вызывается силами поверхностного натяжения воды между отдельными структурными элементами. Если структурные элементы (волокна, фибриллы, микрофибриллы) отличаются мягкостью и гибкостью и легко скользят друг по другу, то поверхностное натяжение приводит к заметному уплотнению листа. Усадка между волокнами проявляется в процессе сушки задолго до появления внутренней усадки, так как в это время испаряется только капиллярная, свободная влага, пропорционально количеству которой изменяется величина усадки [2].

Сушка бумаги на бумагоделательной машине начинается с влажности бумажного полотна 60–65%. Если представить, что волокна располагаются равномерно в площади листа, и рассматривать усадку только в продольном и поперечном направлениях, то можно считать, что размеры пор между волокнами будут пропорциональны размерам волокон.

Величина сжимающего напряжения на единице площади, обусловленная поверхностным натяжением жидкости при постоянной величине поверхностного натяжения, определяется величиной периметра смачивания L.

Силы поверхностного натяжения действуют в межволоконном пространстве, стягивая волокна между собой, в результате чего расстояние между волокнами уменьшается. Бумажное полотно поступает в сушильную часть с сухостью около 40%, что характеризует общую пористость, поскольку пористостью называется доля свободного объема пористого тела. Между пористостью осадка, размером пор или радиусом капилляров, по которым движется жидкость, и размером частиц твердой фазы существует математическая зависимость [3].

В то же время для суспензий, состоящих из частиц различного размера (волокна, фибриллы, частицы наполнителя, клея и т.п.), очень сложно оценить размер частиц и пор, определить периметр смачивания. Следовательно, именно поэтому до сих пор величина этих напряжений не установлена.

Целью данной работы является количественное установление величины усадочных напряжений, возникающих при сушке бумаги от действия сил поверхностного натяжения. Для этого в работе предлагается выразить периметр смачивания L, через удельную поверхность $S_{уд}$ исходя из следующего: умножив числитель и знаменатель отношения L/S_0 уравнения (1) на толщину (высоту) образца δ, получим $L \cdot \delta / S_0 \cdot \delta = S_{смоч.} / V_{обр.} = S_{уд}$, здесь $S_{смоч.}$ – смоченная поверхность образца; $V_{обр.}$ – объем образца.

Известно, что величина внешней поверхности волокон сильно зависит от их диаметра (толщины), что видно из следующих расчетов. Пусть волокна представляют собой прямые с гладкими стенками цилиндрические палочки диаметром $d_в$, длиной $l_в$ и массой $M_в$. Их удельная поверхность равна $S_{уд} = S_{вол} / M_{вол}$, м^2/кг, здесь $S_{вол}$ – поверхность отдельных волокон (м^2), которая равна $\pi d_в l_в + 2\left(\pi d_в^2 / 4\right)$; $M_{вол}$ – масса отдельного волокна (кг), которая равна $\rho_в \pi d_в^2 l_в / 4$, здесь $\rho_в$ – плотность волокна, м^3/кг. Следовательно, $S_{уд} = 4 / \rho_в \pi d_в^2 l_в \left(\pi d_в l_в + \pi d_в^2 / 2\right)$, и ввиду ничтожно малой величины $\pi d_в^2 / 2$ имеем

$$S_{уд} = 4 / \rho_в d_в . \qquad (2)$$

Пользуясь формулой (2), можно наглядно показать, как увеличивается $S_{уд}$ при разделении волокон на их элементы – фибриллы и микрофибриллы.

Как видно из таблицы 1, увеличение внешней удельной поверхности прямо пропорционально уменьшению диаметра волокон. Если на волокнах с диаметром $d_в = 40$ мкм образуется 1,0% фибрилл диаметром 0,4 мкм, то их удельная поверхность удваивается.

Примем размер пор равным размеру волокон. Тогда удельная поверхность, на которой действует поверхностное натяжение, будет равна $S_{уд} = \pi d l / \pi d^2 l / 4$, т.е. на единицу длины поры получаем отношение периметра смачивания к единице поверхности поперечного сечения поры $\pi d 4 / \pi d^2 = 4 / d$.

Величину удельной поверхности отдельного волокна или поры определить чрезвычайно сложно из-за полидисперсности. Однако существует большое количество способов определения удельной поверхности единицы массы или единицы объема пористого волокнистого слоя.

В нашей работе мы использовали разработанный Робертсоном и Мэзоном метод измерения удельной поверхности, основанный на том факте, что проницаемость бумажного слоя определяется его поверхностью. Следовательно, если можно определить проницаемость бумажного слоя, то можно сделать вывод и об его удельной поверхности. Удельную поверхность можно выразить через пористость [4]

$$S_{уд} = 14{,}2\sqrt{m^3 / (1-m)^2 k\mu},$$

где m – пористость; k – коэффициент фильтрации, определяемый на приборе, описанном в [5]; μ – вязкость воды.

Таким образом, смоченный периметр L на единице площади поперечного сечения бумажного полотна численно равен удельной внешней поверхности пористого слоя.

В качестве примера в таблице 2 приведены значения удельной поверхности сульфатной небеленой целлюлозы Новолялинского ЦБК и величины стягивающих (сжимающих) волокна напряжений, обусловленных поверхностным натяжением воды.

Величина площади поперечного сечения абсолютно сухого вещества твердой фазы, образующей структуру бумажного полотна, определяется сухостью бумажного полотна и зависит от его пористости.

Зависимость сжимающего напряжения от поверхностного натяжения на единице поверхности рассчитано по формуле $P = \sigma S_{уд}$.

Таблица 1. Внешняя удельная поверхность волокна

Диаметр волокна и его элементов $d_в \cdot 10^{-6}$, м	50	5	0,1	0,05	0,01
Внешняя удельная поверхность $S_{уд} \cdot 10^3$, м^2/кг	0,053	0,53	26,5	53	265

Таблица 2. Значения удельной поверхности сульфатной небеленой целлюлозы

Степень помола	$S_{уд} \cdot 10^6$, м^2/м^3	$k \cdot 10^{-4}$, м/с	Сжимающее напряжение, МПа
20	1,1	0,730	0,065
40	5,1	0,630	0,300
60	12,0	0,110	0,710
80	16,0	0,085	0,960

Список литературы

1. Рецкер А.М., Остриков М.С. Влияние помола на развитие сил капиллярной контракции, действующих при формировании структуры бумаги // Проблемы физико-химической механической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов. Рига, 1975. С. 257–262.
2. Брехт В. Размол и гигростабильность бумаги // Основные представления о волокнах, применяемых в бумажной промышленности. М., 1962. 236 с.
3. Лейбензон Л.С. Движение жидкостей и газов в пористой среде. М., 1947. 244 с.
4. Агеев А.Я. Теоретические основы и практика формования и обезвоживания бумажного листа из асбестовых волокон: дис. … д-ра технич. наук. Л., 1986. 533 с.
5. Агеев М.А., Синчук А.В., Агеев А.Я. Процессы обезвоживания и формования бумажного листа: учеб. пособие. Екатеринбург, 2000. 215 с.

ВЛИЯНИЕ ПИГМЕНТОВ НА КАЧЕСТВО БУМАГИ И КАРТОНА

М.М. Евсеев[1], А.А. Макаренко

ОАО «Украинский научно-исследовательский институт бумаги», Киев (Украина)

ЗАО «Институт бумаги», Киев (Украина) E-mail: anat@nbi.ua

За последние пять лет (2002–2007 гг.) производство тарного картона, в том числе бумаги для гофрирования, в Украине увеличено с 280 до 565 тыс. т, т.е. вдвое. Прирост производства составляет на уровне 20% в год. При этом основным сырьем для производства тарных видов картонно-бумажной продукции является макулатура. В то же время темпы заготовки макулатуры отстают. За этот период они выросли только на 85% с 416 до 778 тыс. т, т.е. заготовители не успевают за темпами роста производства продукции. Наряду с этим имеются значительные проблемы с качеством макулатуры по марочному составу и содержанию неволокнистых включений, особенно той, что поставляется малыми заготовительными фирмами.

В таких условиях для повышения качества макулатурной массы и продукции из нее предприятия все больше используют упрочняющие добавки, которые в основном представляют собой крахмальные композиции. Но использование органических вспомогательных материалов, кроме увеличения себестоимости, имеет еще одну отрицательную особенность, которая проявляется в росте общей обсемененности микробами и грибами волокнистой суспензии, коммуникаций и оборудования, что способствует микробиологическому загрязнению готовой продукции.

Несомненно, что сегодня повышение прочности бумажного полотна в производстве картонно-бумажной продукции из макулатуры является одной из главных проблем. Как известно, макулатура содержит минеральные наполнители, доля которых колеблется в пределах от 1–2 до 20–30%. Во время вторичной переработки макулатуры ее композиционный состав влияет на технологические процессы и качество продукции. Общеизвестно, что повышение зольности волокнистых систем в производстве бумаги и картона начиная с 2–3% ведет к снижению показателей механической прочности продукции. Поэтому наполнение бумаги и картона, которые вырабатываются из вторичного сырья, практически не используется. Но всегда есть вопросы практической и экономической целесообразности использования минеральных добавок. Соотношение стоимости вторичного сырья с природными пигментами при условии невысокой цены последних дают достаточно оснований для введения их в состав макулатурной массы с целью достижения положительного влияния на основные или специфические показатели продукции. Наполнение пигментами, обладающими высокими адсорбционными свойствами, представляют также интерес как способ, улучшающий выведение из макулатурной массы липких и клейких загрязнений. Последние адсорбируются на пигменте, что приводит к уменьшению липкости включений и улучшению процесса удаления их на сортировочном оборудовании.

Нами предложено новое научное направление по исследованию влияния пигментов при их расходе ниже 1,0% к массе волокна на механическую прочность бумаги. С учетом того, что пигменты не оказывают содействия развитию и повышению микробактериального уровня водной органической среды, это может составлять значительное преимущество перед органическими добавками.

Именно поэтому задача по исследованию положительных сторон влияния неорганических добавок – пигментов – на процессы приготовления макулатурной массы и качественные показатели готовой продукции, как механические, так и специфические, очень актуальна и вызывает большую заинтересованность производственников.

В России, как и в Украине, естественные минеральные пигменты представлены широким спектром по составу, физико-химическим свойствам и цвету, который изменяется от белого (каолины, оксид титана) к разным оттенкам (охра, умбра, силевит, сапонит, цеолит). Неорганические пигменты являются высокодисперсными, нерастворимыми в воде веществами. Некоторые из них используются в бумажной промышленности для придания картонно-бумажной продукции непрозрачности, гладкости, повышению печатных свойств и прочих пока-

зателей. По происхождению пигменты разделяются на естественные и синтетические. По цвету отличают ахроматические (белые, черные, нейтральные, серые) и хроматические (цветные) пигменты. Главными физическими свойствами пигментов является их кристаллическая структура, содержание примесей, удельная масса и дисперсность. Последняя влияет на большинство потребительских свойств пигментов: удельную поверхность, содержание функциональных групп и адсорбционную способность [1, 2]. Высокие адсорбционные свойства естественных пигментов широко используются для очистки воды и жидких пищевых продуктов.

Если рассматривать целлюлозную волокнистую суспензию, в частности из вторичного волокна, как систему органического характера, имеющие реакционноспособные функциональные группы, которые могут взаимодействовать с минеральными пигментами, то необходимо учитывать ее состав и свойства. Очевидно, что содержание во вторичном волокнистом сырье минеральных наполнителей, добавок клея и других химических веществ будет значительно усложнять образование адсорбционных связей всей системы в целом. Основные технологические стадии приготовления волокнистой суспензии способствуют разделению и фибриллированию волокон, что значительно увеличивает их удельную поверхность и объем свободных функциональных групп.

Учитывая этот фактор, для проведения «чистого» эксперимента авторами проведены исследования влияния минеральных пигментов на качественные показатели образцов бумаги, волокнистым сырьем для которых служило целлюлозное волокно. В качестве пигментов были исследованы: каолин, умбра, охра, сапонит и цеолит. Результаты работы показывают, что вид и расход пигмента, степень помола волокна, а также коагулянты влияют на качественные показатели бумаги.

Результаты испытаний образцов, полученных из целлюлозной массы с разными степенями помола целлюлозы (20, 32 и 45 °ШР) и содержащих ряд пигментов, подтверждают теорию адсорбционного взаимодействия пигментов с функциональными группами целлюлозы. Если при степени помола волокна на уровне 20 °ШР (градусов Шоппер–Риглера) повышение прочности образцов незначительно, то при более высокой степени фибриллирования волокна этот эффект явно выражен и достигает 10–30%. Использование коагулянта повышает как степень удержания волокна и наполнителя (показатель зольности), так и показатели механической прочности образцов.

Установление тенденции улучшения показателей прочности образцов бумаги из целлюлозного волокна за счет пигментов при их небольших расходах показывает вероятность разработки новой технологии производства массовых тароупаковочных видов картонно-бумажной продукции, которая вырабатывается из макулатурного волокнистого сырья, с улучшенными механическими показателями. За счет механизма адсорбционного взаимодействия пигментов с компонентами волокна, а также наполнителя, в случае использования макулатуры, будет происходить удержание мелкого волокна и наполнителя, который присутствует во вторичном волокнистом сырье, и, как следствие, снижение содержания взвешенных веществ в оборотной воде, что является решением другой актуальной проблемы в картонно-бумажном производстве.

Результаты исследований пигментов в качестве неорганической добавки в композиции макулатурных видов бумаги показывают их положительное влияние на физико-механические показатели продукции. Определено оптимальное содержание пигментов и разработана технология их использования. Повышение механических показателей бумаги происходит вследствие улучшения структуры и равномерности полотна бумаги, образования дополнительных мостиковых связей между разными компонентами волокнистой системы через частицы пигмента.

Результаты испытаний физико-механических показателей лабораторных образцов бумаги приведены в таблице 1. Анализ данных показывает, что при разных степенях помола макулатурного волокна механическая прочность образцов повышается при малых расходах пигмента от массы волокна. Более значительный эффект получен при использовании коагулянта для закрепления пигмента, однако максимум повышения физико-механических показателей находится при расходе пигмента на том же уровне. При этом зольность образцов бумаги повышается на 1,0–1,5%. Введение пигмента выше 0,5% приводит к снижению показателей качества. В таблице 2 приведены результаты испытания лабораторных образцов бумаги для гофрирования из макулатурного волокна с содержанием пигмента в композиционном составе.

Исследование ряда образцов бумаги, которые содержат оптимальное количество пигментов, по фракционному составу показывает увеличение содержания мелкого волокна (0,2–1,0 мм) в композиции на 2–4 %, т.е. происходит повышение удержания мелкого волокна. Этот факт подтверждается также результатами анализов оборотной воды, которая действительно содержит при этом меньшую долю твердых взвешенных веществ.

Удержание наполнителя и мелкого волокна макулатурной массы за счет адсорбционного взаимодействия компонентов волокнистой системы и улучшение качественных показателей готовой продукции экономически целесообразно в производстве тароупаковочных видов продукции, таких как бумага для гофрирования, тарные и коробочные виды картона, оберточная бумага. Производственные испытания разработанной технологии показали положительные результаты. Повышение показателей качества образцов бумаги составляло от 7 до 40%. Применение такой технологии приводит к уменьшению негативного влияния на окружающую среду за счет снижения загрязненности сбрасываемой оборотной воды и является новым научным направлением относительно использования макулатурного сырья.

Таблица 1. Физико-механические показатели лабораторных образцов бумаги

Состав, варианты	Масса бумаги площадью 1 м^2, г	Абсолютное сопротивление продавливанию, кПа	Удельное сопротивление разрыву в машинном направлении, Н/м	Сопротивление плоскостному сжатию гофрированного образца бумаги, (СМТ30), Н	Сопротивление торцевому сжатию гофрированного образца бумаги (ССТ) кН/м	Сопротивление излому, ч.д.п.	Массовая доля золы, %
Степень помола 32 °ШР							
Исходный, макулатура марки МС-5Б	99,4	227	3,8	91,6	0,68	97	4,9
+ 0,1 % пигмента	100,8	228	4,3	94,5	0,79	120	4,9
+ 0,2 % пигмента	98,7	236	4,0	87,3	0,78	107	5,1
+ 0,3 % пигмента	97,8	239	3,9	92,3	0,67	92	5,1
+ 1,0 % пигмента	99,1	224	3,2	94,1	0,70	52	5,7
+ 0,1 % пигмента + 0,25 % коагулянта	97,5	237	4,2	99,3	0,77	222	5,8
+ 0,2 % пигмента + 0,5 % коагулянта	99,2	283	4,7	104,1	0,82	238	6,1
+ 0,3 % пигмента + 1 % коагулянта	100,2	318	4,9	108,2	0,88	241	6,2
+ 1% пигмента + 2 % коагулянта	100,0	249	3,8	101,7	0,70	177	7,7
Степень помола 45 °ШР							
Исходный, МС-5Б	97,1	270	3,8	90,8	0,68	115	–
+ 0,1 % пигмента	99,6	271	4,9	103,0	0,85	158	–
+ 0,2 % пигмента	98,5	286	5,0	108,5	0,84	189	–
+ 0,3 % пигмента	98,6	270	4,4	97,5	0,85	230	–
+ 1,0 % пигмента	99,8	276	4,2	101,9	0,71	198	–
+ 0,1 % пигмента + 0,25 % коагулянта	98,4	284	5,3	112,6	0,81	230	–
0,2 % пигмента + 0,5 % коагулянта	98,9	291	5,4	115,9	0,90	255	–
+ 0,3 % пигмента + 1 % коагулянта	101,9	324	5,7	131,8	1,04	340	–
+ 1% пигмента + 2 % коагулянта	102,3	292	4,9	130,3	1,0	248	–
Степень помола 51 °ШР							
Исходный	101,6	282	3,8	101,1	0,78	171	5,6
+ 0,1 % пигмента	102,9	285	4,4	110,5	0,95	221	5,6
+ 0,2 % пигмента	101,8	284	5,0	120,0	0,90	232	5,8
+ 0,3 % пигмента	103,1	301	4,9	118,5	0,86	322	5,9
+ 1,0 % пигмента	101,8	280	4,9	112,2	0,92	225	6,0
+ 0,1 % пигмента + 0,25 % коагулянта	103,9	335	4,6	123,3	1,02	242	5,8
+ 0,2 % пигмента + 0,5 % коагулянта	102,2	340	5,6	135,5	1,06	407	5,9
+ 0,3 % + пигмента 1 % коагулянта	104,0	346	5,7	135,8	1,10	455	6,4
+ 1 % + пигмента 2 % коагулянта	104,0	298	4,8	125,5	1,02	200	7,4

Таблица 2. Показатели образцов бумаги

Показатель	Значение показателя			
	Варианты			
	Исходный	1	2	3
Масса бумаги площадью 1 м^2, г	138	140	140	143
Толщина, мм	0,27	0,29	0,29	0,28
Удельное сопротивление разрыву в машинном направлении, Н/м	5,6	6,7/6,8	6,9/7,2	5,8/6,0
Абсолютное сопротивление продавливанию, кПа	354	376/388	386/396	374/390
Сопротивление излому, ч.д.п.	641	728/720	658/680	586/620
Поверхностная впитываемость воды, (Кобб$_{30}$), г/м^2	254	269	267	265
Сопротивление плоскостному сжатию гофрированного образца бумаги, (СМТ30), Н	199	219/228	215/220	214/220
Сопротивление торцевому сжатию гофрированного образца бумаги, (ССТ), кН/м	1,49	1,69/1,75	1,65/1,76	1,56/1,62

Список литературы

1. Кречетова С.Г. Материалы для обработки и переработки бумаги и картона. М., 1990. 90 с.
2. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. М., 1974. 646 с.

ФЕРМЕНТАТИВНАЯ ОБРАБОТКА ФРАКЦИЙ МАКУЛАТУРНОЙ МАССЫ

Д.Н. Пошина, А.В. Кондаков, Е.В. Новожилов

Архангельский государственный технический университет, наб. Сев. Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия) E-mail: biotech@agtu.ru

При переработке макулатуры ферменты целлюлазы, ксиланазы, амилазы, эстеразы и липазы применяются в процессах удаления типографской краски и контроля смоляных загрязнений [1]. Перспективным направлением использования целлюлаз является обработка макулатурной массы для повышения ее способности к обезвоживанию. Новым продуктом для улучшения дренажных свойств размолотой массы является целлюлаза Fiber Care D. Этот коммерческий препарат реализует преимущества разработанной компанией Novozymes (Дания) технологии применения монокомпонентных целлюлаз, выражающейся в создании продуктов узконаправленного селективного действия для конкретного технологического процесса [1]. Необходимым условием успешного использования целлюлолитических препаратов является контролирование степени ферментативной деструкции компонентов массы, чтобы исключить существенное растворение углеводов и снижение прочности конечного продукта.

Цель данной работы – определить влияние ферментативной обработки целлюлазой Fiber Care D на потери выхода макулатурной массы.

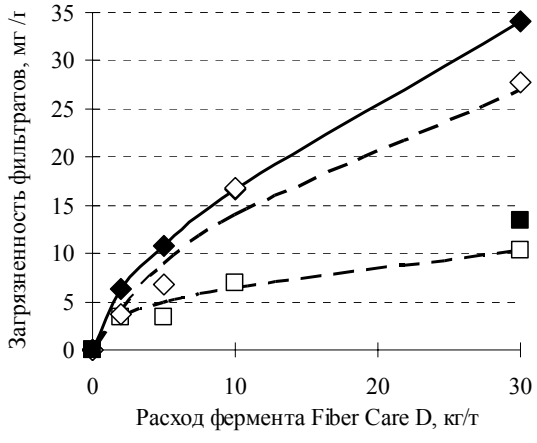
Ферментный препарат Fiber Care D является эндоглюканазой, имеет температурный оптимум 40…60 ºС, оптимум по pH в интервале 6…9. Обработку макулатурной массы проводили при концентрации 3%, температуре 50 ºС в течение 2 ч при pH 7,0. Дозировку фермента варьировали в широком интервале – 2…30 кг/т волокна. После ферментативной обработки макулатурной массы определяли характеристики фильтратов.

В технологии макулатуры широко применяется фракционирование массы по длине волокон [2]. В данной работе использовали длинноволокнистую (ДВФ) и коротковолокнистую (КВФ) фракции, полученные на Сухонском ЦБК из макулатуры марки МС-5Б. Степень помола ДВФ равнялась 20 ^{0}ШР, КВФ – 24 ^{0}ШР, примерное соотношение между ДВФ и КВФ составляет 70 : 30.

Основными волокнистыми полуфабрикатами, применяемыми для изготовления гофрокартона, являются небеленая сульфатная хвойная целлюлоза и лиственная нейтрально-сульфитная полуцеллюлоза. По сравнению с первичными волокнами указанных полуфабрикатов волокна макулатурной массы в процессе многократной переработки претерпевают необратимые изменения. В результате протекания процессов укорочения и ороговения вторичные волокна имеют значительно меньшую длину с преобладанием средне- и коротковолокнистых фракций, слаборазвитую внешнюю и внутреннюю поверхность, ограниченную способность к гидратации и набуханию.

ДВФ и КВФ существенно различаются по составу и свойствам. ДВФ содержит преимущественно длинные и грубые хвойные сульфат-целлюлозные волокна, имеет более низкую степень помола, труднее размалывается. В КВФ представлены в основном короткие лиственные волокна НСПЦ, в состав этой фракции входят также сульфат-целлюлозные волокна, сильно укороченные в процессе предыдущих циклов переработки. КВФ при меньшей водоотдаче имеет повышенную способность к гидратации и набуханию. Ранее было показано [2], что эти фракции для достижения оптимальных бумагообразующих свойств требуют различных режимов размола.

Известно [3, 4], что целлюлазные препараты оказывают гидролитическое действие в первую очередь на самые мелкие и водоемкие компоненты волокнистой суспензии, присутствие которых обусловливает пониженную водоотдачу размолотой макулатурной массы. Учитывая особенности состава ДВФ и КВФ, можно было ожидать, что результаты ферментативной обработки этих фракций целлюлазой будут существенно различаться. Однако действие препарата Fiber Care D на обе фракции было примерно одинаковым (рис.).



Загрязненность фильтратов после ферментативной обработки фракций макулатурной массы

Как видно из рисунка, загрязненность фильтратов из ДВФ и КВФ после обработки препаратом Fiber Care D незначительна. Потери углеводов, определенные по концентрации общих РВ после инверсии, даже при максимальной дозировке фермента (30 кг/т) составляли всего 13….15 мг/г волокна. При этом часть перешедших в раствор углеводов, вероятно, представлена продуктами деструкции крахмала, содержание которого в макулатуре марки МС-5Б может достигать 5…8% [5]. Загрязненность фильтратов по показателю ХПК примерно в 2,5 раза выше – 28…34 мг/г волокна, что указывает на заметное растворение в процессе ферментативной обработки веществ неуглеводного характера.

Минимальная степень удаления углеводов свидетельствует о высокой устойчивости вторичных волокон небеленой сульфатной целлюлозы и полуцеллюлозы к ферментативной деструкции при селективном действии монокомпонентной целлюлазы Fiber Care D. Расход продукта, рекомендуемого компанией для условий производства, значительно ниже, чем в данном исследовании, и составляет 100…250 г/т волокна. При таком низком расходе продукт селективно, без повреждения самих волокон, разрушает только так называемые анионные загрязнения, которые затрудняют удаление воды на сетке бумагоделательной машины. По данным компании Novozymes, препарат обеспечивает улучшение обезвоживаемости размолотой макулатурной массы на 4…8 °ШР без потери выхода и прочностных свойств волокон.

Список литературы

1. Петерсен Х. Применение ферментов в технологии переработки макулатуры // Современные научные основы и инновационные технологии бумажно-картонных материалов с использованием вторичного волокна из макулатуры: научные труды межд. научно-техн. конференции. Караваево, 2006. С. 31–34.
2. Дулькин Д.А., Блинова Л.А., Блинушова О.И. Влияние степени помола фракций вторичного волокна на прочностные свойства картона // Химия растительного сырья. 2007. №1. С. 85–89.
3. Jackson L., Heitmann J., Joyce T. Enzymatic modification of secondary fiber // Tappi J. 1993. V. 76. №3. P. 147–154.
4. Mansfield S., Wong K., Ed de Jong, Saddler J. Modification of Douglas-fir mechanical and kratf pulps by enzyme treatments // Tappi J. 1996. V. 79. №8. P. 125–132.
5. Лапин В.В., Смоляков А.И., Кудрина Н.Д. Проблема прочностных свойств бумаги для гофрирования и картона для плоских слоев из 70–100% макулатуры: роль помола // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2002. №9–10. С. 32–34.

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА МАССЫ ИЗ МАКУЛАТУРЫ НА ОСНОВЕ РАЗМОЛА И ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

О.И. Блинушова[1], Д.А. Дулькин[2], И.Н. Ковернинский[2]

[1]ООО «Сухонский ЦБК», ул. Советская, д. 129, Сокол, Вологодская обл., 162135 (Россия) E-mail: com-paper@yandex.ru

[2]ООО «УК Объединенные бумажные фабрики» (Россия) E-mail: dmdulkin@yandex.ru, kovern@list.ru

Формование структуры листа из бумажной массы, представляющей собой водную коллоидно-химическую систему из волокна и химических веществ разного функционального назначения, лежит в основе технологии бумаги и картона. Свойства ингредиентов массы и их интегрированное выражение в массе, в соответствии с динамикой постадийного формования структуры листа – на сетке машины, в прессовой и сушильной части, были и остаются главными объектами исследований, определяющих эффективность производства и качество продукции.

Из ряда основных факторов процесса формования особая значимость принадлежит волокну и его свойствам, так как именно из него построена структура бумаги или картона. В производстве тест-лайнера и флютинга – конструкционных элементов для гофротары, источником волокна является макулатура ряда марок по ГОСТ 10700–97. И, следовательно, характерные особенности волокнистой массы и волокна из макулатуры стали определяющими факторами технологии, а среди них, первостепенное влияние принадлежит, практически не прогнозируемой полидисперсности массы по волокну. Этот фактор отличается постоянством для поступающих на переработку партий макулатуры и той особенностью, что распределение волокна по длине от партии к партии макулатуры смещается в сторону уменьшения.

Поэтому в данной исследовательской работе, с учетом уже накопленных знаний и практического опыта раздельного использования фракций волокна различной длины в технологии переработки макулатуры, была поставлена задача – установить возможности приращения потенциала бумагообразующих свойств композиций бумажной массы из макулатуры путем фракционирования при новых вариантах ее подготовки к фракционированию.

Методика эксперимента. В экспериментах использовалась макулатура МС-5Б. Лабораторными и промышленными исследованиями было обосновано ее разделение на 4 сорта: 1; 1 и 2; 2 и 3 (Стандарт предприятия СТП 10578065.11-2004). Для исследований была выбрана композиция из указанных сортов, в процентах: 1 – 10;

1 и 2 – 40; 2 – 10; 3 – 40, из которой на лабораторном оборудовании готовилась волокнистая масса. На фракционаторе древесной массы (ФДМ) она разделялась на фракции массы: ДВФ, СВФ, КВФ, фракция массы (мельштофф), уходящая с подсеточной водой (1 ступень фракционирования). Затем ДВФ с 1 ступени размалывалась раздельно до 25 °ШР и фракционировалась (2 ступень фракционирования), и до 35 °ШР и фракционировалась (3 ступень фракционирования). Полученные фракции использовались в исследованиях.

Обсуждение результатов. Для решения задачи были обоснованы новые варианты подготовки бумажной массы из макулатуры, включающие фракционирование и размол в соответствии с приведенной выше методикой. Качество массы из композиции макулатуры, указанной в методике эксперимента (исходная масса), было следующим: pH – 6,4; степень помола – 24 °ШР; длина волокна, дцг/мм – 75,3/1,66; содержание минеральных веществ – 2,8%; водоотдача – 20,1 с.

Экспериментальные данные исследования показателей для композиции исходной массы, фракций массы по ступеням с размолом до 25 и 35 °ШР приведены в таблице 1.

Анализ данных таблицы позволяет проследить ряд важных закономерностей.

1. Основные характеристики исходной массы (перед 1 ступенью фракционирования). Длина волокна и водоотдача близки по значению массе перед 2 ступенью фракционирования для обеих степеней помола – 25 и 35 °ШР, соответственно, длина волокна, мм: 1,66; 1,60; 1,60; водоотдача, с: 20,1; 22,0; 23,6. Таким образом, можно говорить об одинаковых бумагообразующих свойствах рассмотренных вариантов массы. Следовательно, размол длинноволокнистой массы (ДВФ после 1 ступени фракционирования) с 25 до 35 °ШР резко снижает качество массы. С 2,38 до 1,60 мм уменьшается средневзвешенная длина волокна, с 3,6 с. до 23,6 с. – увеличивается водоотдача и, наконец, значительно возрастают дополнительные потери волокна (провал). После ступени 1 – 25,2%, а после ступени 2 (35 °ШР) – теряется еще 11,5% волокна. Следует отметить очень низкую средневзвешенную длину теряемого волокна – 0,09 мм. Общие потери составляют 36,7%.

Установленная закономерность, во-первых, подтверждает хорошо известное отрицательное явление излишней рубки волокна в процессе размола, а, во-вторых, указывает на нецелесообразность размола ДВФ волокна после ступени 1 сверх 25 °ШР, если не гарантирован преимущественно фибриллирующий размол.

2. Фракционирование исходной массы (ступень 1) и ДВМ, размолотой до 25 и до 35 °ШР (ступень 2), дает примерно одинаковый результат – по показателям качества ДВФ, СВФ и КВФ примерно идентичны. При этом, массовая доля ДВФ последовательно возрастает с 61,1 до 74,0 и далее до 78,5%. Характерной особенностью ДВФ остается низкая степень помола 10–13 °ШР и относительно быстрая обезвоживаемость – водоотдача от 3,6 до 9,5 с.

3. СВФ и КВФ по длине волокна и водоотдаче во всех вариантах значительно уступают ДВФ массы. При этом их доли также малы в сравнении с ДВФ – СВФ около 9%, а КВФ – от 1,4 до 4,8%. Эти данные явились основанием объединить СВФ и КВФ в одну композицию, отнеся ее к КВФ.

4. Потери мелкого волокна, средневзвешенная длина которого 0,09 мм, как указывалось в п.1, составляют 36,7%. Это волокно является потенциальным ресурсом повышения эффективности использования макулатуры при условии повышения степени его удержания.

5. Составление композиций массы из ДВФ и КВФ позволяет значительно лучше использовать потенциал волокна из макулатуры. Сравнительные данные по качеству представлены в таблице 2.

Таблица 1. Экспериментальные данные исследования показателей для композиции исходной массы, фракций массы по ступеням с размолом до 25 и 35 °ШР

Исходная масса и ее фракции	Исходная масса, 1 ступень фракционирования			Размол ДВФ до 25 °ШР, 2 ступень фракционирования			Размол ДВФ до 35 °ШР, 3 ступень фракционирования		
	Масса фракции, %	Степень помола, °ШР	Длина волокна, мм	Масса фракции, %	Степень помола, °ШР	Длина волокна, мм	Масса фракции, %	Степень помола, °ШР	Длина волокна, мм
Исходная масса	-	24,0	1,66	–	25,0	1,60	–	35,0	1,66
ДВФ,%	61,1	13,0	2,38	74,0	10,0	2,22	78,5	11,0	2,11
СВФ,%	8,9	16,5	0,95	8,2	18,0	1,07	8,6	17,0	1,02
КВФ,%	4,8	23,0	0,58	1,7	24,0	0,67	1,4	24,0	0,50
Потери с водой (провал), %	25,2	–	0,09	16,1	–	0,09	11,5	–	0,09
Концентрация воды, мг/л	38,2	–	–	44,9	–	–	50,6	–	–
Содержание минеральных веществ, %	16,3	–	–	12,2	–	–	12,5	–	–

Таблица 2. Сравнительные данные основных показателей новых композиций массы из ДВФ и КВФ и исходной массы

Основные показатели	Исходная масса	60%ДВФ + 40% КВФ, при 35 °ШР	60%ДВФ + 40% КВФ, при 25 °ШР
Степень помола, оШР	24	14	14
Средневзвешенная длина волокна, мм	1,66	1,96	2,01
Водоотдача, с	20,1	8,5	5,1

Если сравнить новые композиции с исходной массой, то они по основным показателям ее значительно превосходят.

Общий вывод. Подготовка бумажной массы, основанная на результатах исследований, изложенных в данном докладе, позволяет увеличить степень использования волокна из макулатуры при высоком качестве тест-лайнера и флютинга.

БУМАЖНАЯ МАССА ДЛЯ ТЕСТ-ЛАЙНЕРА

И.Н. Ковернинский, Д.А. Дулькин, О.И. Блинушова

[1]ООО «УК Объединенные бумажные фабрики» (Россия) E-mail: dmdulkin@yandex.ru, kovern@list.ru

[2]ООО «Сухонский ЦБК», ул. Советская, д. 129, Сокол, Вологодская обл., 162135 (Россия) E-mail: com-paper@yandex.ru

В данной исследовательской работе была поставлена задача – установить лучшее качество бумажной массы на основе сочетания в ней фракций короткого и длинного волокна, катионного клея и катионного крахмала.

Методика эксперимента. Композиции массы готовились из фракций короткого волокна (КВФ) и фракций длинного волокна (ДВФ), смешением в пропорции 20 : 80 и 40 : 60%, при степени помола 25 и 35 °ШР. Основные показатели массы для соотношения КВФ:ДВФ 40 : 60% представлены в таблице 1.

В таблице 2 приведены варианты композиций массы и показатели, по которым оценивалось их качество.

Нулевой вариант – это композиция массы из ДВФ и КВФ, в которой фракции, имеющие электроотрицательные свойства волокна, взаимодействуют без участия катионных компонентов – крахмала и клея.

Вариант 1 – это, по существу, композиция бумажной массы, принятая в производстве тест-лайнера. Композиция составляется из ДВФ и КВФ массы, затем прибавляется катионный крахмал в машинный бассейн, и катионный клей подается в массу непосредственно перед выходом ее на сетку машины. Данный вариант используется для сравнения.

Остальные 2, 3, 4 и 5-й варианты являются новыми и выбраны для изучения взаимодействия фракций волокна различной длины с катионным клеем и крахмалом, для установления наилучших параметров композиций бумажной массы.

Таблица 1. Сравнительные данные основных показателей новых композиций массы из ДВФ и КВФ и исходной массы

Основные показатели	Исходная масса	60%ДВФ + 40% КВФ, при 35 °ШР	60%ДВФ + 40% КВФ, при 25 °ШР
Степень помола, °ШР	24	14	14
Длина волокна, мм	1,66	1,96	2,01
Водоотдача, с	20,1	8,5	5,1

Таблица 2. Варианты композиций массы из КВФ, ДВФ, катионного клея и крахмала и изучаемые показатели, pH композиций массы 6,7–7,1

№ п/п	Композиция и порядок ее составления	Изучаемые показатели
0	ДВФ +КВФ, без крахмала и клея	1. ζ- потенциал;
1	ДВФ +КВФ + крахмал + клей	2. катионная потребность;
2	(ДВФ+крахмал + клей) +КВФ	3. мутность;
3	ДВФ+(КВФ+крахмал +клей)	4. концентрация крахмала
4	(ДВФ+клей)+(КВФ+крахмал)	в подсеточной воде
5	(ДВФ+крахмал)+(КВФ+клей)	

Обсуждение результатов. Результаты экспериментов, содержащиеся в таблице 3 подтверждают активное взаимодействие электроотрицательных композиций массы с катионным крахмалом и клеем. Во всех вариантах исследованных композиций произошло изменение начальных характеристик и установлены закономерности, которые расширяют теоретические представления о протекающих процессах и на научной основе позволяют прогнозировать бумагообразующие свойства композиций бумажной массы, а, следовательно, и качество тест-лайнера и флютинга.

Из закономерностей, наблюдаемых в таблице 3 можно видеть следующее:

а) катионный крахмал и клей в результате электростатического взаимодействия с анионным волокном закрепляются на его поверхности, придавая ему, положительный заряд вблизи изоэлектрической зоны, тем самим, повышая удержание крахмала, клея и улучшая обезвоживание массы в мокрой части машины;

б) размол массы, раскрывая дополнительные гидроксильные группы на поверхности волокна, не сообщает им ионогенность, а, следовательно, не растет ζ- потенциал и требуются меньшие количества катионных химических средств для достижения положительных факторов, изложенных в п. а).

в) полученные при фракционировании композиции массы из КВФ и ДВФ (0 вариант) имеют начальную катионную потребность, оцениваемую как благоприятную для эффективного взаимодействия электроотрицательной массы с катионным крахмалом и клеем;

г) наиболее полно крахмал и клей реагируют с волокнистой массой при раздельном взаимодействии КВФ и ДВФ индивидуально с каждым компонентом, следовательно, при таком порядке проведения процессов использование химических средств и волокна наиболее эффективно;

д) закономерности влияния клея и крахмала на ионный баланс бумажной массы позволяют обосновать порядок подачи этих химических средств в массу, их необходимое количество и спрогнозировать возможную компенсацию анионных зарядов иными, более дешевыми средствами;

е) полученные при фракционировании композиции массы из КВФ и ДВФ (0 вариант) имеют низкую мутность, которая увеличивается преимущественно при взаимодействии композиций с катионным крахмалом и клеем;

ж) наблюдаемые закономерности изменения мутности однозначно указывают на то, что раздельная обработка КВФ м ДВФ катионными веществами значительно эффективнее обычной добавки их в композицию массы из КВФ и ДВФ;

з) полученным при фракционировании композициям массы из КВФ и ДВФ (0 вариант) свойственна определенная концентрация крахмала в воде, которая увеличивается преимущественно при взаимодействии композиций с катионным крахмалом и клеем;

к) по значениям прироста концентрации крахмала в воде можно прогнозировать полноту его взаимодействия с волокном и потери при формовании бумаги или картона;

л) закономерности изменения концентрации крахмала в подсеточной воде позволяют выделить варианты композиций, которым можно отдать предпочтение по этому показателю – это 2 (для 25 °ШР и соотношения фракций 40 : 60) и 5 (для 35 °ШР и соотношения фракций 20 : 80).

Главные выводы из результатов исследований следующие:

1. Бумажная масса, подготовленная из КВФ и ДВФ волокна с применением раздельной обработки фракций катионным крахмалом и клеем, обладает лучшими параметрами свойств для производства тест-лайнера или флютинга.

2. Наилучшие характеристики имеет бумажная масса, подготовленная по следующим вариантам: (ДВФ+клей)+(КВФ+крахмал), при степени помола 25 и 35 °ШР, и соотношении фракций, %, 20/80; (ДВФ+крахмал)+(КВФ+клей), при степени помола 35 °ШР, и соотношении фракций, %, 20/80; (ДВФ+крахмал + клей) +КВФ, при степени помола 25 °ШР, и соотношении фракций, %, 40/60; ДВФ+(КВФ+крахмал +клей), при степени помола 35 °ШР, и соотношении фракций, %, 40/60.

Таблица 3. Экспериментальные данные изменения показателей при взаимодействии композиций массы с катионным крахмалом и клеем

Варианты	Соотношение КВФ/ДВФ, %, 20/80								Соотношение КВФ/ДВФ, %, 40/60							
	25 °ШР				35 °ШР				25 °ШР				35 °ШР			
	ζ, мВ	Катионая потр., мг-экв./л	Мутность, FNU	$C_{кр}$, мг/л	ζ, мВ	Катионая потр., мг-экв./л	Мутность, FNU	$C_{кр}$, мг/л	ζ, мВ	Катионая потр., мг-экв./л	Мутность, FNU	$C_{кр}$, мг/л	ζ, мВ	Катионая потр., мг-экв./л	Мутность, FNU	$C_{кр}$, мг/л
0	–14	–330	0,008	4,7	–12,5	–300	0,009	5,0	–15,6	–208	0,007	5,2	–15,1	–160	0,031	9,2
1	3,9	–46	0,02	12,2	2,5	–132	0,011	12,7	4,3	–89	0,013	9,1	3,9	–141	0,015	14,3
2	4,7	–37	0,023	14,1	2,4	–114	0,011	22,9	3,8	–72	0,001	7,7	3,6	–130	0,011	15,3
3	4,7	–46	0,014	14,5	2,6	–54	0,012	17,4	4,9	–140	0,018	9,2	3,5	–114	0,009	11,3
4	5,0	–26	0,009	14,8	2,1	–87	0,003	16,5	4,9	–88	0,014	13,6	3,6	–83	0,012	12,2
5	4,9	–28	0,016	16,2	1,8	–108	0,003	6,5	4,1	–63	0,015	14,6	3,3	–103	0,013	14,7

ВЛИЯНИЕ ВОЛОКНА ИЗ МАКУЛАТУРЫ МАРКИ 11 «В» НА КАЧЕСТВО ТЕСТ-ЛАЙНЕРА

Г.В. Свердлик[1], В.К.Дубовый[2]

ООО «Экологические технологии», Балахна, Нижегородской обл. (Россия)
E-mail: gregory@ecopapers.ru

Санкт-Петербургский государственный технический университет растительных полимеров, Санкт-Петербург (Россия) E-mail: dubovy2004@mail.ru

Картон для плоских слоев гофрированного картона (картон-лайнер) используется для производства гофрированного картона. В современной технологии для его производства применяют ряд волокнистых полуфабрикатов: целлюлозу сульфатную небеленую хвойную (крафт-целлюлозу) и лиственную; полуцеллюлозу лиственную, термомеханическую массу и макулатуру, преимущественно группы «Б», марки МС-5Б и МС-6Б [1].

Для расширения сырьевой базы производства тест-лайнера практический интерес представляет макулатура группы «В», марки 11В [2]. Целью работы было производство из волокна этой макулатуры картона для плоских слоев гофрированного картона (ГОСТ 7420-89) [3] и исследование его качества. В рассматриваемой опытной выработке использовались ламинированные отходы «Лам Бум Из» (ламинированные бумажные изделия), представляющие собой мелкие обрезки с краев ламинированной бумаги от производства изделий белого и серого цвета. Соотношение волокна и пленки в макулатуре было близким к 70/30%.

Процесс роспуска картона и отделения волокна от пленки осуществлялся на разработанной и созданной в ООО «Экологические технологии» промышленной установке. Технология предусматривает двухступенчатый роспуск макулатуры последовательно в гидроразбивателях при высокой (14–15%) и низкой (3–5%) концентрациях массы, отмывка остаточного волокна от пленки в барабанном промывателе с дальнейшим прессованием и упаковкой полиэтиленовой пленки. Примененное в установке оборудование, имеющее «ноу-хау», позволило достичь высокой степени отделения волокна от пленки (98–99%) и сохранить его высокое качество.

Дальнейшая подготовка волокнистой массы и производство картона осуществлялись по технологии, принятой для производства тест-лайнера из макулатуры марки МС-5Б. Производилась продукция массой 85, 125 и 150 г 1 м^2.

Данные исследований стандартных физико-механических показателей опытной бумаги и картона представлены в таблице.

Как видно из таблицы, была произведена опытная продукция массой 1 м^2 85, 121, 122, 127 и 166 г., что, согласно ГОСТ 7377-85 и ГОСТ 7420-89, соответствует: бумаге для гофрирования марки Б-2 (80±5 г) и маркам Б-0, Б-1, Б-2 и Б-3 (125±6 г); картону для плоских слоев гофрированного картона марки КВС, К-0 и К-1 (125±6 г и 150±9 г). Обращает внимание уровень вариации массы 1 м^2 по ширине тамбура опытной бумаги и картона. Наблюдаемая вариация соответствует высокой равномерности картона, что должно положительно отразиться на физико-механических показателях картона.

Абсолютное сопротивление продавливанию нормируется для бумаги и картона. Уровень показателя для опытного образца массой (80±5 г) равен 270 кПа, соответствующий марке бумаги Б-0 массой 112 г. Этот же показатель для образцов (125±6 г) – 410–450 кПа, а также соответствует бумаге Б-0, но уже массой 175 г. Если сравнить данный уровень показателя для образцов (125±6 г) с нормами для картона, то опытные образцы соответствуют маркам К-3 и К-2. Сопоставление полученных данных со значением сопротивления продавливанию для тест-лайнера из макулатуры марки МС-Б, сорт 1 и 2, по ТУ 5441-002-5472946-2007 [8], в котором картон К-1, массой 1 м^2 125 г и 150 г должен иметь соответственно 280 и 330 кПа, наглядно показывает значительное превышение сопротивления продавливанию опытных образцов картона.

Физико-механические и оптические характеристики тест-лайнера из вторичного волокна макулатуры МС-11В

№ тамбура	Масса 1 м^2	Толщина, мм	Влажность, %	Абсолютное сопротивление- продавливанию, кПа (кГс/см^2)	Разрывная длина, продольное направление, м	Удельное сопротивление разрыву в машинном напр., кН/м	Разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении, Н (кгс)	Сопротивление плоскостному сжатию гофрированного обр., (СМТ$_{30}$), Н	Сопротивление торцевому сжатию гофрированного обр. (ССТ), кН/м	Поверхостная впитываемость воды, Кобб$_{60}$, г/м^2	Белизна, %
2	127	0,170	8,2	450 (4,5)	–	–	102 (10,2)	–	–	24	69
3	122	0,185	6,8	450 (4,5)	8700	10,2	97 (9,7)	216	1,37	160	69
4	166	0,240	9,7	500 (5,0)	–	–	126 (12,6)	–	–	–	69,5
5	121	0,180	7,3	410 (4,1)	7600	9,1	82 (8,2)	221	1,29	27	68,5
6	85	0,130	6,2	270 (2,7)	5390	7,8	–	163	1,02	61	70,0
Серийный картон из макулатуры МС–5Б, массой 140 г/м^2											
СК	140	–	6,0	310 (3,1)	–	–	–	–	–	35	–

Разрушающее усилие при сжатии кольца нормируется для картона. Уровень этого показателя для опытных картонов (125±6 г и 150±9 г) соответственно равен 102 и 126 Н, который не достигает нормы ни для одной марки по ГОСТ 7420-89. Но по ТУ 5441-002-5472946-2007 его значения достигают норм для марки К-1.

Показатели сопротивление плоскостному сжатию и торцевому сжатию гофрированного образца нормируются только для бумаги. Уровень сопротивления плоскостному сжатию для опытных образцов (80±5 г) и (125±6 г) соответственно равен 154 и 221 Н. Они отвечают нормам марки Б-2, для обеих масс 1 $м^2$.

Сопротивление торцевому сжатию опытных образцов – 1,02 ((80±5 г), 1,29 (125±6 г) и 1,37 (125±6 г) кПа. В ГОСТ 7377-85 на бумагу указанным нормам соответствует марка Б-0 массой (125±6 г).

Удельное сопротивление разрыву в машинном направлении 7,8 (80±5 г) и 9,1 (125±6 г) кН/м также нормируется для бумаги. В ГОСТ 7377-85 на бумагу этим нормам соответствует бумага марки Б-0, массой (112±6) и (140±8).

Показатель «разрывная длина», не входящий в нормируемые показатели бумаги для гофрирования и картона для плоских слоев гофрированного картона, отличается высокими значениями для всех опытных образцов, от 5390 до 8700 м. Такая разрывная длина близка к нижнему пределу первичной хвойной небеленой сульфитной целлюлозы 5500–8000 м.

Резюмируя обсуждение результатов эксперимента, можно определенно говорить о возможности получения из вторичного волокна отходов «тетра-пак» тест-лайнера высоких марок, предусмотренных ГОСТ 7420-89.

Выводы

1. Волокно из макулатуры марки 11В увеличивает физико-механические показатели тест-лайнера и флютинга.

2. Волокно из макулатуры марки 11В рекомендуется использовать как самостоятельно, так и в композиции с другими волокнистыми полуфабрикатами для повышения качества тест-лайнера и улучшения экономических показателей производства.

Список литературы

1. Дулькин Д.А., Спиридонов В.А., Комаров В.И. Современное состояние и перспективы использования вторичного волокна из макулатуры в мировой и отечественной индустрии бумаги. Архангельск, 2007. 1118 с.
2. ГОСТ 10700–1997. Макулатура бумажная и картонная. Технические условия. Взамен ГОСТ 10700–1989; введен 2001–01–01.
3. ГОСТ 7420-89. Картон для плоских слоев гофрированного картона. Технические условия. М., 1990.

МАГНИЙ-БИСУЛЬФИТНАЯ ВАРКА ВОЛОКНИСТОГО ПОЛУФАБРИКАТА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЛАЙНЕРА И ФЛЮТИНГА ИЗ ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД ДРЕВЕСИНЫ

А.В. Синчук[1],Т.А. Бондарева[2], М.Г Мутовина[2], Б.А. Фадеев[2]

[1]ООО «УК Объединенные бумажные фабрики» (Россия)

[2]Центральный научно-исследовательский институт бумаги, ул. Ленина, 15/1, пос. Правдинский, Пушкинский район, Московская обл. 141260 (Россия)

Лиственные породы древесины находят в последние годы все большее применение в целлюлозно-бумажной промышленности. Практическое значение имеют осина и береза. В сульфитцеллюлозном производстве в настоящее время используется только осина, хотя запасы березы в России в 4 раза больше.

Береза примерно в полтора раза плотнее осины. Ввиду того, что скорость и результаты варки зависят от диффузии, плотные породы варить труднее. Количество варочной жидкости, впитываемое плотной древесиной, значительно меньше. Так, для осины с плотностью 350 кг/$м^3$ оно составляет 2,85 $м^3$, а для березы с плотностью 500 кг/$м^3$ всего 1,85 $м^3$. Для компенсации такого явления необходимо увеличить концентрацию варочных реагентов, а стадию пропитки проводить более эффективно. Высокая концентрация варочных реагентов вызывает усиление процессов «разложения» варочного раствора. Регулировать это возможно изменением температуры в определенных пределах. Изменяется также давление, которое при модифицированной бисульфитной варке устанавливается в соответствии с температурой. Усложняют процесс переработки березы наличие в ней большого количества (3–5%) экстрактивных веществ и их качественный состав. Больше половины из них состоит из насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, вызывающих наибольшие смоляные затруднения.

Не в пользу березы и сравнение формы волокон. Существует большая разница между так называемыми трубчатыми и ленточными волокнами. «Трубчатые» волокна имеют по отношению к диаметру очень толстую стенку, а «ленточные» – небольшое отношение между толщиной стенки и общим диаметром волокна. Тонкостенные волокна в процессе делигнификации и сушки образуют ленточную форму. Такие волокна являются эластич-

ными и образуют плотный лист с прочными межволоконными связями. Трубчатые волокна березы после варки и сушки восстанавливают свою «трубчатую» форму. Эти волокна являются жесткими и образуют пухлую бумагу с высокой непрозрачностью. Но при этом необходимо отметить, что березовые волокна имеют большую прочность по разрывной длине и хорошие потенциальные возможности для изготовления прочной бумаги.

Требует особого подхода и процесс подготовки березы к переработке на целлюлозу. Береза трудно окаривается. Расход энергии на окорку березовой древесины значительно выше, чем на окорку осины: береза – 1,85 кВт·ч/м^3; осина – 0,83. Кроме того, расход энергии на рубку березы составляет 2,8–2,9 квт·ч/пл.м^3, а на рубку осиновой древесины – 1,9 квт·ч/пл.м^3 при влажности 45–53%.

- береза имеет более высокий объемный вес (около 500 кг/м^3), поэтому расход древесины на тонну целлюлозы будет на 30–50% меньше осиновой;
- березовые древостои в меньшей степени поражены дереворазрушающими грибами, а ее переработка гораздо эффективнее;
- березовые волокна длиннее, а толщина стенок относительно невелика, что обеспечивает легкую делигнификацию, продукт при этом имеет высокие показатели механической прочности.

Древесину березы возможно успешно перерабатывать как бисульфитным, так и нейтрально-сульфитным способами и получать полуфабрикаты с различными свойствами.

Для сульфитных предприятий переработка лиственной древесины весьма актуальна:

- из березовой бисульфитной целлюлозы можно вырабатывать практически все виды бумаги и картона;
- на сульфитных предприятиях гораздо острее стоит вопрос расширения сырьевой базы;
- переработка лиственной древесины значительно улучшает технико-экономические показатели предприятия за счет повышения выхода целлюлозы из древесины, снижения расхода химикатов и энергии (экономия по себестоимости может достигать 15–16%);
- бисульфитная целлюлоза легко размалывается, имеет высокую непрозрачность и впитывающую способность.

Несмотря на перечисленные особенности, поиск рациональных способов производства ЦВВ и полуцеллюлозы из древесины березы остается весьма актуальным.

Одним из направлений такой работы является модификация бисульфитного способа варки. При этом на основе сравнительных исследований необходимо установить, перерабатывать ли древесину березы отдельно или в смеси с другими породами (осиной или хвойными породами) и в каком соотношении. Это зависит от конкретных условий работы предприятия и назначения целлюлозы.

Авторами был выполнены опытные магний-бисульфитные варки следующего композиционного состава: 100% березы, 100% осины, 70% березы или 70% осины и 30% ели. Образцы древесины в виде шайб были отобраны на лесной бирже ООО «Сухонский ЦБК». Перед пропиткой варочный раствор нагревали до 80 °С и поднимали давление в автоклаве до 0,7 МПа с помощью азота и выдерживали в течение 20 мин. После сброса давления шел процесс пропитки щепы. Было выполнено две серии варок продолжительность пропитки 1 ч, скорость подъема температуры 12 °С за 10 мин и пропитка в течение 2,5 ч и подъем температуры – 5 °С за 10 мин. Затем стоянка на конечной температуре. После варок полуцеллюлозу размалывали на мельнице «Вальдрона» и промывали. Данные по варкам в таблице.

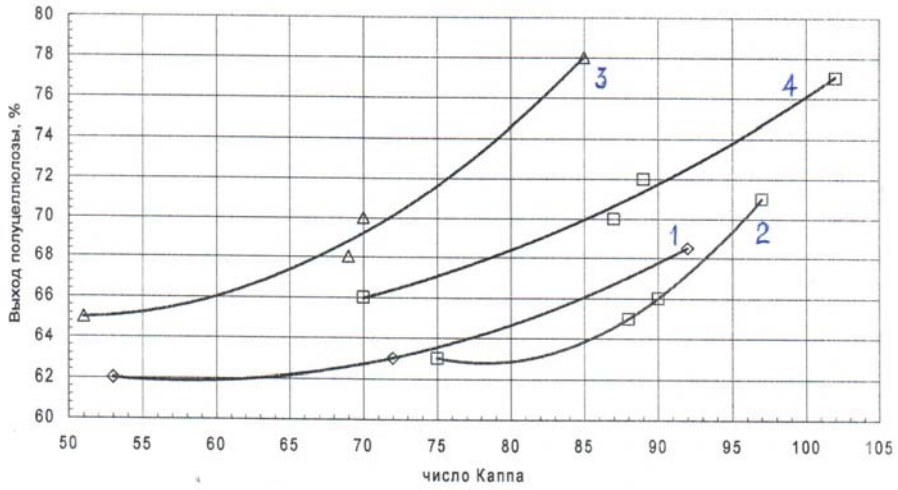
Получена полуцеллюлоза с широким диапазоном по жесткости – от 50 до 102 единиц числа Каппа. Наиболее высокий выход при одинаковой жесткости имеет осиновая полуцеллюлоза, а наименьший – полуцеллюлоза из смеси березы и ели (рис.). Древесина березы делигнифицируется значительно медленнее осины, для достижения одинаковой степени провара продолжительность варки березы увеличивается на 20 мин.

Смолистые вещества при модифицированной бисульфитной варке удаляются достаточно интенсивно, и полуцеллюлоза имеет невысокое содержание смол и жиров. В березовой полуцеллюлозе в среднем их даже несколько меньше (0,64%), чем в осиновой – 0,79%.

Как видно из таблицы, все волокнистые полуфабрикаты имеют высокие показатели прочности независимо от породного состава сырья, однако наиболее предпочтительны образцы, полученные при пропитке в течение 1 ч.

Данные по результатам варок березовой и осиновой древесины для получения волокнистых полуфабрикатов

Показатели полуцеллюлозы	100%бер.	100%бер	100%ос	100 ос.	70бер, 30ель	70бер, 30ель	70ос, 30ель	70ос. 30ель
Пропитка (ч–мин),	1–00	2–30	1–00	2–30	1–00	2–30	1–00	2–30
Варка на конечной температуре	1–40	1–30	1–20	1–10	2–10	1–30	1–50	1–10
Выход, %	64,9	64,1	70,2	68,4	63,5	65,7	66,4	69,5
Число Каппа	72,2	72,7	69,8	69,5	74,5	88,6	70,6	88,0
Содержание смол и жиров, %	0,54	0,43	0,65	0,85	0,54	0,75	0,65	0,87
- разрывная длина, м	11 400	11 200	10 700	11 900	11 500	11 500	11 600	11 300
- сопротивление излому, ч.д.п.	1 300	980	850	1 020	1 400	940	1 440	750
-сопротивление продавливанию, КПа	530	500	480	522	592	514	576	505



Зависимость выхода полуцеллюлозы из лиственных пород древесины при магний-бисульфитных варках от степени делигнификации (число Каппа): 100% березы; 2 – береза с елью; 3 – 100% осины; 4 – осина с елью

Выводы и рекомендации

1. Модифицированным магний-бисульфитным способом варки возможно получать высококачественные полуфабрикаты для флютинга и лайнера из древесины березы, осины и смеси этих пород с елью.

2. Рекомендуемые параметры процесса варки: температура закачиваемого варочного раствора – 80 °С, далее гидронадавливание в течение 20 мин при давлении 0,5–0,7 МПа, затем сброс давления до 0,2–0,25 МПа. Пропитка щепы должна проводиться на подъеме температуры с 80 °С скоростью 9 °С за 10 мин, оптимальное время пропитки 1,0 ч. Рекомендуемая продолжительность варки при максимальной температуре, ч-мин: березы – 1–20, осины – 1–00, смеси березы с елью (70 : 30) – 1–40, 3.4, смеси осины с елью (70 : 30) – 1–20.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДЫ МАКУЛАТУРОЙ ИЗ ГОФРОТАРЫ

А.В. Кондаков, Е.В. Новожилов

Архангельский государственный технический университет, наб. Сев. Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия) E-mail: biotech@agtu.ru

При производстве картона свойства готовой продукции во многом определяются взаимодействием двух компонентов бумажной массы – волокна и воды [1]. Взаимодействие вторичного волокна с водой начинается на стадии разволокнения макулатуры и далее продолжается по всей технологической схеме вплоть до завершения процесса изготовления бумаги и картона. Скорость проникновения воды в структуру бумажного листа и связанное с этим процессом набухание вторичных волокон в значительной степени определяют энергетические затраты на разволокнение и на последующие стадии подготовки макулатурной массы. Набухание способствует повышению гибкости и пластичности волокон, что вызывает улучшение формования и увеличение показателей механической прочности картонно-бумажной продукции. Комплекс процессов, сопровождающих взаимодействие вторичных волокон с водой, является весьма сложным, механизм этого процесса не совсем ясен до настоящего времени.

В России в основном повторно перерабатывается макулатура из гофротары. Особенностью этого вида макулатуры является высокое содержание отработанного крахмального связующего [3–5]. Роль крахмала в смачивании и набухании вторичных волокон изучена недостаточно. В работах Лапина с соавторами [3–5] показано, что процесс набухания отработанного крахмала происходит постепенно, с этим процессом прямо связано завышение степени помола массы по сравнению со степенью помола самого волокна.

Целью настоящей работы являлось изучение процесса взаимодействия листов гофрокартона с водой.

В исследовании использовали образцы макулатуры (марка МС-5Б, картон 125 г/м^2) влажностью 8%. Листы картона размерами 4 х 10 см (2,38…2,44 г абс. сухого волокна) выдерживали в сосудах с водой, через определенные промежутки времени производили измерения массы набухшей бумаги. Подобная методика [2] была предложена для определения величины набухания вторичных волокон. Однако, на наш взгляд, по данной методике определяется главным образом водопоглощение картона, которое зависит от вида макулатуры, массы бумажного листа, композиции по волокну, которое, несомненно, сопровождается набуханием вторичных волокон. Чтобы ускорить впитывание жидкости, в отличие от ранее использованной методики [2], процесс выдерживания листов в воде проводили при температуре 40 °С.

Взаимодействие листов гофрокартона с водой начинается на стадии разволокнения макулатуры. Для интенсификации этого процесса предложены различные химикаты [5, 6]. В исследовании в качестве добавок ис-

пользовали применяемые в промышленности реагенты: NaOH (2% от волокна), смачиватель SAS 95 (300 г/т волокна), а также фермент α-амилазу Aquazyme 120L компании Novozymes (Дания) с расходом 5 кг/т волокна. В контрольном опыте использовали только воду.

Листы картона в отсутствии механического воздействия сохраняли свою структуру, но впитывали значительное количество воды. Для оценки характеристик процесса водопоглощения использовали расчетные формулы из работы [2]. Определяли степень водопоглощения, под которой понимается количество воды, поглощенное 1 г сухого вещества. Водопоглощение волокна (*V, г/г*) (г воды на 1г абс. сухого волокна) можно представить уравнением [2]:

$$V = V_\infty - \frac{1}{K} \cdot \frac{dV}{dt}, \qquad (1)$$

где K – постоянная для данного вида макулатуры с данным видом химиката ($ч^{-1}$); V_∞ – предельное количество поглощенной воды (г воды/г абс. сухого волокна); dV/dt – скорость водопоглощения (г/ч).

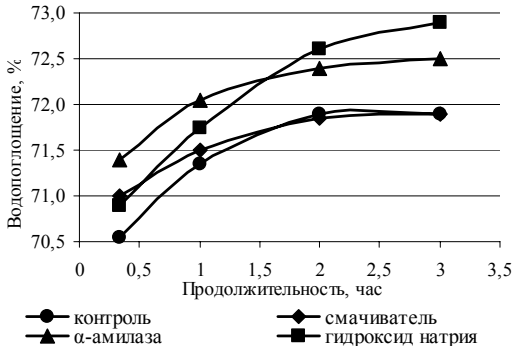
Эффективность действия смачивателя проявляется в начале процесса, особенно в течение первых 30 минут, когда водопоглощение и набухание макулатуры ускоряются (рис. 1).

Однако через 1,5…2 ч содержание влаги в листе картона и в контроле, и в опыте с добавлением смачивателя становится равными.

Предельные степени водопоглощения картона в водной среде в присутствии различных добавок

Образцы картона	Добавка	Предельная степень водопоглощения V_∞, %
Картон (контроль)	–	72,0
Картон + добавка	Смачиватель	71,9
Картон + добавка	α-амилаза	72,5
Картон + добавка	Гидроксид натрия	72,9

Абсолютное расхождение результатов ± 0,1%



Водопоглощение образцов макулатуры во времени

Поглощение макулатурой воды в присутствии амилазы проходит наиболее интенсивно. Это можно объяснить сравнительно быстрым набуханием старого крахмального связующего, находящегося на поверхности вторичных волокон. В результате предельная степень водопоглощения пробы картона в присутствии амилазы значительно выше, чем в контрольной пробе и пробе с добавкой смачивателя.

Графическим методом в координатах *dV/dt и V* по методике [2] определяли предельную степень водопоглощения картона в присутствии различных добавок.

В щелочной среде при добавке гидроксида натрия процесс поглощения воды проходит быстрее, чем в контроле, но медленнее, чем в присутствии амилазы. При достаточно большой продолжительности выдерживания щелочь оказывает максимальное воздействие на волокно. Обработка щелочью способствует созданию осмотического давления внутри стенки волокна, карбоксильные группы ионизируются, и это способствует набуханию волокна [2]. Предельная степень водопоглощения и набухания макулатуры в присутствии гидроксида натрия выше, чем у других образцов (табл.).

Таким образом, подтверждено ускоряющее действие добавки смачивателя SAS 95 на проникновение воды в структуру бумажного листа, что интенсифицирует процесс разволокнения макулатуры. При действии амилазы и щелочи происходит значительное набухание и частичное растворение отработанного крахмального связующего. Требуются дальнейшие исследования для оценки влияния этих процессов на бумагоообразующие свойства вторичных волокон.

Список литературы

1. Комаров В.И., Яблочкин Н.И., Дулькин Д.А., Ковернинский И.Н. Формирование свойств тест-лайнера в процессе производства. Архангельск, 2005. 162 с.
2. Агеев М.А., Глузман В.Л. Кинетика набухания волокон макулатуры // Химия растительного сырья. 2007. №1. С. 95–98.
3. Лапин В.В., Лапин В.В., Смоляков А.И., Кудрина Н.Д. Проблема прочностных свойств бумаги для гофрирования и картона для плоских слоев из 70–100% макулатуры: роль помола // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2002. №9-10. С. 32–34.
4. Лапин В.В., Родионова Н.А., Загустин Н.А. и др. Применение ферментного препарата целлокандин из *Geotrichum candidum* 3С 106 для роспуска макулатуры и обезвоживания суспензии целюлозы // Прикладная биохимия и микробиология. 2002. №4. С. 452–454.
5. Дулькин Д.А., Спиридонов В.А., Комаров В.И. Современное состояние и перспективы использования вторичного волокна из макулатуры в мировой и отечественной индустрии бумаги. Архангельск, 2007. 1118 с.
6. Дулькин Д.А. Научное обоснование выбора рациональной системы разволокнения макулатуры // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2006. Пилотный научн. выпуск. С. 18–23.

ЧАСТЬ III. ЭКОЛОГИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ В ЛЕСОСИБИРСКОМ ЛЕСОПРОМЫШЛЕННОМ КОМПЛЕКСЕ

С.О. Медведев

Лесосибирский филиал Сибирского государственного технологического университета, ул. Победы, 29, Лесосибирск, Красноярский край, 662543 (Россия) E-mail: medvedev_serega@mail.ru

Анализ развития промышленности, масштабов и степени использования сырья, а также динамики образования и накопления отходов и их влияния на природную среду, указывают на необходимость нового ресурсосберегающего, экологически и экономически обоснованного подхода и организации промышленного производства – мало- и безотходного производства. Актуальным направлением такого развития выступает комплексная переработка древесной биомассы, вовлечение всего объема образующихся отходов в производственный цикл.

Материально-технической базой данного исследования выступает Лесосибирский лесоперерабатывающий комплекс Красноярского края. В качестве товарной продукции здесь вырабатывают пиломатериалы и древесные изделия, оставляя в качестве потерь до 50% древесины, которые представлены преимущественно мягкими и кусковыми отходами. Первые из них, в силу сложившихся технологических условий находят крайне низкое потребление. Вторые используются для производства плитных материалов и различного рода изделий.

Основная задача на пути снижения количества неутилизируемых отходов в Лесосибирском лесоперерабатывающем комплексе – разработка схемы комплексного использования древесных ресурсов. Для оценки оптимальности предполагаемых к реализации технологических решений принимаются четыре группы факторов: производственно-технические, экологические, социальные и экономические. Интегральные критерии на основе таких групп показателей позволяют выявить наиболее целесообразную и обоснованную схему использования древесных отходов. В частности, производится анализ возможности внедрения научно-технических разработок, оборудования и технологических схем, экономической эффективности производств, экологических требований и показателей, социальной значимости проектов.

Первоочередной задачей на пути определения оптимальной схемы использования древесных отходов является выстраивание и проработка технологической схемы переработки сырья. В данном случае – мягких отходов. Их переработка эффективна в гидролизном производстве с получением ряда дорогостоящих товарных продуктов. В качестве побочного продукта производства существует возможность получения углекислоты. Ее эффективным потреблением выступает получение CO_2-экстрактов из хвойной древесной зелени, составляющей значительный объем отходов в Лесосибирском комплексе. Вместе с ними в качестве товарных продуктов существует возможность выделять эфирное масло и хвойную воду. Отработанный после экстракции твердый остаток служит основой для компоста, обесхвоенные ветви и сучья – топливом или дополнительным сырьем для гидролизного производства. Образующийся в качестве отхода на гидролизном заводе лигнин успешно утилизируется по трем направлениям: как топливо сжигается с улавливанием сернистого газа, перерабатывается в биогазовом производстве с получением газа и удобрений и по истечении ряда лет используется как удобрение. Таким образом, выстраивается общая схема переработки неиспользуемого древесного сырья.

Согласно предлагаемым технологическим решениям предусматривается создание новых производственных мощностей, что требует значительных капитальных вложений. Тем не менее выпуск востребованной товарной продукции с высокой добавленной стоимостью позволяет окупиться производству в течение 5–10 лет. Наиболее низкорентабельным, затратным периодом является первоначальный, в течение которого предусматривается возведение производственных мощностей и вывод продукции на рынок.

Достоинством нового производства выступает направленность на снижение экологического воздействия деревоперерабатывающих предприятий Лесосибирского комплекса. Использование отходов действующих предприятий снижает (при идеальном варианте сводит к нулю) образование, размещение и захоронение мягких древесных отходов и древесной зелени. Основными негативными воздействиями новых производственных мощностей выступают выбросы в атмосферу и сбросы загрязненной использованной воды. Данные факторы могут быть нейтрализованы с использованием современных технологий, сводя к минимуму воздействие на окружающие природу и население.

Создание новых рабочих мест, задействованных в обслуживании оборудования на предприятиях в городе и экстракционных установок на лесной территории, улучшит социальное положение населения: сократится безработица, увеличится средняя заработная плата, возрастет социальная защищенность и т.д.

Успешная реализация комплекса мероприятий по использованию древесных отходов позволяет улучшить экономическую, экологическую и социальную обстановку в регионе, стимулировать развитие промышленности в целом и использующей мало- и безотходные технологии в частности.

ДЕСТРУКЦИЯ БИОМАССЫ МИКРООРГАНИЗМОВ В ПРОЦЕССЕ ПРЕССОВАНИЯ С ПРИСАДОЧНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

К.С. Болотова, Д.Г. Чухчин, Е.В. Новожилов

Архангельский государственный технический университет, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия) E-mail: biotech@agtu.ru

Переработка осадков сточных вод (ОСВ) предприятий включает их обезвоживание. Широкое распространение получили механические методы, из которых прессование отличается устойчивым режимом работы оборудования и высокой эффективностью обезвоживания. Однако в настоящее время ни один из механических методов не позволяет добиться в условиях производства снижения влажности обезвоженных осадков, т.е. кека ниже 70%.

Повышение давления при прессовании кека вызывает его растекание. Это связано с наличием трудно-фильтруемой биомассы активного ила, содержание которой в осадках может составлять более 50%. Улучшение обезвоживания может быть обеспечено за счет изменения структуры осадков путем введения присадочных материалов, например, золы, диатомита и других добавок [1, 2].

Нами было установлено положительное влияние добавки целлюлозосодержащих материалов на прессование кека. Для предприятий целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) перспективным материалом являются отходы окорки древесины, основной компонент которых – кора.

Цель данной работы – изучение деструкции биомассы в процессе ее прессования с корой.

Учитывая непостоянный видовой состав активного ила и в связи с этим значительные колебания в его компонентном и химическом составе, в исследовании в качестве образца микробной биомассы использовали товарные хлебопекарные прессованные дрожжи ОАО «Комбинат пищевых продуктов» влажностью 73,4%. В составе дрожжей на 100 г продукта содержится (г): белков – 12,5; углеводов – 8,3; жиров – 0,4; клетчатки – 1,9.

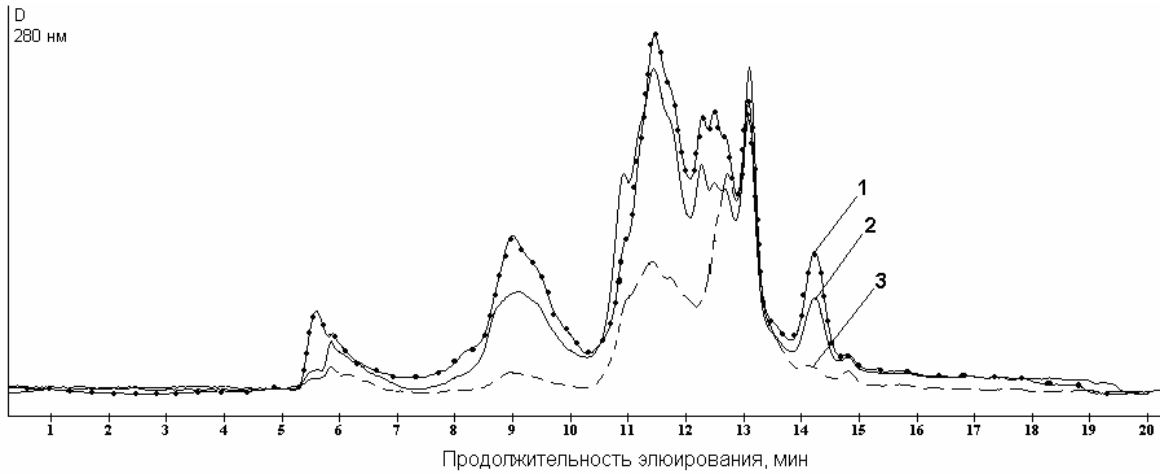
Известно, что микробные клетки имеют высокую механическую прочность клеточных стенок, в том числе к действию давления. При давлении 140 МПа около трети от общего числа клеток дрожжей сохраняют жизнеспособное состояние, а давление более 280 МПа приводит к их полной гибели [3, 4]. Разрушение оболочки клеток должно привести к выходу в экстракт внутриклеточных веществ, которые можно количественно определить хроматографическим методом.

Для эксперимента готовили три пробы: смесь дрожжей с корой в соотношении 40 : 60 по сухим веществам; проба дрожжей, растертых с кварцевым песком. В качестве контрольного опыта использовали дрожжи без добавок. Пробы помещали между листками фильтровальной бумаги. Прессование проводили в течение 10 с при давлении 140 МПа на лабораторном прессе марки ПГР-400. Из отжатых проб готовили образцы для анализа путем водной экстракции при 20 °С и последующим отделением взвешенных веществ центрифугированием.

Анализ полученных экстрактов проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Аппаратурное обеспечение: хроматограф «Стайер», колонка «Phenomenex» BioSep-Sec-3000, калиброванная по глобулярным белкам с известными молекулярными массами (эффективность 30000 теоретических тарелок). Колонка заполнена силикагелем, поверхность которого покрыта С18, размер пор носителя – 29 нм. Элюент – 0,1 М, фосфатный буфер pH 6,86 с добавкой 0,05% NaN_3. Скорость элюирования 1 мл/мин, температура 30 °С, детектор – УФ 280 нм.

Хроматограммы, полученные для исследуемых препаратов (см рис.), имеют пики при времени выхода 5,6 и 6,5 мин, которые для данного метода являются пределом определения высокомолекулярных соединений. К таким соединениям относятся молекулы ДНК и РНК, агрегаты белков [5].

Основному количеству белковых веществ соответствует пик на хроматограммах при 9 мин (см рис.). В экстракте образца после прессования с корой содержание белков в 12 раз превышает экстракт контрольной пробы (определено на основании соотношения высот пиков белковых веществ), тогда как количество белка в экстракте образца после дезинтеграции с кварцевым песком в 8 раз больше, чем в контрольной пробе.



Хроматограммы экстрактов. 1 – экстракт из дрожжей после прессования с корой; 2 – экстракт из дрожжей после дезинтеграции с кварцевым песком; 3 – экстракт из дрожжей (контрольный образец)

Прессование дрожжевой массы без добавки привело к ее растеканию и выдавливанию за пределы площади прессования. Наличие пика белковых веществ (хроматограмма 3 на рисунке) в этом случае может быть связано или с их присутствием в исходной дрожжевой пробе или с выделением клеткой экзоферментов в процессе экстракции в водной среде.

Значительное количество соединений с низкой молекулярной массой, находящееся во всех экстрактах на практически одинаковом уровне (пик при 13 мин), связано со свободным перемещением таких веществ сквозь клеточные мембраны вне зависимости от структурной целостности клетки [6].

Известно [4], что прочность стенки бактериальной клетки на 1…2 порядка меньше, чем дрожжевой, а бактерии составляют существенную часть микроорганизмов активного ила. Полученные результаты позволили предположить, что прессование кека с корой может сопровождаться разрушением биомассы бактерий, а, следовательно, уносом внутриклеточного вещества с фильтратом. Оценку потерь вещества в результате обезвоживания проводили по выходу сухих веществ образца после прессования. Для этого прессовали смесь коры и кека в соотношении 70 : 30 по сухим веществам при давлении 12,7МПа на прессе марки ИМЧ-30. Экспериментальные данные до и после прессования образца представлены в таблице.

Выход проб после прессования смеси кека с корой

Проба	Масса пробы, г	Влажность пробы, %	Количество а.с.в. смеси, г	Выход а.с.в. после обработки, %
Начальная смесь	15,00	60,0	6,00	–
Смесь после прессования	10,70	44,3	5,96	99,3

Добавка коры при обезвоживании кека способствует удержанию биомассы в зоне прессования и повышает эффективность водоотдачи. Выход пробы после прессования равнялся 99,3% (табл.), соответственно, потери сухих веществ с фильтратом составили всего 0,7%.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что даже при наличии деструкции клеточной биомассы кека прессование его смесей с корой не приводит к существенному загрязнению фильтратов. Клетки микроорганизмов, как и продукты их деструкции, в процессе прессования удерживаются фильтрующей слоем матрицы, образованной частицами коры. Это обусловлено капиллярно-пористой структурой коры, проявляющей по отношению к отжимаемой влаге и растворенным в ней веществам впитывающие и сорбционные свойства.

Список литературы

1. Туровский, И.С. Обработка осадков сточных вод. М., 1982. 223 с.
2. Евилевич А.З., Евилевич М.А. Утилизация осадков сточных вод. Л., 1988. 248 с.
3. Новаковская С.С. Справочник технолога дрожжевого производства. М., 1973. 287 с.
4. Шапхаев Э.Г., Цыренов В.Ж., Чебунина Е.И. Основы биотехнологии. Дезинтеграция микробных клеток. Улан-Удэ, 2005.
5. Филиппович Ю.Б. Основы биохимии. М., 1999. 512 с.
6. Шлегель Г. Общая биотехнология. М., 1987. 567 с.

ДИНАМИКА МОНОМЕРНЫХ ФЕНОЛЬНЫХ ФОРМ В ДОМИНИРУЮЩИХ ВИДАХ РАСТИТЕЛЬНОГО ОПАДА В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Н.А. Артемкина, Т.Т. Горбачева

Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского НЦ РАН, ул. Ферсмана, 14[а], Апатиты, Мурманская обл., 184209 (Россия) E-mail: artemkina@inep.ksc.ru, gorbacheva@inep.ksc.ru

Органические вещества индивидуальной природы играют активную роль в процессах почвообразования как источники энергии и соединения, способствующие перемещению по профилю многих минеральных компонентов. Одним из факторов, влияющих на скорость и характер гумификации, является количество растительных остатков и его химический состав. Бóльшая часть фенольных соединений наиболее быстро реагирует на изменение внешних условий, многие из них легко усваиваются и разлагаются микроорганизмами и с этих позиций являются активными участниками процесса гумусообразования. Фенольные компоненты опада, вымываемые водой в почву, принимают участие в регуляции роста растений. При этом их действие может быть и стимулирующим и ингибирующим [4]. Пути трансформации мономерных фенольных форм представляют особый интерес в исследовании функционирования бореальных экосистем, характеризующихся накоплением фенолов, как в ассимилирующих органах растений, так и аккумуляцией в горизонте подстилки.

Объектами исследования послужили хвоя ели (*Picea obovata* Ledeb) и листья березы (*Betula pubescens* Ehrh.). Эти виды входят в состав основных лесообразующих пород Кольского полуострова. Работы проводились на стационарных мониторинговых площадках, соответствующих разным стадиям техногенной сукцессии еловых биогеоценозов: фон, дефолиирующие леса (ДЛ), техногенное редколесье (ТР). Исследования были проведены в рамках трехлетнего полевого эксперимента с использованием пакетного метода. В пакеты из фильтроткани с размерами ячеек 1×1мм закладывали различные виды опада (хвои ели, листьев березы). Пробы растительного материала (по 10 г каждая) помещали межкроновые пространства в трех повторностях. Ежегодно в октябре отбирались пробы на анализ потери массы, гигроскопической влажности и содержания основных компонентов. Осуществляли определение содержания индивидуальных низкомолекулярных фенолов методом ВЭЖХ [2]. Перечень идентифицированных нами соединений ограничивался наличием индивидуальных соединений для градуировки при использовании метода жидкостной хроматографии.

Среди мономерных форм в опаде хвои нами были идентифицированы ванилиновая, резорциловая, феруловая, *п*-гидроксибензойная, вератровая кислоты, а также *п*-гидроксиацетофенон и 3,4-дигидроксиацетофенон (табл. 1). Помимо перечисленных соединений в еловых биоценозах часто обнаруживают п-кумаровую, кофейную, протокатеховую кислоты [5]. В опаде березы, в отличие от хвои ели, идентифицированы также галловая, сиреневая и кофейная кислоты (табл.1). Это связано с тем, что среди фенольных соединений лиственных пород увеличивается доля фенолов сирингильной структуры [1].

На основании проведенных исследований по разложению опада установлено, что протекает интенсивное вымывание фенолов из растительного сырья в почву. В течение первого года происходит почти 5–10-кратное снижение содержания отдельных веществ в опаде. Особенно резко изменение концентрации наблюдается для доминирующих соединений ели (производные ацетофенона) и березы (галловая кислота), происходит уменьшение в 40 и более раз (табл. 1, рис. 1–3). Такие результаты свидетельствуют об активном ферментативном гидролизе под действием грибной микрофлоры (это особенно правомерно в отношении лигнина), этерификации, гидролиза (например: перевод гликозидированных форм фенольных соединений в свободные), полимеризации, минерализации, гумификации, формировании мобильных форм в виде комплексов с тяжелыми металлами.

Таблица 1. Динамика содержания растительных фенолов

Стадия техногенной сукцессии	Содержание фенольных соединений, мг/кг										
	галловая кислота	ванилиновая кислота	феруловая кислота	п-гидрокси-ацетофенон	3,4-дигидрокси-ацетофенон	резорциловая кислота	п-гидрокси-бензойная кислота	вератровая кислота	кофейная кислота	сиреневая кислота	сумма фенолокислот (∑)
Picea obovata Ledeb											
ТР	–	285	1302	3879	2257	19116	62	–	–	–	26901
ДЛ	–	126	623	664	455	2224	29	–	–	–	4121
фон	–	86	36	5367	368	–	41	36	–	–	5934
Betula pubescens Ehrh.											
ТР	135	–	–	–	–	728	–	49	35	31	978
ДЛ	689	–	–	–	–	914	–	52	128	38	1821
фон	–	–	–	–	–	93	–	28	27	35	183

Примечание: Прочерк означает ниже предела обнаружения.

Ранее была выявлена прямая зависимость между скоростью разложения и химическим составом опада. Быстрее разлагается опад березы, медленнее – хвоя ели. В первую очередь разлагаются водорастворимые вещества, затем – клетчатка и лигнин.

Доминирующим компонентом опада ели и березы является β-резорциловая кислота (табл. 1). В течение трехлетнего эксперимента наблюдалась относительная стабилизация содержания данной кислоты в растительном опаде (рис. 1). Это соединение относится к группе дигидроксибензойных кислот с гидроксилами, находящимися в *орто*-положении по отношению к карбоксильной группе. Такого рода кислоты характеризуются относительно высокими константами диссоциации, которая обусловливает стабилизацию фенолят-ионов и активную миграцию в низлежащие горизонты, либо необратимую сорбцию на минеральной фазе в горизонте подстилки [3]. В нашем случае оба этих процесса, вероятно, имеют место. Следует отметить, что наибольшие концентрации резорциловой кислоты характерны для стадии техногенного редколесья, как в хвое ели (~650 мг/кг), так и в листьях березы (~1050–1350 мг/кг). Следует подчеркнуть, что в опаде березы содержание этой кислоты выше в 1,5–2 раза (рис. 1).

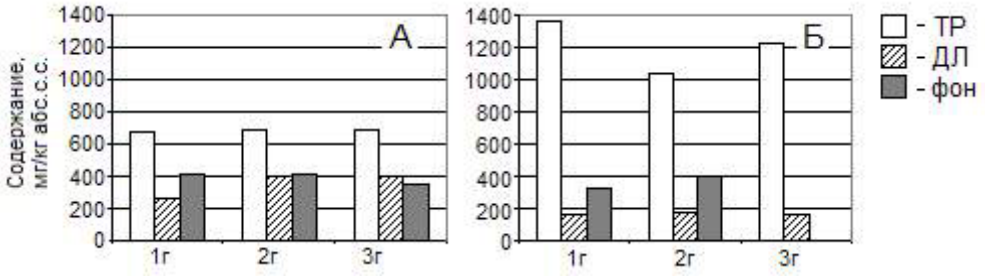


Рис. 1. Динамика содержания ß-резорциловой кислоты в хвое ели (А) и листьях березы (Б), произрастающих на разных стадиях техногенной сукцессии

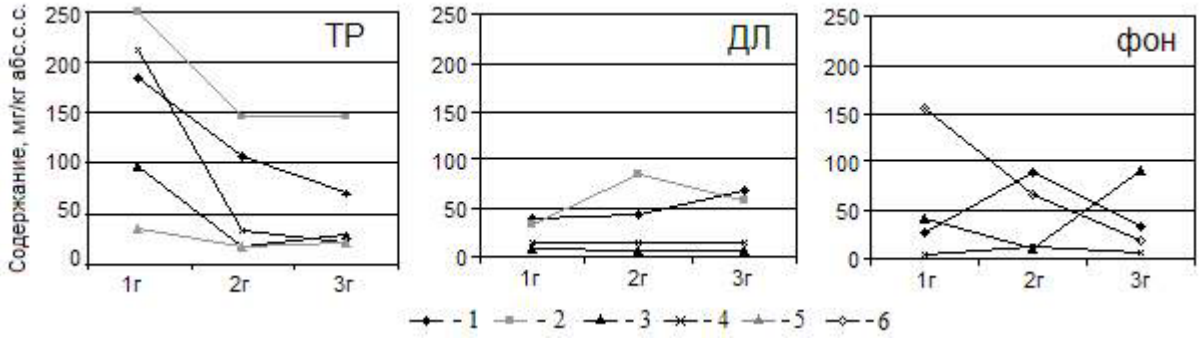


Рис. 2. Динамика содержания некоторых фенолов хвои ели, произрастающей на разных стадиях техногенной сукцессии. ТР – техногенное редколесье, ДЛ – дефолиирующие леса, фон; 1 – ванилиновая кислота, 2 – феруловая кислота, 3 – *n*-гироксиацетофенон, 4 – 3,4-дигидроксиацетофенон, 5 – кофейная кислота, 6 – вератровая кислота

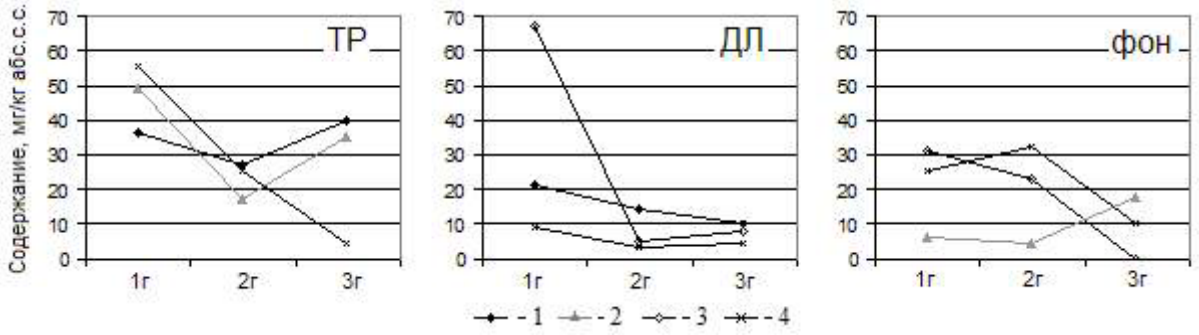


Рис. 3. Динамика содержания некоторых фенолокислот листьев березы, произрастающей на разных стадиях техногенной сукцессии. ТР – техногенное редколесье: ДЛ – дефолиирующие леса, фон; 1 – галловая кислота, 2 – кофейная кислота, 3 – вератровая кислота, 4 – сиреневая кислота

Содержание остальных фенолокислот и производных ацетофенона значительно меньше, их показатели для опада хвои составляют < 250мг/кг, а для опада березы < 70 мг/кг (рис. 2, 3).

Максимальные концентрации кислот и производных ацетофенона так же, как и в случае с резорциловой кислотой, характерны для стадии техногенного редколесья. А. Милтнер и В.Чех [6] объясняют такое повышение уменьшением микробиологической активности, ингибированием деградации лигнина в присутствии больших количеств оксидов железа и алюминия.

Существенные колебания содержания простых фенолов свидетельствуют о том, что монофенолы являются промежуточными продуктами деструкции более сложных компонентов. При разложении растительного опада идет наложение двух основных процессов: выщелачивания и микробиологической деструкции самих мономерных форм фенолов и процесса деструкции лигнина, танинов и др. (мономерных формы фенолов могут образовываться не только при деструкции высокомолекулярных структур, но и в процессе трансформации низкомолекулярных соединений). Если в первом случае происходит снижение концентрации фенолов, то во втором – ее повышение.

На основании результатов исследования можно отметить, что изменение структуры фенольных веществ в растительном опаде происходит в результате разнонаправленных процессов, из которых одни приводят к разрушению молекулы с последующей минерализацией, другие – к усложнению ее в результате разнообразных реакций (этерификации, поликонденсации и др.).

Список литературы

1. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб., 1999. 627 с.
2. Артемкина Н.А., Горбачева Т.Т. Поступление мономерных фенольных форм в почву из растительного опада и подстилки в ельниках зеленомошных // Лесоведение. 2006. №3. С. 50–56.
3. Елин Е.С. Фенольные соединения в биосфере. Новосибирск, 2001. 392 с.
4. Blaschke H. Leaching of water-soluble organic substances from coniferous needle litter // Soil Biol. and Biochem. 1979. V. 11. №6. P. 581–584.
5. Suominen K., Kitunen V., Smolander A. Characteristic of dissolved organic matter and phenolic compounds in forest under silver birch (*Betula pendula*), Norway spruce (*Picea abies*) and Scots pine (*Pinus sylvestris*) // European J. Soil Sci. 2003. V. 54. №2. P. 287–293.
6. Miltner A., Zech W. Beech leaf litter lignin degradation and transformation as influenced by mineral phases // Org. Geochem. 1998. V. 28. №7–8. P. 457–463.

ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭФИРНОГО МАСЛА ЛАВАНДЫ ДЛЯ ПОДАВЛЕНИЯ ВОЗБУДИТЕЛЯ ГНИЛИ САХАРНОЙ СВЕКЛЫ *RHIZOCTONIA SOLANI KUHN*

К.Т. Танова[1], И.И. Учкунов[1], В.В. Будаева[2]

[1]Институт земледелия, бул. Симеон Велики, 3, Шумен, 9700 (Болгария) E-mail: k_tanova@abv.bg

[2]Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 639322 (Россия) E-mail: budaeva@ipcet.ru

Мелколистная лаванда *Lavandula vera L.*, одно из самых распространенных эфирно-масличных растений, выращиваемых в Болгарии [1]. Отжим эфирных масел из свежей растительной массы (соцветий лаванды) проводят методом водной и паровой дистилляции на оборудовании «Clivender» [2]. Полученное таким образом масло лаванды находит широкое применение в качестве основного компонента косметических продуктов [1]. В связи с установленным благоприятным эффектом масло лаванды входит в состав аромотерапевтических продуктов [3]. Бесспорные бактерицидные свойства масла лаванды дают возможность применять его и как средство для лечения и гигиены в составе зубных паст и вод [4].

В настоящее время научные исследования направлены на изыскание способов подавления патогенных микроорганизмов с использованием экологических методов применения эфирных масел [5, 6]. Целью настоящей работы является выяснение влияния масла лаванды *Lavandula vera* L. на возбудителя бурой гнили сахарной свеклы – *Rhizoctonia solani Kuhn*.

В экспериментальной работе использовано масло лаванды *Lavandula vera* L., экстрагированное методом паровой дистилляции и предоставленное авторам производителем косметики предприятием «АД «Лавена»», г. Шумен. По своему химическому составу масло лаванды является многокомпонентной смесью. Основными компонентами, придающими специфические свойства масла лаванды, являются линалол и линалил-ацетат [7]. Макрокомпонентный состав масла приведен в таблице 1.

Масло в виде раствора в этаноле вносили в питательную среду в 4 концентрациях: 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мл на 1 л среды. Культуры каждого варианта выращивали на твердой среде (среда Чапека) при температуре 24–25 °С в течение 7 сут. Каждые сутки определяли рост колоний патогена по диаметру и вычисляли скорость нарастания гиф [8]. Количество сухой биомассы гиф по вариантам определяли как процентах на 100 г свежей массы [9].

Для контроля воздействия масла лаванды на рост гиф сделали тест для фунгицидного (фунгистатического) действия на чистую питательную среду без добавления масла.

Для контроля воздействия масла на развитие и агресивность патогена заражали корнеплоды сахарной свеклы. После 7 суточного выращивания инокулятов отдельных вариантов заражали *in vivo* растения сахарной свеклы в возрасте формирования корнеплодов. Зараженные растения выращивали 14 дней в термокамере, после чего учитывали количество гнилой массы и 50 корнеплодов каждого варианта подвергали индивидуальному анализу на содержание углеводов, растворимой золы, K, Na и N по методам, разработанным в лаборатории Института земледелия (г. Шумен) [8].

Полученные результаты влияния масла лаванды на возбудителя бурой гнили (*Rhizoctonia solani Kuhn*) сахарной свеклы приведены в таблице 2.

Как следует из представленных результатов, концентрации масла лаванды 0,5 и 1,0 мл/л культуральной среды подавляют рост гиф. Диаметр колоний существенно уменьшен по сравнению с контролем, а именно: 2,35 и 1,00 см в вариантах и 4,55 см в контроле соответственно. В тех же концентрациях определена и наименьшая скорость удлинения гиф: для концентрации масла 1 ml/l соответствует скорость 0,26 см/24 ч, а в контроле – 1,25 см/24 ч. Результаты определения сухой массы показывают достоверное уменьшение количества сухого вещества в вариантах с концентрациями 0,5 и 1 мл/л культуральной среды.

В таблице 3 приведены результаты испытания фунгицидного (фунгистатического) действия масла лаванды.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о подавлении роста возбудителя ризоктониального гниения корнеплодов *Rhizoctonia solani Kuhn* (бурой гнили). Это подавление достигает наибольших значений в вариантах с концентрациями масла 0,5 и 1,0 мл/л в культуральной среде.

Результаты исследования зависимости образующейся гнилой массы корнеплодов от концентрации масла лаванды для каждого варианта, а также результаты анализов 50 корнеплодов каждого варианта на содержание сахара, растворимой золы, K, Na и α-амино N приведены на рисунке.

Очевидно, что низкие концентрации масла лаванды (0,1 и 0,2 мл/л) в культуральной среде не оказывали фунгицидного и фунгистатического влияния на инокульты зараженных корнеплодов. Количество гнилой массы в этих вариантах равно соответствующему значению для контрольного варианта (без добавления масла лаванды).

Таблица 1. Макрокомпонентный состав масла лаванды

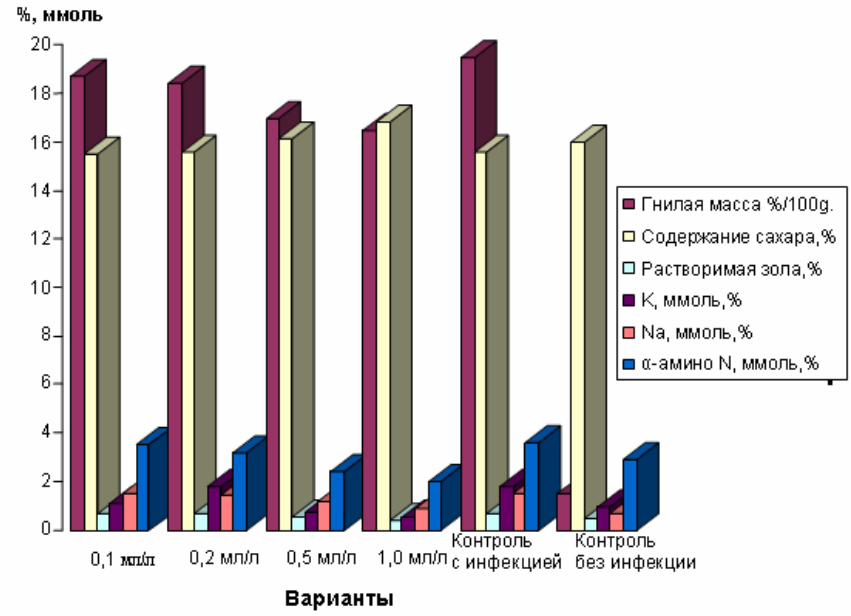
Компонент	%	Компонент	%	Компонент	%
Лимонен	до 0,5	камфор	до 0,5	транс-β-оцимен	2–6,0
1,8-цинеол	до 1,0	линалол	25–38	3-октанон	до 2,0
β-феландрен	до 0,5	линалилацетат	25–45	лавандулилацетат	до 2,0
цис-β-оцимен	4,0–10	1-терпинен-4-ол	1,0–4,0	лавандулол	0,5–3,0

Таблица 2. Влияние масла лаванды на рост возбудителя бурой гнили (*Rhizoctonia solani Kühn*) сахарной свеклы

Варианты	Диаметр гиф		Скорость нарастания		Сухая масса (а.с.в.)	
	см	отн.%	см/24 ч	отн.%	%/100 г	отн.%
0,1 мл/л	4,82	105,93	1,34	107,20	20,20	100,29
0,2 мл/л	4,50	98,90	1,23	82,00	20,08	99,70
0,5 мл/л	2,35	51,64	0,51	70,80	19,05	94,58
1,0 мл/л	1,00	21,97	0,26	20,60	18,00	89,37
Контроль (без обработки)	4,55	100,00	1,25	100,00	20,14	100,00
GD 5%	0,10	2,7	0,06	2,9	1,20	3,75
GD 1%	0,14	3,6	0,08	4,0	1,73	5,00
GD 0,1%	0,19	4,8	0,10	5,3	2,50	6,25

Таблица 3. Фунгицидное (фунгистатическое) влияние масла лаванды на *Rhizoctonia solani Kühn*

Варианты	Диаметр гиф		Скорость нарастания		Сухая масса (а.с.в)	
	см	отн.%	см/24 ч	отн.%	%/100 г	отн.%
0,1 мл/л	7,50	99,00	3,25	95,58	21,40	99,53
0,2 мл/л	6,95	91,40	3,07	90,29	21,00	97,67
0,5 мл/л	4,63	60,90	1,91	56,17	20,68	96,18
1,0 мл/л	4,00	52,63	1,06	31,17	19,35	90,00
Контроль (без обработки)	7,60	100,00	3,40	100,00	21,50	100,00
GD 5%	0,10	1,40	0,06	1,90	0,35	1,44
GD 1%	0,14	1,90	0,08	2,50	0,47	1,93
GD 0,1%	0,19	2,50	0,10	3,40	0,80	3,26



Влияние масла лаванды на агрессивность возбудителя бурой гнили *Rhizoctonia solani Kühn*

В вариантах с более высокими концентрациями масла (0,5 и 1 мл/л) установлены факты достоверного уменьшения количества гнилой массы, что, в свою очередь, ведет к повышению содержания сахара и значительному улучшению технологических свойств товарной продукции.

Вывод: концентрации масла лаванды 0,5 и 1 мл/л культуральной среды оказывают фунгистатическое действие на возбудителя бурного гниения *Rhizoctonia solani Kuhn* и подавляют его агресивность.

Список литературы

1. Алексиев А., Антонова Св. Наръчник за билкопроизводство и билколечение. София. 1990. 218.
2. Dragoeva A., Nanova Zh., Kalcheva V. Allelopathic activity of micropropagated Origanum vulgare ssp. hirtum and its effect on mitotic activity // Allelopathy journal L2 (1). 2008. Juli. P. 131–142.
3. Петровски Св. Проучване върху ефекта на розово и лавандулово масла и гераникола спрямо приложението им в аромотерапията // Трудове НИХФИ. 1990. Т. XVIII. С. 210–216.
4. Атанасов Б., Душкова Р. Изследване на противовъзпалителното действие на натурални ароматни продукти с оглед приложението им като средство за орална хигиена // Трудове НИХФИ. 1988. Т. XVIII. С. 198–206.
5. Дяков А. Методи за редукция на микроорганизми при селскостопански пресни продукти от растителен произход // Храни и науки. 2007. №6. С. 82–84.
6. Атанасова Т., Конакчиев А., Дамянова С., Стоянова А. Изследвания върху плодовете на анасон. Етерично масло // Храни и наука. 2007. №4. С. 91–93.
7. Станев С. Проучване върху съдържанието и качеството на етеричното масло в семенното и вегетативното потомство на някои сортове и перспективни образци лавандула // Състояние и проблеми на аграрните науки и образование: Юбилейна научна конференция. 2005. Т. I. Кн. 4.
8. Танова К. Проучвания върху *Rhizoctonia solani Kühn*, причинител на гниене на кореноплода на захарното цвекло: дис. София, 2003. 167 с.
9. Накова М. Проучване върху Pericularia oryzae Cacc. В България: дис. София, 1989.

НАКОПЛЕНИЕ ЗАПАСНЫХ ВЕЩЕСТВ У НЕКОТОРЫХ ДЕКОРАТИВНЫХ ГЕОФИТОВ

Л.Л. Седельникова, Т.А. Кукушкина

Центральный сибирский ботанический сад СО РАН, Новосибирск (Россия)

Запасные вещества оказывают существенное влияние на особенности формирования генеративных органов и зимостойкость луковичных и клубнелуковичных растений. Многие из них служат источником лекарственного и технического сырья. Однако динамика распределения в вегетативных органах декоративных растений запасных веществ изучена еще недостаточно. Разработка путей и возможностей адаптации растений при интродукции в лесостепную зону Западной Сибири особенно актуальна и связана с биохимическими процессами, в частности, накоплением запасных веществ у зимующих и не зимующих геофитов. Среди них луковичные геофиты – *Scilla sibirica* Haw. – пролеска сибирская и *Ornithogalum ponticum* Zahar. (syn. *O.hyrenacum* auct. non L.) – орнитогалюм понтийский и клубнелуковичные – *Gladiolus hybridus* hort. – гладиолус гибридный, *Crocus alatavicus* Regel et Semen. – шафран (крокус) алатавский с разными феноритмами цветения, имеющие значение в декоративном цветоводстве нашего региона.

Исследования проводили в Центральном сибирском ботаническом саду (ЦСБС) СО РАН в течение 2007–2008 гг. Нами впервые обнаружено, что количественное содержание крахмала и сахара в луковицах увеличивалось с весны к предзимью, причем весной содержание первого компонента больше в 2 раза, чем второго. Расход и накопление содержания крахмала в летний сезонный период у луковиц проходил быстрее, чем сахара и к зимнему покою его в 0,5 и 2,5 раза больше у о. понтийского и п. сибирской соответственно. У зимующего в открытом грунте крокуса алатавского к предзимью содержание сахара у клубнелуковиц уменьшается в два раза по сравнению с весной, а крахмала – увеличивается. У не зимующего в открытом грунте гладиолуса гибридное накопление сахара в клубнелуковицах происходит к осени, тогда как накопление крахмала к их зимнему хранению в условиях низких положительных температур незначительное (рис.1а,б). Увеличение содержания крахмала как нерастворимого полисахарида и сахара способствует ускорению метаболических процессов в тканях запасающих чешуй луковиц, что обусловливает их значительную морозоустойчивость и усиливает адаптационные возможности данных таксонов в период зимнего покоя в Сибири. Накопление этих веществ обеспечивает устойчивость генеративных органов зимующих в почках возобновления луковиц данных эфемероидов. Причем степень морозостойкости у п.сибирской, выше, чем у о.понтийского, что безусловно связано с генотипическим происхождением данных видов и их нормой реакции к внешним факторам. Установлено, что в период вегетации и цветения у п.сибирской и о.понтийского самое высокое содержание протопектинов, пектинов, катехинов, а количество дубильных веществ и аскорбиновой кислоты незначительно (рис. 1в, 2 а-б). Самое высокое содержание аскорбиновой кислоты в луковицах и клубнелуковицах у всех изученных видов наблюдается в мае: крокуса алатавского – 38,85 мг%, сциллы сибирской и птицемлечника понтийского – 24,2–26,4 мг% соответственно, гладиолуса гибридного – 22,2 мг%.

Данные исследования позволили установить динамику накопления метаболитов в течение сезонного развития.

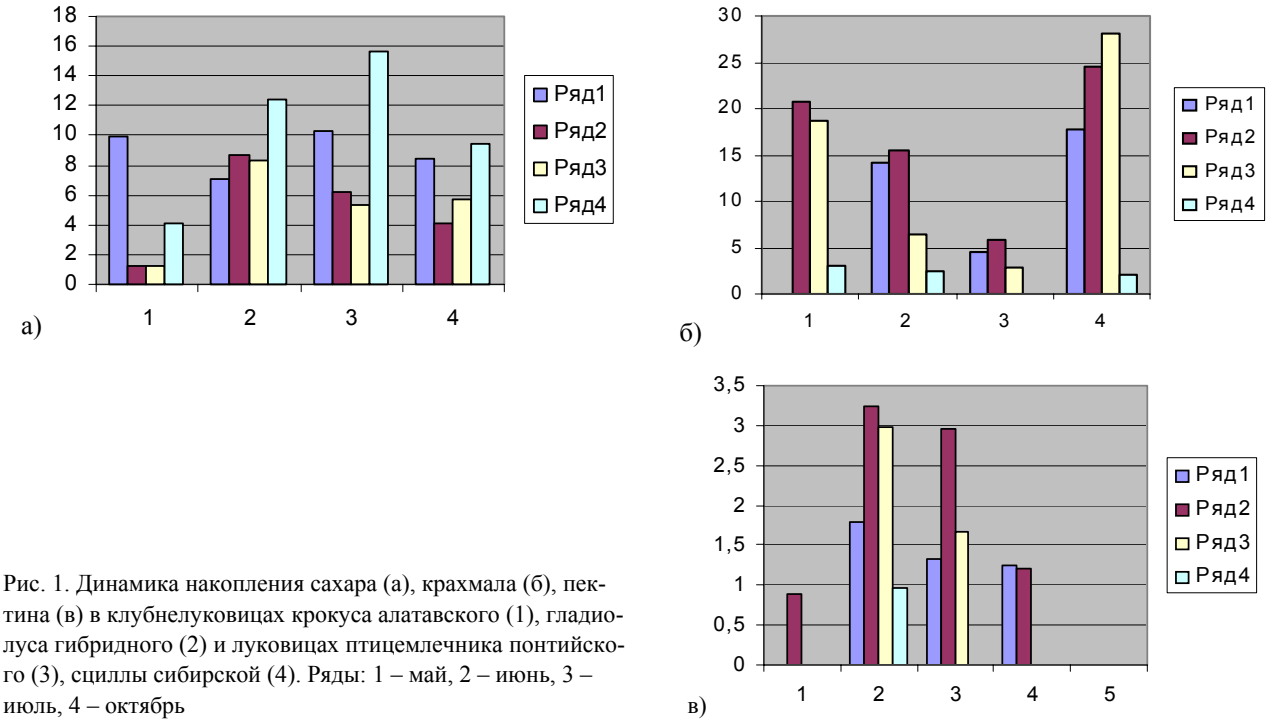


Рис. 1. Динамика накопления сахара (а), крахмала (б), пектина (в) в клубнелуковицах крокуса алатавского (1), гладиолуса гибридного (2) и луковицах птицемлечника понтийского (3), сциллы сибирской (4). Ряды: 1 – май, 2 – июнь, 3 – июль, 4 – октябрь

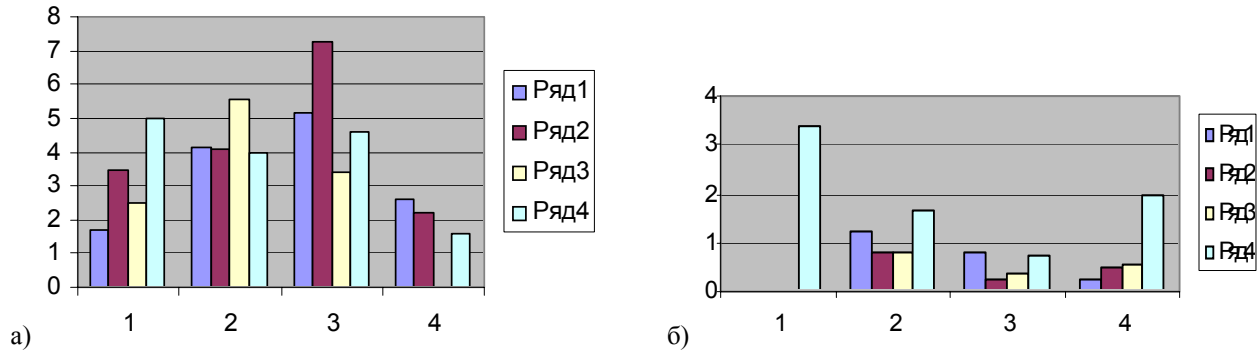


Рис. 2. Гистограмма распределения содержания протопектинов (а), дубильных веществ (б) у крокуса алатавского (ряд 1), птицемлечника понтийского (ряд 2), сциллы сибирской (ряд 3), гладиолуса гибридного (ряд 4)

К ВОПРОСУ О МИГРАЦИИ МИКРО- И МАКРОЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ ПОЧВА–РАСТЕНИЕ–ГОТОВЫЙ ПРОДУКТ

А.А. Ефремов, Н.А. Поляков, К.Б. Оффан

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)
E-mail:AEfremov@sfu-kras.ru

Существуют два пути поступления микроэлементов в почву: природный и техногенный [1–2]. Из природных наибольшее значение имеют выветривания горных пород и минералов, эрозия почв, вулканическая деятельность, высокие естественные уровни содержания тяжелых металлов. Также к естественным источникам металлов относят термальные воды и рассолы, космическую и метеоритную пыль [3]. Наиболее мощный поток тяжелых металлов в среду обеспечивает антропогенный фактор: развитие металлургических, угледобывающих и энергетических мощностей, сжигание топлива и различных отходов, использование сточных вод и их осадков, а также систематическое применение больших доз удобрений и ряда металлосодержащих пестицидов. Загрязнение от промышленных предприятий носит локальный характер, а выбросы, возникающие при сжигании топлива, распространяются повсеместно: до 95% микроэлементов ассоциированы в атмосфере с высокодисперсионными аэрозолями.

Принято считать, что интенсивность вовлечения в биохимический круговорот соединений некоторых микроэлементов, в частности тяжелых металлов, из техногенных источников в 100 раз выше, чем из природных [1]. Наибольший техногенный пресс испытывают наземные экосистемы и в первую очередь – почва. Почвенный покров в конечном итоге принимает на себя давление потока промышленных и коммунальных выбросов и отходов, выполняя важную роль буфера и детоксиканта. Почва аккумулирует тяжелые металлы, предупреждая тем самым их поступление в природные воды и очищая от них атмосферный воздух. Известно, что почва способна (до определенного предела) переводить токсические элементы в малоподвижное состояние [4]. Среди живых организмов растения являются главными аккумуляторами макро- и микроэлементов. Большинство химических элементов необходимо для нормальной жизнедеятельности растений. В таком случае очень важным является вопрос миграции отдельных микро- и макроэлементов из почвы в растения, а из растений в настои, отвары или экстракты, употребляемые в пищу.

Нами проведены исследования по содержанию некоторых химических элементов в почве Сибирского региона, в некоторых растениях, произрастающих на этих территориях и исследована зависимость их перехода в водную фазу при получении настоев и отваров.

В таблице 2 приведены коэффициенты биологического поглощения багульником болотным некоторых химических элементов, рассчитанные как:

$$КБП = I_x/N_x,$$

где I_x – содержание элемента в золе растения; N_x – содержание элемента в почве [5–6].

Как видно из данных таблицы 2, к элементам энергичного накопления относятся Zn, Mn, Cd, Ni. К элементам сильного накопления относятся Fe, Cu, Cr, Pb. На основе полученных данных, можно заключить, что багульник является растением – концентратором марганца, душица обыкновенная – концентратором никеля, мелисса лекарственная – железа и цинка, мята перечная – хрома.

С другой стороны, важным является вопрос о переходе элементов из растения в готовый продукт. В таблице 3 приведены данные по определению процента перехода некоторых микро- и макроэлементов из растения в отвар.

Из представленных результатов видно, что процент перехода одних и тех же элементов в случае различных трав различен. Особенно это заметно для мяты перечной, для которой наблюдается наибольший процент перехода таких элементов, как K, Ca, Mg, Zn и Mn.

Таблица 1. Содержание подвижной формы некоторых химических элементов в почве, мг/кг

Химический элемент	Район исследований					
	I			II		
	июнь	август	октябрь	июнь	август	октябрь
Медь	5,6	5,8	5,5	4,7	6,1	5,2
Цинк	3,3	3,6	3,72	3,52	3,58	3,6
Кобальт	2,6	2,4	2,3	0,7	0,5	0,8
Фосфор	430	305	370	260	200	180
Марганец	293	305	310	38,4	28,1	19,6
Железо	287	159	178	300	320	300
Свинец	1,77	1,358	1,54	1,737	1,247	0,584
Кадмий	0,0152	0,0125	0,012	0,0146	0,0135	0,0149
Никель	0,8	0,82	0,63	1,3	1,1	1,3
Хром	0,3	0,2	0,3	0,62	0,73	0,71

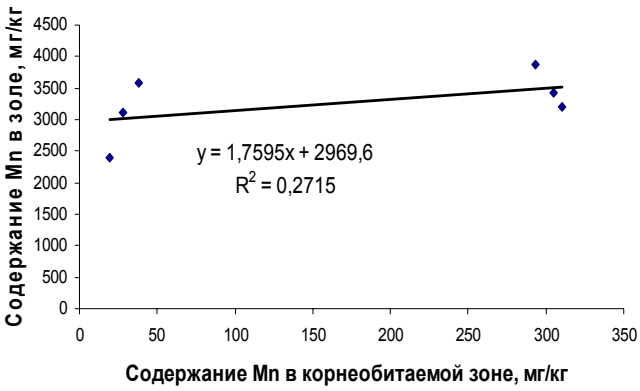


Рис. 1. Содержание Mn в золе багульника болотного в зависимости от его содержания в почве

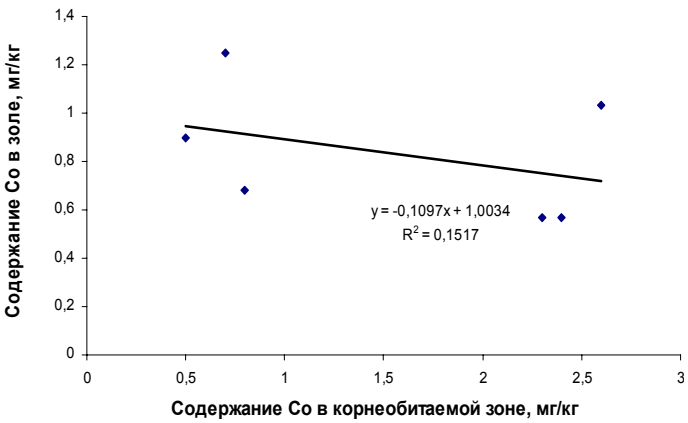


Рис. 2. Содержание Co в золе багульника болотного в зависимости от его содержания в почве

Таблица 2. Коэффициенты биологического поглощения химических элементов и биогеохимическая активность багульника болотного

Химический элемент	Район исследований					
	I			II		
	Июнь	Август	Октябрь	Июнь	Август	Октябрь
Медь	7,6	5,8	6,01	9,6	6,58	5,63
Цинк	48,4	63,03	62,22	54,42	45,23	39,91
Кобальт	0,39	0,24	0,25	1,79	1,82	0,86
Фосфор	0,0045	0,04	0,0043	0,007	0,009	0,008
Марганец	13,23	11,22	10,29	93,24	110,4	122,17
Железо	2,93	2,46	3,75	2,87	2,14	2,66
Свинец	6,02	1,84	2,38	4,73	–	1,17
Кадмий	11,8	20,53	19,95	22,65	10,9	7,65
Никель	69,84	70,92	94,12	43,86	49,76	27,19
Хром	3,8	11,4	7,6	5,52	3,12	3,21

Таблица 3. Процент перехода отдельных элементов из растения в отвар

Элемент	Для душицы	Для мелиссы	Для мяты
Калий	52,0	79,0	72,0
Кальций	28,5	14,6	54,0
Магний	30,7	36,5	71,9
Железо	8,7	3,8	4,1
Медь	25,5	21,2	24,1
Цинк	21,1	29,4	74,2
Марганец	36,4	14,9	44,5

Список литературы

1. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л., 1987. 142 с.
2. Панин М.С. Химическая экология: учебник для вузов. Семипалатинск, 2002. 852 с.
3. Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова. М., 1985. 263 с.
4. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М., 1989. 439 с.
5. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. М., 1961.
6. Авессаломова И.А. Геохимические показатели при изучении ландшафтов: учебно-методическое пособие. М., 1987. 108 с.

КОНВЕРСИЯ БИОЭТАНОЛА В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЙ ГАЗ*

М.С. Якимова[1], О.С. Полежаева[2], А.С. Лермонтов[1], В.К. Иванов[2], В.Ф. Третьяков[1]

[1]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва (Россия)

[2]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва (Россия)

E-mail: lermontov@ips.ac.ru

В настоящее время большое внимание уделяется переработке биоэтанола, который является продуктом ферментации биомассы. Одним из направлением переработки биоэтанола является его паровая конверсия с целью получения водорода для использования в топливных элементах:

$$CH_3CH_2OH + 3\ H_2O \rightarrow 2\ CO_2 + 6\ H_2.$$

* Работа выполнена при поддержке «Haldor Topsøe A/S»

Необходимо отметить, что в качестве исходного сырья можно использовать не чистый этанол, а водно-этанольные смеси, что исключает затраты на перегонку и дистилляцию.

Для осуществления реакции паровой конверсии этанола использовались металлнанесенные катализаторы на основе нанокристаллического оксида церия (размер частиц 4-6 нм, $S_{уд}$ = 120 $м^2/г$). Тестирование катализаторов проводилось на установке проточного типа при атмосферном давлении, в интервале температур 400–550 °С и мольном соотношении этанол : вода = 1 : 3. В таблице 1 представлены результаты, полученные на катализаторах на основе оксида церия с 5% содержанием различных металлов.

Стоит отметить, что все металлнанесенные катализаторы проявляют большую активность, чем чистый оксид церия. Среди всех образцов наибольшая конверсия этанола была достигнута на медьсодержащем катализаторе – 99,3% при температуре 550 °С. На данном катализаторе содержание CO было самым низким (менее 1%), тогда как количество ацетальдегида и ацетона (17%) значительно превышало их выход на других металлнанесенных катализаторах. Это означает, что введение меди способствует образованию кислородсодержащих продуктов окисления этанола, образующихся по реакциям дегидрирования и разложения этанола, а также способствует окислению CO до CO_2. Самое высокое содержание водорода (до 83%) в продуктах реакции наблюдалось на катализаторе, содержащем никель. Также данный образец способствует образованию монооксида углерода. Содержание CO составляет 3,5% при температуре 550 °С, тогда как образование этилена, ацетальдегида и ацетона не наблюдается. Исходя из полученных данных были исследованы образцы, содержащие одновременно медь и никель. Катализатор 5%Cu5%Ni/CeO_2 был приготовлен пропиткой соответствующим раствором нитрата никеля, а затем нитратом меди, а образец 5%Ni5%Cu/CeO_2 – в обратной последовательности. Результаты паровой конверсии этанола представлены также в таблице 1. На данных системах достигается полная конверсия этанола и высокий выход водорода. Добавление Ni к медьсодержащему катализатору подавляет образование оксигенатов.

Паровая конверсия этанола также проводилась на катализаторах на основе оксида церия с различным содержанием меди (табл. 2).

С увеличением содержания меди до 10% выход водорода увеличивается. Дальнейшее увеличение содержания меди приводит к резкому снижению выхода водорода. Вероятно, это происходит из-за блокировки активных центров оксида церия агломератами меди. Максимальный выход водорода достигается на системах 1–10% Cu/CeO_2, и составляет 2–3 молекулы водорода на одну молекулу спирта в зависимости от температуры реакции.

Низкое содержание CO в продуктах реакции при высоких значениях конверсии делают катализаторы на основе оксида церия и весь процесс в целом чрезвычайно перспективными для получения водорода на первой стадии автомобильного топливного элемента.

Таблица 1. Состав продуктов реформинга этанола на катализаторах 5%Me/CeO_2 при T=550 °С

Катализатор	Конверсия C_2H_5OH, %	ВыходH_2, % стех.[1]	Состав газовой фракции, %об.				
			H_2	CO	CO_2	CH_4	C-другие[2]
CeO_2	54,2	14,5	47,0	1,5	20,2	13,9	17,4
5%Cu/CeO_2	98,7	34,4	53,5	0,9	22,6	6,0	17,0
5%Co/CeO_2	67,8	32,6	63,5	2,9	20,9	6,5	6,2
5%Fe/CeO_2	81,0	32,1	62,5	2,8	20,5	2,4	11,8
5%Nin/CeO_2	78,4	32,4	66,5	7,0	18,0	8,5	0,0
5%NinMg/CeO_2	81,7	47,1	65,5	7,0	17,3	6,9	3,3
5%Cu5%Ni /CeO_2	100	73,9	75,7	4,3	15,4	4,5	0,0
5%Ni5%Cu /CeO_2	100	61,1	74,2	4,1	14,3	7,3	0,0

[1] Мольное отношение образовавшегося водорода к теоретическому выходу

[2] Включая этан, этилен, ацетальдегид, ацетон

Таблица 2. Состав продуктов конверсии этанола на Cu/CeO_2 при 500 °С

Содержание меди, %масс	Конверсия этанола, %	Выход H_2, %стех.	Состав продуктов, %				
			H_2	CO	CO_2	CH_4	C-другие[1]
0	70,0	16,6	46,0	0,3	20,3	10,6	22,8
1	90,1	29,1	51,5	0,2	23,0	8,4	16,9
3	93,5	28,8	51,0	1,3	22,5	6,9	18,3
5	84,6	30,5	54,0	0,2	23,1	7,3	15,4
10	63,4	30,3	59,0	0,8	22,6	8,1	9,5
20	54,0	16,0	52,0	0,3	22,2	4,9	20,6
30	57,2	18,7	52,0	0,3	22,8	7,9	17,0

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА РОСТ И РАЗВИТИЕ ЯЧМЕНЯ ОБЫКНОВЕННОГО (*HORDEUM VULGARE* L.)

И.С. Коротченко[1], Е.Н. Конышева[1], Г.Г.Первышина[2]

Красноярский государственный аграрный университет, ул. Мира, 90, Красноярск, 660049 (Россия)

Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул.Л. Прушинской, 2, Красноярск, 660075 (Россия) E-mail: eva_apple@mail.ru

Негативное влияние тяжелых металлов (ТМ) на рост и развитие растений установлено работами многих ученых [1, 2]. Из большого числа разнообразных химических веществ, поступающих в окружающую среду из антропогенных источников, особое место занимают тяжелые металлы. В связи с увеличивающимся загрязнением биосферы особый интерес и важное практическое значение имеет, с одной стороны, познание механизмов и закономерностей поведения и распределения тяжелых металлов в окружающей среде, с другой – тот факт, что свыше 90% всех болезней человека прямо или косвенно связано с состоянием окружающей среды, которая либо является причиной возникновения заболеваний, либо способствует их развитию. Опасными являются высокие концентрации тяжёлых металлов в почве и их избыточное поступление в организм человека и животных, откуда эти металлы выводятся очень медленно, накапливаясь главным образом в почках и печени. Кроме того, постоянное потребление растительной продукции даже со слабо загрязнённых почв может приводить к кумулятивному эффекту, т.е. к постепенному увеличению содержания тяжелых металлов в живом организме. Ведение земледелия на загрязнённых тяжелыми металлами почвах становиться одной из актуальных практических задач сельскохозяйственных работников [3].

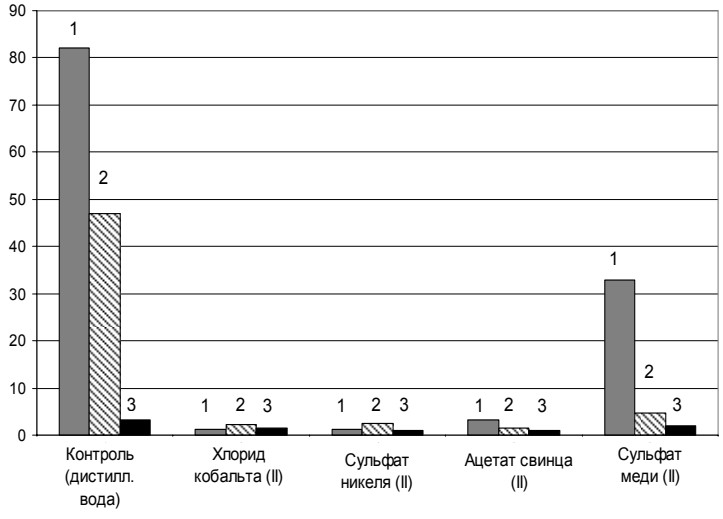
Повышение концентраций тяжелых металлов в почве в результате техногенных факторов приводит к их накапливанию в растениях и кардинально влияет на качество сельскохозяйственных культур [4]. Поэтому в складывающихся условиях особенно актуальным является изучение зависимостей между содержанием различных компонентов экосистемы, а также их миграция в системе почва–растение–организм.

Учитывая, что растения стоят в начале пищевых цепей, данная проблема заслуживает дополнительного исследования. Наибольший интерес представляет изучение металлов, загрязняющих окружающую среду, ввиду значительных объемов их использования в производстве и представляющих серьезную опасность с точки зрения их биологической активности и токсических свойств. К ним относят свинец, ртуть, кадмий, цинк, висмут, кобальт, никель, медь, олово, сурьму, ванадий, марганец, хром, молибден и мышьяк. В настоящей работе в качестве полютантов были выбраны соли свинца, кобальта, меди, никеля.

Для исследования влияния солей тяжелых металлов на рост ячменя использовали рулонный метод оценки проростков. В качестве тестирующего признака смотрели депрессию величины проростков, выращенных на растворе солей тяжелых металлов по сравнению с проростками контроля.

Статистическая обработка результатов проводилась с использованием программы Microsoft Excel и показала достоверность различия между данными точностью до 95% , допустимых для биологических объектов.

Наиболее отрицательное влияние на рост корней и побегов оказали ионы кобальта и никеля, что выражается в большей депрессии их размеров по сравнению с контролем (рис.).



Влияние солей тяжелых металлов на рост ячменя обыкновенного: 1 – длина побега, см.; 2 – длина корня, см.; 3 – масса, г

Уменьшение длины побегов ячменя при этом составило в случае кобальта и никеля – 98,4%; длины корней: кобальт – 95,3%, никель – 94,6%, а также массы одного побега на 63,6 и 68,2% соответственно по сравнению с контролем. Это в 0,5 раза больше, чем уменьшение длины побегов, и в 0,2 раза – корней по сравнению с вариантом, где использовали сульфат меди. Выращивание ячменя на растворе ацетата свинца показало уменьшение длины побегов ячменя на 96,1% и длины корней на 97,0%, и уменьшение массы на 68,2% по сравнению с контролем.

Полученные данные не противоречат литературным, согласно которым кобальт и никель относится к группе элементов, легко поглощающихся растениями, в то время как для свинца и меди характерна средняя степень поглощения. Кроме того, следует отметить, что из изучаемых нами ионов тяжелых металлов наибольшей скоростью аккумуляции обладают никель и кобальт, наименьшей – свинец. Меньшее негативное влияние меди, возможно, объясняется ее использованием растением в процессах жизнедеятельности. Наименьшие показатели (масса, длина побега и корня) оказались у образцов, выращенных в растворах солей кобальта, никеля и свинца.

Таким образом, отмечено, что под воздействием всех исследуемых солей тяжелых металлов наблюдается заметное снижение интенсивности роста ячменя, при этом наиболее сильное негативное воздействие из исследуемых нами тяжелых металлов оказывают ионы кобальта, никеля и свинца, что выражается в наибольшей депрессии длины корней и побегов.

Список литературы

1. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л., 1987. 142 с.
2. Веригина К.В. Роль микроэлементов в жизни растений и их содержание в почвах и породах // Микроэлементы в некоторых почвах СССР. М., 1964. С. 5–27.
3. Зырин Н.Г., Каплунова Е.В., Сердюкова А.В. Нормирование содержания тяжелых металлов в системе почва – растение // Химия в сельском хозяйстве. 1985. №6. С. 45–48.
4. Ильин В.Б., Степанова М.Д. Относительные показатели загрязнения в системе почва-растение // Почвоведение. 1979. №11. С. 61–67.

СОЗДАНИЕ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ РАСТЕНИЕВОДСТВА ИЗ БИОМАССЫ ХВОЙНЫХ ДЕРЕВЬЕВ СИБИРИ

Е.И. Черняк[1], А.И. Вялков[1], М.М. Митасов[1], Е.А. Орлова[2], В.И. Коломникова[2], С.В. Морозов[1]

[1]Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск (Россия) E-mail: chernyak@nioch.nsc.ru

[2]СибНИИРС СО РАСХН, Новосибирск (Россия)

Растительные ресурсы Сибири, представляющие неисчерпаемый источник биологически активных соединений широкого спектра действия, используются для получения физиологически активных препаратов, применяющихся в различных областях. В настоящей работе рассмотрены подходы к получению низкодозных стимуляторов иммунитета, роста и развития растений с с фунгицидными свойствами из биомассы хвойных деревьев Сибири.

Негативные последствия применения синтетических средств защиты растений привели к необходимости поиска альтернативных путей повышения урожайности и качества сельскохозяйственной продукции. Плодотворным и перспективным направлением является использование возобновляемого растительного сырья для создания безопасных для агроценозов и человека средств защиты растений, основанных на принципах биорегуляции.

Пихта и лиственница – основные лесообразующие породы Сибири. При рациональном ведении лесного хозяйства их ресурс практически неисчерпаем. Известно, что биомасса хвойных пород деревьев богата биологически активными соединениями [1–3].

Использование современных экстракционных технологий переработки возобновляемого растительного сырья в сочетании с проведением испытаний биологически активных композиций на физиологическую активность и анализом их индивидуально-группового состава позволяют эффективно использовать биомассу хвойных пород деревьев для создания новых средств защиты растений.

В Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН древесная зелень пихты сибирской *(Abies Sibirica)* используется для производства широко известного препарата для растениеводства – НОВОСИЛ [4]. Действующим веществом препарата является смесь тритерпеновых кислот с ланостановым и мариесиановым остовами, которые составляют примерно половину из суммарного метилтретбутилового экстракта (~6% на а.с.с.).

НОВОСИЛ — высокоэффективный природный регулятор роста и индуктор иммунитета растений с фунгицидным эффектом к комплексу грибных, бактериальных и вирусных болезней, обладающий широким ком-

плексом полезных свойств. Препарат предназначен для предпосевной обработки семян и опрыскивания сельскохозяйственных культур в период вегетации.

С помощью водно-спиртовой экстракции древесной зелени пихты, являющейся отходом производства препарата НОВОСИЛ, с выходом ~30% (на а.с.с.) нами был получен экстракт, индивидуально-групповой состав которого исследован методами газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии. Установлено, что в экстракте содержатся фенольные соединения, преимущественно в виде гликозидов, мальтол и моносахариды. В группе фенолов идентифицированы основные соединения: *п*-гидроксибензойная и гидроксикоричные кислоты (кофейная, феруловая, *п*-кумаровая и 3,4-диметоксикоричная), флавоноиды (дигидрокверцетин, кемпферол, кверцетин), лигнаны (3.4-диванилилтетрагидрофуран, матаирезинол). В группе моносахаридов – глюкоза и фруктоза. Известно, что идентифицированные соединения и группы соединений обладают широким спектром биологического действия.

На основе полученного экстракта был разработан и запатентован препарат для растениеводства АБИ-СТИМ [5], полевые и лабораторные испытания которого проводились на пшенице, ячмене, овсе, огурцах, баклажанах, перце, капусте – цветной и белокачанной, чесноке. Испытания на фунгицидную и ростстимулирующую активность показали перспективность его использования при предпосевной обработке в качестве нового низкодозного препарата для сельского хозяйства с целью стимулирования иммунитета, роста и развития растений, получения стабильного урожая овощных и зерновых культур, а также существенного снижения заболеваемости растений зерновых культур.

Для более полного использования практически важных веществ из древесной зелени пихты была проведена последующая экстракция водой и получена фракция полисахаридов с выходом ~8%, которая также показала физиологическую активность на зерновых и овощных культурах.

Таким образом, из древесной зелени пихты метилтретбутиловым эфиром, водным этанолом и водой в сумме выделено около 50% (на а.с.с.) биологически активных веществ, принадлежащих к кислотным, липидным, фенольным и углеводным комплексам, перспективных для применения в сельском хозяйстве.

Лиственница, так же, как и пихта – основная лесообразующая порода Сибири – является богатейшим источником ценных биологически активных соединений. Широко известны препараты на основе дигидрокверцетина и арабиногалактана, выделяемых из древесины лиственницы экстракцией этилацетатом и водой соответственно.

Совместно с ООО «Экспро» (Красноярск) из древесины лиственницы с использованием технологии сверхкриитической экстракции углекислотой получена биологически активная композиция (~6% на а.с.с.), состоящая из неполярных и слабополярных соединений. Методами ГХ/МС и ВЭЖХ идентифицированы его основные компоненты, принадлежащие к липидным и фенольным соединениям. В масляной части CO_2-экстракта древесины лиственницы идентифицированы жирные и дитерпеновые кислоты, терпеновые углеводороды, альдегиды сквален, стерины (кампестерин, ситостерин, стигмастерин). В водной фазе экстракта идентифицированы терпеновые спирты, альдегиды, кислоты, ацетофеноны, гидроксибензойные и гидроксикоричные кислоты и их производные, лигнаны (матаирезинол, конидендрин, секоизоларицирезинол, пинорезинол, ларицирезинол и др.).

На основе CO_2-экстракта древесины лиственницы разработано и запатентовано новое низкодозное средство для борьбы с болезнями зерновых культур – БИОФУНГИСТИМ [6]. Полевые и лабораторные испытания проводились на пшенице, ячмене, овсе, картофеле, луке, чесноке. БИОФУНГИСТИМ является стимулятором роста и индуктором иммунитета растений к грибным, бактериальным и вирусным болезням, повышающим урожайность и качество зерновых и овощных культур, предназначен для предпосевной обработки семян, клубней, луковиц и опрыскивания в период вегетации.

Из древесины лиственницы после углекислотного извлечения получены экстракты водным этанолом (фенольный комплекс) и водой (углеводный комплекс) с выходами 8 и 10% соответственно. Результаты предварительных исследований экстрактов на физиологическую активность на зерновых и овощных культурах показали перспективность их использования в сельском хозяйстве.

Таким образом, на примере древесной зелени пихты и древесины лиственницы реализованы эффективные рациональные схемы последовательного экстракционного извлечения биологически активных композиций, обогащенных соединениями липидного, фенольного или углеводного характера. Исследован индивидуально-групповой состав экстрактов, для которых проведены многолетние полевые и лабораторные испытания на физиологическую активность. На основании данных о составе полученных экстрактов, можно полагать, что они могут найти применение и в других областях, таких как здравоохранение, косметология, пищевая промышленность и др.

Разработанные схемы существенно повышают степень использования возобновляемого растительного сырья, расширяют ассортимент получаемых из него продуктов.

Список литературы

1. Юдкевич Ю.Д., Васильев С.Н., Ягодин В.И. Получение химических продуктов из древесных отходов. СПб., 2002, 84 с.
2. Ягодин В.И., Выродов В.А. Технология биологически активных веществ из древесной зелени. СПб., 1999. 79 с.

3. Репях С.М., Степень Р.А. Малоотходная технология переработки древесной зелени пихты // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. №5. С. 117–121.
4. Патент 2108803 РФ / В.А. Ралдугин, А.Г. Друганов, В.П. Климов и др. 1998.
5. Положительное решение на патент №2008101579 / Морозов С.В., Черняк Е.И., Митасов М.М., Вялков А.И. и др. 10.11.2008.
6. Патент 2324352 РФ / Митасов М.М., Бураев В.И., Морозов С.В. и др. 2006.

ВЛИЯНИЕ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ НА РОСТ И РАЗВИТИЕ РАСТЕНИЙ

С.В. Феллер, В.И. Маркин, Н.Г. Базарнова

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия)
E-mail: fellerswetlana@gmail.com

Цель нашего исследования – обнаружение росторегулирующей активности карбоксиметилированного растительного сырья. Если рассматривать карбоксиметилированное растительное сырье как композицию соединений различной природы, то в результате деструкции при проведении реакции карбоксиметилирования для некоторых структурных фрагментов, имеющих схожее строение с известными стимуляторами роста растений (замещенные феноксиуксусные кислоты, индолилуксусная кислота и т.д.), можно предположить ростостимулирующую активность. Проводя аналогии с известными синтетическими регуляторами роста ауксинового типа, можно ожидать сходное влияние со стороны продуктов карбоксиметилирования лигнина. Важно также помнить, что влияние на процессы роста и развития оказывают не только вещества, которыми обрабатывают растение, но и продукты их распада. Олигогликозиды, образующиеся в результате деградации гемицеллюлоз, пектиновых веществ, могут играть роль ускорителей, индуцирующих экспрессию генов, синтез различных растительных антибиотиков и т. д.

В результате предварительных исследований выявлено положительное влияние продуктов карбоксиметилирования древесины сосны на прорастание и формирование корневой системы огурцов. Отслеживали изменение длины корня и числа боковых отростков в зависимости от концентрации водных растворов карбоксиметилированных продуктов. Сравнивали образцы карбоксиметилированной суспензионным способом древесины сосны, в том числе с предобработкой в системе «CH_3COOH–H_2O_2–H_2SO_4–H_2O», костры льна. Лучшие результаты получены для образцов карбоксиметилированной древесины сосны с предобработкой (большая степень делигнификации), положительное отклонение относительно контроля в среднем 30%. Выявлена зависимость ростостимулирующей активности от концентрации. При этом установлено, что даже при высоких концентрациях не обнаруживается гербицидного эффекта.

Необходимо провести дополнительные исследования для определения основных активных компонентов, механизма их влияния. Использование карбоксиметилированного сырья в качестве добавок для улучшения ростовых процессов является перспективным и с точки зрения удобства практического применения, так как при хранении продуктов карбоксиметилирования не обнаруживается изменения их влияния на ростовые процессы, возможны различные формы применения (водные растворы, порошки, гранулы).

ПРОИЗВОДНЫЕ ФИТИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ РИСОВЫХ ОТХОДОВ И ИХ АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА

Н.В. Макаренко, У.В. Харченко, Л.А. Земнухова

[2]Институт химии ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток, 690068 (Россия)
E-mail: laz@ich.dvo.ru

Разработка экологически безопасных соединений, обладающих ингибирующим эффектом, является в настоящее время актуальной проблемой в области защиты металлов. В последние два десятилетия ведутся исследования по поиску и получению так называемых зеленых ингибиторов: более дешевых, легко доступных и снижающих риск воздействия на окружающую среду. Источниками таких соединений могут быть нетоксичные промышленные отходы, в частности, отходы растительного сырья.

Исследования по комплексной переработке возобновляемых растительных отходов показали, что экстракты, полученные из плодовых оболочек риса (шелухи, лузги, далее – РШ), проявляют защитные свойства от коррозии малоуглеродистой стали Ст3 в водно-солевой и кислой средах [1]. Состав соединений, входящих в эти экстракты (кроме полисахаридов [2]), и механизм их ингибирующего действия практически не изучены. Установлено, что пленки, формирующиеся на поверхности стальных образцов после коррозионных испытаний с добавкой экстрактов из РШ, отличаются, согласно данным рентгеноспектрального микроанализа, повышенным содержанием фосфора (от 2,2 до 6,5%). Из литературных данных известно, что фосфор в рисовых отходах (в шелухе до 2% и до 6–7% в мучке) находится в основном в виде фитиновой или и инозитгексафосфорной кислоты, для извлечения которой нами ранее был использован метод ультрафильтрации [3].

Настоящая работа посвящена исследованию действия растворов фитината аммония на скорость коррозии стали Ст3.

Объектами исследования служили образец аммонийной соли инозитгексафосфорной кислоты, полученный по методике [3], а также стандартные ингибиторы, в качестве которых использовали 1,2,4-триазол и 3-амино-1,2,4-триазол [4]. Концентрация данных добавок составляла 0,7 г/л, которые затем растворяли в растворе 3% NaCl и 0,1 н HCl.

Изучение ингибирующего действия проводилось гравиметрическим методом. Скорость коррозии (K, г/м^2·ч) образцов и степень защиты (Z, %) рассчитывали по формулам, приведенным в [1].

В таблице 1 представлены результаты гравиметрических коррозионных испытаний, согласно которым добавки как триазолов, так и фитината аммония снижают скорость коррозии стали. Как видно из данных таблицы 1, наиболее эффективное действие в растворе 3% NaCl проявила добавка соли фитиновой кислоты. В растворе 0,1 н HCl наиболее эффективными оказались стандартные ингибиторы.

Более детальное изучение ингибирующего действия исследуемых растворов было проведено методом снятия потенциодинамических кривых с использованием потенциостата с интеллектуальным управлением IPC-PRO (Москва). Результаты потенциодинамического исследования образцов стали (табл. 2) также подтверждают данные гравиметрических испытаний. Согласно таблице 2 добавки триазолов и фитината аммония в раствор хлорида натрия приводят к сдвигу анодных (b_a) и катодных (b_k) поляризационных кривых в область меньших значений тока и уменьшению значений плотности тока коррозии (I_{cor}, мкА/см^2)**.** Значения коэффициентов торможения анодной (γ_a) и катодной (γ_k) реакций свидетельствуют о преимущественном замедлении анодной реакции коррозионного процесса. В кислой среде наблюдается одинаковое торможение как анодной, так и катодной реакций: значения коэффициентов γ_a и $\gamma_к$ мало отличаются друг от друга.

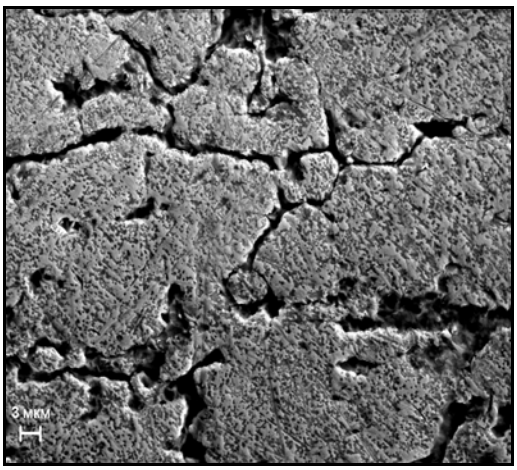
Морфология поверхности образцов стали изучена на сканирующем электронном микроскопе EVO-50 XPV, оснащенном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (LEO, Германия). Образцы малоуглеродистой стали (10×10×0,4 мм) предварительно шлифовали, химически протравливали, промывали водой и обезжиривали ацетоном. Затем погружали в исследуемые растворы и экспонировали в течение семи дней. На рисунке представлены микрофотографии поверхности стали Ст3 до и после коррозионных испытаний в растворе 3% NaCl и 0,1 н HCl с добавкой соли инозитгексафосфорной кислоты.

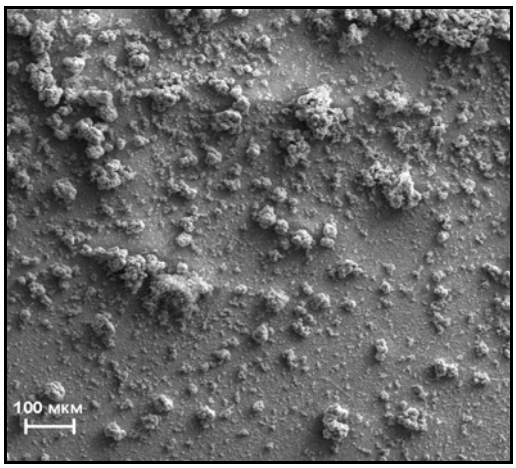
Таблица 1. Среднее значение скорости коррозии стали (К, г/м^2.ч) и защитный эффект (Z, %) растворов триазолов и фитина (концентрация добавок 0,7 г/л)

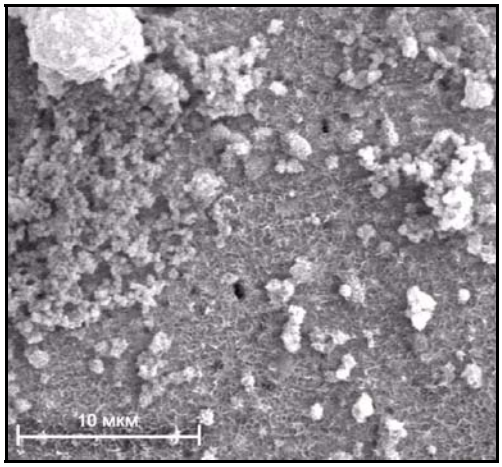
Раствор	Сталь Ст3			
	3% NaCl		0,1 н HCl	
	К	Z	К	Z
1,2,4-триазол	0,0906	55,9	0,0383	98,3
3-амино-1,2,4-триазол	0,1003	51,1	0,0847	96,3
Фитин	0,0728	64,5	1,0537	54,5

Таблица 2. Электрохимические параметры процесса коррозии стали Ст3 в 3 %-ном растворе NaCl и 0,1 н растворе HCl с добавкой фитината аммония и триазолов

Раствор	E, мВ	b_a, мВ	b_k, мВ	I_{cor}, мкА/см^2	γ_a	γ_k
pH=7,0						
NaCl	–597	118	336	5,710		
1,2,4-триазол	–525	108	561	3,787	5,0	1,3
3-Амино-1,2,4-триазол	–490	106	861	3,587	24,4	2,0
Фитинат аммония	–491	43	606	2,703	11,3	2,0
pH=1,0						
HCl	–467	60	105	41,93		
1,2,4-триазол	–460	48	140	20,3	4,9	2,7
3-Амино-1,2,4-триазол	–468	59	172	21,9	1,3	2, 4
Фитинат аммония	–473	74	174	26,3	1,4	2,1

а) 

б) 

в) 

Микрофотографии исходной поверхности стали Ст3 до (а) и после коррозионных испытаний в 3%-ном растворе NaCl (б) и в 0,1 н HCl (в) с добавками фитината аммония

На микрофотографиях показано, что во время экспозиции на стальных образцах образуется пленка, состоящая из агрегатов различных размеров (рис. б, в). На поверхности образца, экспонированного в 3%-ном растворе NaCl с добавлением соли фитиновой кислоты, агрегаты имеют глобулярное строение и состоят из более мелких частиц, размер которых составляет от 5–20 мкм. По данным энергодисперсионного микроанализа, пленки, формирующиеся на поверхности малоуглеродистой стали, содержат фосфор, масовая доля которого изменяется от 1,35% (образец, экспонированный в 0,1 н HCl) до 1,69% (образец, выдержанный в растворе NaCl). Согласно таблице 1 наибольшую степень защиты по сравнению со стандартными ингибиторами проявляет раствор фитината аммония в NaCl, в котором формируются пленки с наибольшим содержанием фосфора.

Таким образом, проведенные исследования показали, что фитинат аммония является эффективным ингибитором процесса коррозии Ст3 в водно-солевой среде.

Список литературы

1. Харченко У.В., Макаренко Н.В., Сафронов П.П., Карабцов А.А. и др. Влияние отходов переработки растительного сырья на коррозию стали в агрессивных средах // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. №9. С. 1484–1489.
2. Земнухова Л.А., Томшич С.В., Мамонтова В.А., Командрова Н.А. и др. Исследование состава и свойств полисахаридов из рисовой шелухи // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. №11. С. 1901–1904.
3. Колзунова Л.Г., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Куриленко Л.Н., Сергиенко В.И. Использование ультрафильтрации для извлечения солей фитиновой кислоты из отходов производства риса // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73. № 10. С. 1644–1651.
4. W. Qafsaoui, Ch Blanc, J. Roques, N. Pebere, A. Srhiri, C. Mijoule. Pitting corrosion of copper in sulphate solutions: inhibitive effect of different triazole derivative inhibitors // Journal of Applied Electrochemistry. 2001. V. 31. P. 223–231.

ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ЭКСТРАКТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ СТАЛИ И ЛАТУНИ

Г.П. Щетинина[1], У.В. Харченко[2], А.В. Ковехова[3], Л.А. Земнухова[2]

[1]Морской государственный университет им. адмирала Г.И. Невельского, Владивосток (Россия)

[2]Институт химии ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток, 690068 (Россия)

[3]Дальневосточный государственный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток, 690950 (Россия)
E-mail: kovekhova@mail.ru

Ранее нами было исследовано влияние водных экстрактов плодовых оболочек (шелухи) риса (РШ), гречихи (ГШ) и подсолнечника (ПШ) на коррозию стали в водно-солевой и кислой средах [1–3]. В настоящей работе приводятся новые результаты исследования ингибирующей способности водных и щелочных экстрактов шелухи данных растений по отношению к конструкционной стали марки Ст 3 и латуни Л 80.

Экстракты получали обработкой навески сырья водой (объёмное соотношение т : ж = 1 : 10) при нагревании до ~90 °С в течение 1 ч с последующем отделением нерастворившегося сырья. Исследование химического состава показало, что экстракты шелухи риса, гречихи и подсолнечника содержат как органические, так и неорганические вещества, состав и концентрация которых определяется видом сырья. Основными органическими фракциями, извлекаемыми в раствор при обработке шелухи водой, являются полисахариды, флавоноиды, фосфорорганические соединения, аминокислоты и другие вещества, имеющие набор различных функциональных групп. Наиболее полно изучены пока только моносахаридный состав полисахаридов в экстрактах из РШ, ГШ и ПШ и содержание инозитгексафосфорной кислоты в РШ. Неорганические компоненты в данных растворах представлены ионами более 20 различных металлов, среди которых преобладают ионы калия, кальция, магния, натрия, железа, цинка, марганца [3, 4].

Определение скорости коррозии вели в стационарном режиме при полном погружении образцов углеродистой стали и латуни в водопроводной воде и 3% растворе хлорида натрия. Время экспозиции составляло 60–70 сут. Скорость коррозии определяли гравиметрическим методом и рассчитывали по формуле

$$v = \frac{\Delta m \cdot 365 \cdot 10^4}{s \cdot \rho \cdot t},$$

где Δm – изменение массы, г; ρ – плотность образца, г/см^3; S – площадь образца, см^2; t – время, сутки. На основании полученных данных рассчитывали коэффициент защиты металла.

Анализируя данные предыдущих исследований [1–3], мы выбрали защитные концентрации экстрактов (Э) из РШ, ГШ и ПШ, равные 500 мл/л. Для сравнения эффективности защитного действия указанных ингибиторов использовали стандартный ингибитор марки «Diesel Guard» фирмы «Юнитор», в состав которого в качестве основного компонента входит нитрит натрия, а добавками, повышающими pH до значения 9,0, служат соединения бора. Содержание данного ингибитора в растворе, согласно инструкции, должно составлять 1,2 г/л. Эффективность добавок соединений бора в состав ингибиторов, используемых в системах с охлаждающей водой, описана в литературе, поэтому мы использовали добавки тетрабората натрия (В).

Результаты экспериментов по определению скорости коррозии и коэффициентов защиты образцов Ст3 представлены в таблице 1.

Таблица 1. Скорость коррозии и степень защиты углеродистой стали

Состав ингибитора	3% раствор NaCl		Водопроводная вода	
	Скорость коррозии, мкм/год	Степень защиты, %	Скорость коррозии, мкм/год	Степень защиты, %
Без ингибитора	122,0		89,0	
Э-ГШ	31,0	75	14,0	84
Э-ГШ:В (10 : 1)	16,0	87	0,0	100
Э-РШ	9,0	93	8,0	91
Э-РШ:В (10 : 1)	9,5	92		
Э-ПШ	26,5	78	16,0	82
Э-ПШ$_щ$*	15,4	87	8,5	91
«Diesel Guard»	193,0	–	0,0	100

* Щелочной экстракт

Согласно полученным данным, все экстракты снижают скорость коррозии. Щелочной экстракт шелухи подсолнечника действует более эффективно, чем водный. В целом тенденция изменения защитного эффекта в растворах с исследуемыми экстрактами такова: и в растворе хлорида натрия, и в водопроводной воде защитный эффект убывает в ряду РШ > $ПШ_{щ}$ >ГШ > ПШ. Эти результаты в сопоставлении с полученными в [1–3] показывают, что защитный эффект стали растительным экстрактом зависит от вида растения и от условий проведения опытов. Добавка тетрабората натрия в водный экстракт ГШ в соотношении 10 : 1 обеспечила 100%-ный защитный эффект в водопроводной воде, так же как, и используемый для защиты от коррозии стандартный ингибитор «Diesel Guard», применение которого в растворах хлорида натрия не создает защитного эффекта, а напротив, приводит к сильной язвенной коррозии образцов.

Результаты изучения защитного действия экстракта ГШ на образцы латуни, представленные в таблице 2, показывают, что его эффективность в водной среде выше, чем в растворе хлорида натрия. Добавки тетрабората натрия приводят к повышению коэффициента защиты.

Проведено исследование продуктов коррозии методами рентгенофазового (РФА) анализа. Данные РФА указывают на образование на поверхности образцов в отсутствие ингибитора магнетита Fe_3O_4, в то время как при добавлении в систему ингибиторов на поверхности образцов формируется плотная защитная пленка, основой которой является лепидокрокит FeO(OH). Анализ ИК-спектров продуктов коррозии указывает, что наряду с полосами, относящимися к валентным и деформационным колебаниям абсорбированной воды (3550–3200 и 1630–1600 $см^{-1}$), в спектрах присутствуют полосы в области 1000–970 $см^{-1}$, отнесенные нами к колебаниям связи М–ОН, и полоса 1401 $см^{-1}$, которую мы отнесли к колебаниям ν_s (COO^-) группы (такие функциональные группы входят в состав, например, аминокислот в экстрактах). Согласно [3], пленки, образующиеся на поверхности стали после действия экстрактов, содержат, кроме железа и кислорода, фосфор, серу, хром, кальций, кремний. Сопоставляя состав экстрактов и эффективность их действия, можно сделать вывод, что защитным действием обладает, вероятно, комплекс соединений, находящихся в экстрактах.

Таблица 2. Скорость коррозии и степень защиты латуни Л80

Состав ингибитора	3% раствор NaCl		Водопроводная вода	
	Скорость коррозии, мкм/год	Степень защиты, %	Скорость коррозии, мкм/год	Степень защиты, %
Без ингибитора	14,0		3,0	
ГШ	12,0	15	0,9	70
Э–ГШ : В (10 : 1)	7,0	50	0,8	73

Список литературы

1. Щетинина Г.П., Чернов Б.Б., Земнухова Л.А., Харченко У.В. Изучение ингибирующего действия веществ, выделенных из отходов переработки растительного сырья // Транспортное дело России: сб. научных трудов. М., 2005. Вып. 3. С. 135.
2. Харченко У.В., Шкорина Е.Д., Ковехова А.В., Земнухова Л.А. Отходы переработки растительного сырья как ингибиторы коррозии // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: мат. III Всерос. конф. Барнаул, 2007. Кн. 1. С. 244–248.
3. Харченко У.В., Макаренко Н.В., Сафронов П.П. и др. Влияние отходов переработки растительного сырья на коррозию стали в агрессивных средах // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. №9. С. 1484–1489.
4. Колзунова Л.Г., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Куриленко Л.Н., Сергиенко В.И. Использование ультрафильтрации для извлечения солей фитиновой кислоты из отходов производства риса // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73. №10. С. 1644–1651.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРИ ЩЕЛОЧНОМ ГИДРОЛИЗЕ РИСОВЫХ ОТХОДОВ

О.Д. Арефьева[1], А.В. Гусаченко[1], Л.А. Земнухова [2]

[1]Дальневосточный государственный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток, 690950 (Россия)
E-mail: arod@marbio.dvgu.ru

[2]Институт химии ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток, 690068 (Россия)
E-mail: laz@ich.dvo.ru

Россия – единственная страна в мире, которая имела достаточно развитую, но совершенно не востребованную сегодня гидролизную промышленность. Продуктами гидролизной промышленности являются этиловый спирт, белковые дрожжи, фурфурол и его производные, ксилит, многоатомные спирты, углекислота.

Интерес к этой отрасли промышленности возрастает в связи с возможностью получения биотоплива и других ценных продуктов из растительных отходов.

В Институте химии ДВО РАН разрабатывается комплексная технология переработки отходов производства риса с использованием метода гидролиза растительного сырья. В образующихся гидролизатах содержится ряд экстрагируемых из растительного сырья органических и неорганических веществ, которые можно и нужно извлекать для дальнейшего использования. Например, остаток после щелочного гидролиза можно использовать для получения беленой целлюлозы, а кислотного – чистого диоксида кремния [1].

В процессе гидролиза затрачивается большое количество воды. Используемая вода загрязняется органическими и минеральными веществами и относится к грязным сточным водам.

Цель настоящей работы – оценить качество и исследовать возможности очистки сточных вод, образующихся при щелочном гидролизе рисовых отходов.

В качестве объекта исследования использовали рисовую шелуху. Гидролиз проводили 0,1 н и 1 н растворами гидроксида натрия при нагревании до 90 °С в течение 1 ч. Объемное соотношение Т : Ж составляло 1 : 13. Образовавшийся гидролизат отфильтровывали и получали раствор №1 (Р1). Осадок с фильтра промывали водой при объемном соотношении Т : Ж = 1 : 12. Процесс промывки осадка продолжали до тех пор, пока не достигли нейтральной среды в промывных водах. Растворы после каждой промывки соответственно обозначали П1, П2 и П3. Во всех растворах определяли pH, перманганатную окисляемость, цветность и минерализацию. Данные анализа представлены в таблице 1. В таблице 1 также приведены требования к сточным водам гидролизных производств при сбросе их в водоем и при использовании в системе оборотного водоснабжения [2].

Как видно из таблицы 1, для достижения необходимого значения pH требуется 3 промывки, при этом расход воды на 50 г сырья составляет 2,4 л. При гидролизе 1 н раствором гидроксида натрия количество промывок достигает 12, а расход воды – 7,6 л. В ходе промывок все значения показателей значительно уменьшаются. Минерализация и pH достигают рекомендуемых значений к сточной воде гидролизных предприятий для оборотного водоснабжения и для спуска в водоем. Цветность после третей промывки не достигает требуемых пределов для сброса сточной воды в водные объекты.

Из щелочного гидролизата (Р1) извлекали кремнийсодержащие вещества в виде кремниевой кислоты с одновременной реагентной нейтрализацией щелочного раствора. С этой целью к раствору №1 приливали по каплям раствор соляной кислоты (1 : 1) до pH=4. Надосадочную жидкость сливали и получали раствор №1* (Р1*). В Р1* определяли перманганатную окисляемость, цветность, pH и минерализацию. Данные анализа представлены в таблице 2.

Таблица 1. Показатели качества сточных вод при щелочном гидролизе 0,1 н раствором гидроксида натрия

Показатели	Р1	П1	П2	П3	Рекомендуемые пределы [2]	
					для оборотного водоснабжения	для выпуска в водоем
Перманганатная окисляемость, мгО/л	8772,4	1015,7	219,2	169,0	–	–
Минерализация, мг/л	3590	556	168	100	1500–2000	1000–1500
pH	12,02	11,51	7,99	6,60	6,5–7,5	6,5–7,5
Цветность, градусы	56000	3750	2050	1200	Не лимитируется	50–100
Расход воды, мл (на 50 г сырья)	650	600	600	600	–	–

Таблица 2. Показатели качества сточной воды до и после реагентной нейтрализации

Показатели	Р1	Р1*	Рекомендуемые пределы [2]	
			для оборотного водоснабжения	для выпуска в водоем
Перманганатная окисляемость, мгО/л	8772,4	3312,0	–	–
Минерализация, мг/л	3590	2850	1500–2000	1000–1500
pH	12,02	4,12	6,5–7,5	6,5–7,5
Цветность, градусы	56000	5500	Не лимитируется	50–100

Как видно из таблицы 2, при извлечении из раствора №1 кремниевой кислоты значения показателей качества сточной воды снижаются, однако не соответствует требованиям, предъявляемым к сточным водам гидролизных заводов и требуют дополнительной очистки.

Таким образом, проведенные исследования показали, что промывные воды, образующиеся при щелочном гидролизе рисовых отходов 0,1 н раствором гидроксида натрия, можно использовать в системе оборотного водоснабжения. Сточные воды после реагентной нейтрализации щелочного гидролизата при их доочистке также могут быть использованы в оборотном водоснабжении предприятий.

Список литературы

1. Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Федорищева Г.А., Баринов Н.Н. и др. Свойства аморфного кремнезема, полученного из отходов переработки риса и овса // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. №1. С. 27–32.
2. Штернов П.Н. Вопросы экономики водоснабжения // Водоснабжение и санитарная техника. 1979. №4. С. 4–5.

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ДИОКСИНОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ БЕЛЕНОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ СЕВЕРО-ЗАПАДА РОССИИ

А.Ф. Троянская

Институт экологических проблем Севера УрО РАН наб. Северной Двины, 23, Архангельск (Россия)
E-mail: labecoarh@yandex.ru

Производство беленой целлюлозы традиционно относится к приоритетным источникам загрязнения окружающей среды полихлорированными дибензо-п-диоксинами и дибензофуранами (ПХДД/ПХДФ) и внедрение «наилучших существующих технологий» («Best Available Technology» – BAT), является главной мерой для предотвращения их образования в технологических процессах, обозначенной в национальной природоохранной политике ведущих стран – производителей целлюлозы с развитой экономикой и отраженной в международных соглашениях в области охраны окружающей среды. Технологическое нормирование является основой для регулирования образования устойчивой труднобиодеградируемой хлорорганики в технологическом процессе и направлено на контроль технологического процесса. Так, в «Руководстве по нормированию стоков ЦБП» EPA (США), введенном еще в 1994 г., по настоящее время в схему BAT-контроля включены стоки отбельного цеха, в которых нормируется содержание 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*п*-диоксина (ТХДД) и 2,3,7,8-тетрахлордибензофурана (ТХДФ), так как при отбелке молекулярным хлором эти два конгенера составляют от 93 до 99% общей эквивалентной токсичности ПХДД/ПХДФ (I-TEQ). BAT-нормативы установлены в концентрациях, нормализованных на средний для промышленности объем отбельного стока, отнесенного на единицу продукции.

Кроме того, «производство целлюлозы с использованием элементарного хлора или образующих элементарный хлор химических веществ для отбеливания» относится к категории источников ПХДД/ПХДФ, которые входят в перечень стойких органических загрязнителей (СОЗ) «непреднамеренного производства» согласно Стокгольмской конвенции о СОЗ, подписанной Россией еще в 2002 г. Поскольку инструментом для выполнения конвенции является создание реестра СОЗ, то получение информации об изменении эмиссии ПХДД/ПХДФ в результате мер по изменению технологий отбелки является необходимым условием ее выполнения. К настоящему времени под эгидой UNEP разработано «Руководство по BAT и BEP («Best Environmental Practices») для СОЗ», что особенно актуально для стран с переходной экономикой и развивающихся стран, где «непреднамеренные» СОЗ представляют наибольшие проблемы.

В России по ряду причин нормативная база все еще ориентирована на ПДК, что сдерживает решение экологических проблем в промышленности в целом и в ЦБП в частности. На двух предприятиях ЦБП, расположенных в бассейне арктической реки Северной Двины, практическое использование модели технологического нормирования для производства беленой целлюлозы было начато в 1999 г. на Архангельском ЦБК, а с 2002 г. – на Сыктывкарском ЛПК [1]. В лаборатории экоаналитических исследований ИЭПС УрО РАН разработана методика выполнения измерений АОХ на основе ИСО 9562 (ПНД Ф 14.1:2:4.48-06), что позволило организовать мониторинг стоков, получить базовую информацию об удельной величине сброса АОХ в водоем и оценить эффективность технологий в сравнении с существующими прогрессивными BAT-нормативами, в т.ч. EPA (США) и ЕС. Позднее, на этих предприятиях полихлорированные диоксины и фураны были включены в схему BAT-контроля и среднесуточные пробы отбельного стока ежемесячно анализировались в аккредитованной лаборатории ИПЭЭ РАН (Москва) с использованием ГХ-МС высокого разрешения по методике ПНД Ф 14.1:2:4.14-97, адаптированной к US EPA 1613.

В данной работе приведены результаты практической реализации модели технологического нормирования для оценки экологической эффективности модернизации технологий отбелки сульфатной целлюлозы на Сыктывкарском ЛПК.

Сыктывкарский ЛПК – интегрированное предприятие, производит беленую сульфатную лиственную (68%) и хвойную (32%) целлюлозу, а также древесную массу, применяемые для производства различных видов картона и бумаги. Лиственная целлюлоза отбеливается по технологии ECF, включающей четырехступенчатую схему с кислородно-щелочной делигнификацией. В отбельном стоке лиственного потока 2,3,7,8-ТХДД не обнаруживался при пределе обнаружения 0,44 пг/дм^3, 2,3,7,8-ТХДФ – менее 0,56 пг/дм^3, а приведенные концентрации этих конгенеров были очень малы по сравнению с BAT-нормативами, установленными EPA для новых технологий (ECF): <10 пг/дм^3 и 31,9 пг/дм^3 соответственно. В общей концентрации токсичных конгенеров в фильтратах ступеней хлорирования и щелочения доминировали высокохлорированные октахлордибензо-п-диоксин (ОХДД), а также октахлордибензофуран (ОХДФ) и гептахлордибензофураны (ГпХДФ). Суммарный вклад 2,3,7,8-ТХДД/ТХДФ в эквивалентную токсичность составлял всего 10,3%. Конгенерный профиль ПХДД/ПХДФ в стоках отбелки довольно однороден при доминировании ГкХДД, ГкХДФ и ГпХДФ в общей эквивалентной токсичности.

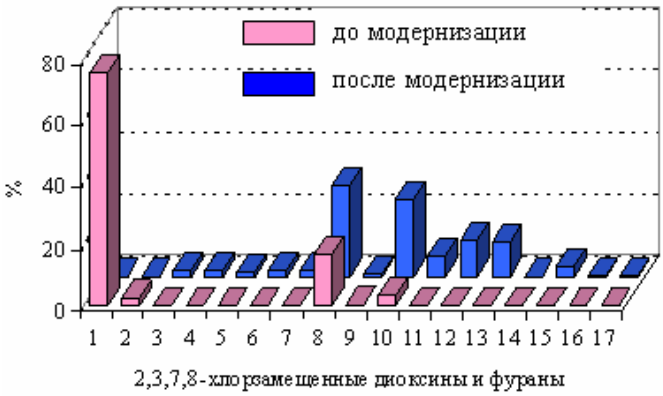
При переходе хвойного потока с традиционной технологии отбелки элементарным хлором на пятиступенчатую схему с предварительной двухступенчатой кислородно-щелочной делигнификацией удельная величина AOX в отбельном стоке сократилась в 10 раз, а удельная массовая нагрузка ПХДД/ПХДФ в эквивалентной токсичности – в 70 раз. 2,3,7,8-ТХДД еще периодически обнаруживался в фильтратах хлорирования и окислительного щелочения, но в отбельном стоке приведенные концентрации 2,3,7,8-ТХДД (0,1-8,4 пг/дм^3) и 2,3,7,8-ТХДФ (1,1-19,1 пг/дм^3) не превышали соответствующие BAT-нормативы EPA. В обшей концентрации ПХДД/ПХДФ доминировали ПХДД преимущественно за счет ОХДД, но суммарный вклад 2,3,7,8-ТХДД/ТХДФ в общую эквивалентную токсичность составлял 38,4%.

Отбельные стоки лиственного и хвойного потоков поступают в общий коллектор и направляются на биологическую очистку. В результате перехода на ECF-технологию хвойного потока медианное значение среднегодового удельного сброса AOX с биологически очищенными стоками в водоем составляло 0,124 кг/т при BAT-нормативе ЕС по медиане 0,175 кг/т.

Удельная массовая нагрузка ПХДД/ПХДФ в единицах эквивалентной токсичности в объединенном отбельном стоке сократилась в 66 раз. Концентрация ПХДД/ПХДФ в среднем сократилась с 40,6 до 1,12 пг I-TEQ/дм^3 и варьировала от 0,61 до 1,55 пг I-TEQ/дм^3. 2,3,7,8-ТХДД практически не обнаруживали при пределе обнаружения 0,31 пг/дм^3. Суммарный вклад ТХДД/ТХДФ в общую токсичность составлял 29,71% по сравнению с 92,34% при отбелке молекулярным хлором. Приведенные концентрации 2,3,7,8-ТХДД не превышали 4,9 пг/дм^3, а уровни 2,3,7,8-ТХДФ варьировали от 3,1 до 11,4 пг/дм^3, не превышая BAT-нормативов EPA.

Как показано на рисунке, усредненные конгенерные профили ПХДД/ПХДФ в общем отбельном стоке после перехода хвойного потока на технологию ECF заметно изменились. В общей концентрации доминировали ПХДД за счет ОХДД, но по вкладу в I-TEQ преобладали ПХДФ в основном за счет 2,3,7,8-ТХДФ и 2,3,4,7,8-пентахлордибензофурана (ПеХДФ), отражая доминирующий вклад выбросов от процессов сжигания/горения, наиболее распространенных в окружающей среде.

В результате BAT-контроля ПХДД/ПХДФ в общем отбельном стоке «до» и «после» модернизации хвойного потока получены данные для оценки экологической эффективности проведенных преобразований и годовой эмиссии в отбельные сточные воды. Годовая эмиссия 2,3,7,8-ТХДД/ТХДФ в общий отбельный сток сократилась в 60 раз, составляя 0,016 г I-TEQ по сравнению с 0,989 г I-TEQ при использовании элементарного хлора. Фактор эмиссии 2,3,7,8-ТХДД/ТХДФ для стоков отбелки лиственной и хвойной целлюлозы по технологии ECF сократился на два порядка, составляя 0,019 мкг I-TEQ/т в.с. целлюлозы по сравнению с базовым 2,34 мкг I-TEQ/т и в три раза по сравнению с установочным фактором эмиссии для новых технологий отбелки 0,060 мкг I-TEQ/т [2].



Нормализованные изомер-специфические профили ПХДД/ПХДФ в общем отбельном стоке производства беленой сульфатной целлюлозы (I-TEQ) Обозначения: 1 – 2,3,7,8-ТХДД; 2 – 1,2,3,7,8-ПеХДД; 3 – 1,2,3,4,7,8-ГкХДД; 4 – 1,2,3,6,7,8-ГкХДД; 5 – 1,2,3,7,8,9-ГкХДД; 6 – 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД; 7 – ОХДД; 8 – 2,3,7,8-ТХДФ; 9 – 1,2,3,7,8-ПеХ ДФ; 10 – 2,3,4,7,8-ПеХДФ; 11 – 1,2,3,4,7,8-ГкХДФ; 12 – 1,2,3,6,7,8-ГкХДФ; 13 – 2,3,4,6,7,8-ГкХДФ; 14 – 1,2,3,7,8,9-ГкХДФ; 15 – 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ; 16 – 1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ; 17 – ОХДФ

Таким образом, применение принципов технологического нормирования позволяет оценить экологическую эффективность процесса относительно современных международных стандартов, обеспечивая конкурентоспособность предприятия. Полученные данные о современном уровне эмиссии и конгенерном профиле ПХДД/ПХДФ в стоках отбелки целлюлозы позволяют оценить их вклад в формирование загрязнения иловых осадков от биологической очистки стоков, включая муниципальные, а также являются базовой информацией для идентификации источников загрязнения реки Вычегды в условиях промышленно-урбанизированных территорий.

Список литературы

1. Троянская А.Ф. и др. Реализация модели технологического нормирования для обеспечения экологической безопасности производства сульфатной целлюлозы на предприятиях севера России // PAP-FOR 2006: Пленарные доклады 9 Международной научно-технической конференции, СПб., 2006. С. 43–48.
2. Draft guidelines on best available techniques and provisional guidance on best environmental practices relevant to Article 5 and Annex C of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, April 2006.

ВЛИЯНИЕ ВИДА ПРОМЫВКИ НА СНИЖЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ AOX В БЕЛЕНОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЛИСТВЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЕ

А.В. Кокшаров, О.Б. Стебунов

ОАО «ВНИИБ» (Россия) E-mail: alexkoksharov@gmail.com

В процессе отбелки сульфатной лиственной целлюлозы с использованием хлорсодержащих реагентов образуются хлорорганические соединения, которые могут представлять опасность. В практике указанные соединения принято характеризовать показателем AOX (Adsorbable Organic Halogen), который измеряется согласно стандарту ISO 9562:1989. Современные схемы отбелки, применяемые на практике, не предполагают использование элементарного хлора и гипохлорита натрия. Отбелка ведется в основном с использованием кислородсодержащих реагентов, гидроксида натрия и диоксида хлора. В литературных данных практически отсутствует информация по влиянию вида и условий промывки сульфатной лиственной целлюлозы на снижение AOX в целлюлозе, поэтому исследование данного вопроса представляет несомненный научный и практический интерес.

Для исследования влияния промывки на снижение AOX брали целлюлозу, сваренную сульфатным способом из смеси березы и осины (50:50) после отбелки без элементарного хлора (ECF). Расход диоксида хлора на отбелку составил 29 кг/т абсолютно сухой целлюлозы в единицах активного хлора.

В представленных результатах (табл.) показано количество AOX в беленой сульфатной целлюлозе после разных видов промывок.

Как видно из таблицы, при промывке целлюлозы дистиллированной водой и водным раствором SO_2 заметного снижения AOX в целлюлозе не происходит. Снижение AOX на 25% произошло при обработке NaOH, что подтверждает ранее полученные результаты [1]. При обработке целлюлозы этиловым спиртом содержание AOX в целлюлозе снизилось на 23%, при обработке целлюлозы хлористым метиленом содержание AOX в целлюлозе снизилось только на 9%. Возможно это связано с тем, что количество экстрактивных веществ в этой целлюлозе, извлеченных этиловым спиртом составило 0,34%, а хлористым метиленом – 0,11%.

Из представленных данных видно, что наибольшее снижение содержания AOX в целлюлозе происходит после обработки щелочью и этиловым спиртом. Обработка водным раствором SO_2, водой и хлористым метиленом незначительно снижает содержание AOX в целлюлозе.

Содержание AOX в беленой сульфатной лиственной целлюлозе

Вид промывки целлюлозы	Концентрация AOX в пробе, мг/кг а.с. целлюлозы
Без промывки	167
Обработка NaOH*	125
Обработка дистиллированной водой, 1 ступень**	159
Обработка дистиллированной водой, 2 ступени**	150
Обработка этиловым спиртом***	128
Обработка хлористым метиленом***	152
Обработка водным раствором SO_2****	165

* Обработка при расходе NaOH – 5 кг/т а.с.ц-зы, температуре 60˚С, концентрации массы 11%, продолжительность обработки 120 мин

** Обработка целлюлозы при температуре 20 °С , целлюлоза была разбавлена до 1,5%, затем отжата до 14%.

*** Продолжительность обработки – 2 ч

**** Обработка при расходе SO_2 – 4 кг/т а.с.ц-зы, температура – 20 °С, концентрация массы – 11%, продолжительность обработки – 60 мин

Список литературы

1. Кокшаров А.В., Стебунов О.Б. Влияние температуры и продолжительности отбелки сульфатной лиственной целлюлозы диоксидом хлора на образование AOX в целлюлозе // Химия и технология растительных веществ: матер. V Всерос. науч. конф. Уфа, 2008. С. 155.

СОРБЦИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ

Э.Р. Оскотская[1], Н.Н. Басаргин[2], А.В. Осипова[1]

[1]Орловский государственный университет, ул. Комсомольская, 95, Орел, 302026 (Россия) E-mail: alla_o80@mail.ru

[2]Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Старомонетный пер., 35, Москва, 109017 (Россия)

Цинк характеризуется как большой биохимической активностью, позволяющей считать его индикатором терригенного стока, седиментации, так и высокой эффективностью накопления в водорослях и планктоне, что

определяет его особую значимость для биоты [1]. Вместе с тем этот металл обладает кумулятивным действием: он способен накапливаться в определенных органах, особенно в печени и почках, может представлять онкогенную и мутагенную опасность [2, 3]. В основе проявления цинковой интоксикации лежат конкурентные отношения цинка с рядом других металлов. Избыточное поступление цинка в организм человека и теплокровных животных сопровождается падением содержания кальция в крови и костях, одновременно нарушается усвоение фосфора [4]. Экологический контроль подобных элементов-токсикантов на уровне значительно ниже ПДК требует разработки и применения простых экспрессных и избирательных методов анализа растительных объектов [5].

Этим требованиям удовлетворяют сорбционные методы концентрирования с применением полимерных хелатообразующих сорбентов (ПХС), содержащих в своей матрице хелатообразующие функционально-аналитические группы (ФАГ). Сорбенты нетоксичны, устойчивы (в растворах и в сухом виде) при длительном хранении, а твердые концентраты удобны для транспортировки в экспедиционных условиях [6]. Использование методов предварительного концентрирования позволяет выделять микроэлементы из большого объема солевого раствора сложного состава, понизить предел обнаружения, устранить или значительно уменьшить влияние макрокомпонентов, что повышает точность и правильность анализа.

Цель настоящего исследования заключалась в изучении химико-аналитических свойств ПХС в процессе концентрирования цинка и определении условий процесса хемосорбции.

Условия сорбции (время, температура, $pH_{опт.}$, pH_{50}) исследовали по описанной методике [6]. Величины pH_{50} сорбции определяли графически из зависимости R (%) – pH, где R – степень извлечения элемента. Величину сорбционной емкости сорбента (СЕС) по исследуемому катиону определяли как количество милиграммов элемента, сорбированное 1 г сорбента.

Экспериментальным путем определены оптимальные условия процесса сорбции цинка: pH, температура и время (табл.). На рисунке 1 показано влияние кислотности среды на сорбцию ионов цинка монозамещенными сорбентами, на рисунке 2 – дизамещенными.

Все исследуемые сорбенты количественно (R=100%) сорбируют цинк при комнатной (20±2 °С) температуре и перемешивании на магнитной мешалке в течение 20–40 мин. Повышение температуры до 60 °С сокращает время сорбции незначительно – на 5–10 мин (рис. 2) – и влечет разрушение хелатов.

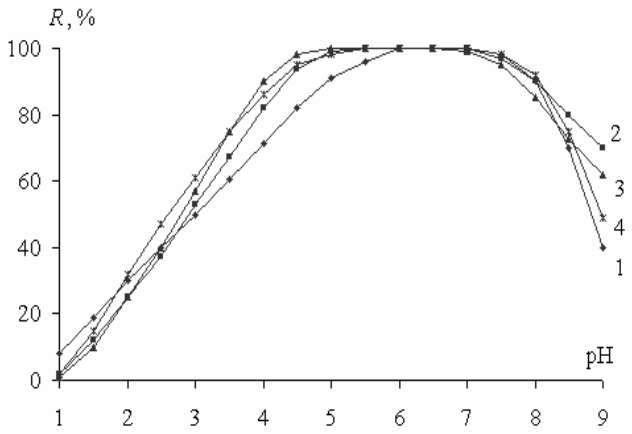


Рис. 1. Влияние кислотности среды на процесс сорбции ионов цинка монозамещенными сорбентами (№№ 1–4)

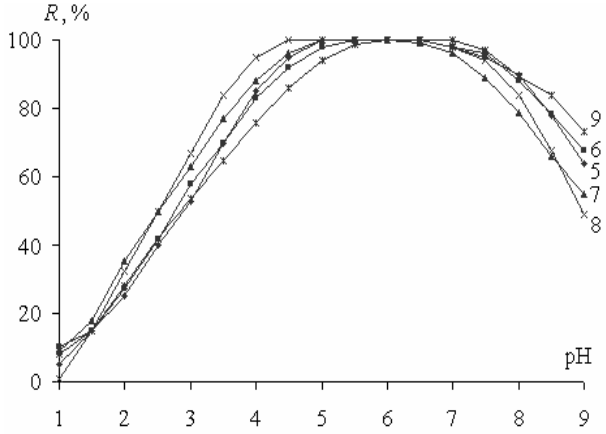


Рис. 2. Влияние кислотности среды на процесс сорбции ионов цинка дизамещенными сорбентами (№№ 5–9)

Физико-химические и аналитические характеристики сорбентов и процесса хемосорбции цинка (t = 20±2 °С, μ=1, R = 98–100%)

№ п/п	Сорбент	$pH_{опт}$	pH_{50}	CEC_{Zn}, мг/г	τ, мин	$D \cdot 10^{-3}$, мл/г
1	Полистирол-2-окси-<1-азо-1'>-2′-оксибензол	5,7–7,5	3,0	12,74	40	51
2	Полистирол-2-окси-<1-азо-1'>-2′-окси- 5′-хлорбензол	4,8–7,4	2,9	15,14	20	40
3	Полистирол-2-окси-<1-азо-1'>-2′-окси-5′-сульфобензол	4,4–7,2	2,7	15,95	30	63
4	Полистирол-2-окси-<1-азо-1'>-2′-окси-5′-нитробензол	4,8–7,4	2,6	17,42	25	33
5	Полистирол-2-окси-<1-азо-1'>-2′-окси-3′-сульфо-5′-хлорбензол	4,7–6,9	2,8	16,96	30	39
6	Полистирол-2-окси-<1-азо-1'>-2′-окси-3′,5′-дисульфобензол	5,0–7,2	2,7	18,24	35	52
7	Полистирол-2-окси-<1-азо-1'>-2′-окси-3′-сульфо-5′-нитробензол	4,4–6,8	2,5	20,58	20	60
8	Полистирол-2-окси-<1-азо-1'>-2′-окси- 3′ ,5′ -динитробензол	4,2–7,1	2,5	21,53	25	41
9	Полистирол-2-окси-<1-азо-1'>-2′-окси-3′-карбокси-5′-сульфобензол	5,3–7,4	2,9	13,85	35	46

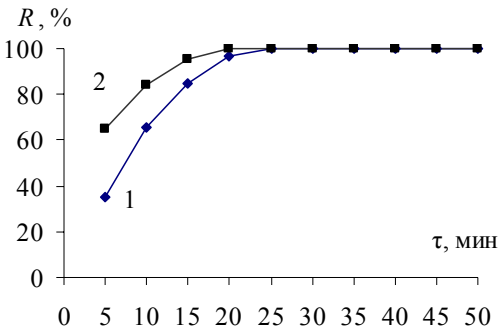


Рис. 3. Влияние времени перемешивания на процесс сорбции цинка сорбентом полистирол-2-окси-<1-азо-1'>-2'-окси-3',5'-динитробензол (№8) при 20 °С (1) и 60 °С (2)

Сорбционная емкость сорбента по отношению к иону цинка (CEC_{Zn}) определяется из изотермы сорбции для исследуемой системы «сорбент–элемент». Величины сорбционной емкости сорбента находятся в диапазоне 12,74–21,53 мг Zn / г сорбента (табл.).

Исследована возможность и определены условия десорбции элемента после концентрирования на предлагаемом сорбенте. Количественно десорбировать ионы цинка с сорбента позволяет промывка концентрата-сорбата на фильтре 5 мл 3 М HNO_3 или 10 мл 3 М HCl. Установлено, что возможно многократное (10–15 циклов хемосорбции) использование регенерированного сорбента для процессов концентрирования; сорбционная емкость сорбента при этом не изменяется.

Полученные данные были использованы для разработки новой методики концентрирования и последующего инверсионно-вольтамперометрического определения ионов цинка в растительных объектах (на примере томатов).

Список литературы

1. Роева Н.Н., Ровинский Ф.Я., Кононов Э.Я. Специфические особенности поведения тяжелых металлов в различных природных средах // Журнал аналитической химии. 1996. Т. 51. №4. С. 384–297.
2. Некоторые вопросы токсичности металлов / под ред. Х. Зигеля, А. Зигель. М., 1993. 368 с.
3. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М., 1996.
4. Байдман А.Л., Гудзовский Г.А. и др. Вредные химические вещества. Неорганичекие соединения I–IV групп. Л., 1988. 512 с.
5. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Л., 1985.
6. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Голосницкая В.А. и др. Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов. М., 1980.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В РАСТЕНИЯХ ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫМИ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМИ СОРБЕНТАМИ

Э.Р. Оскотская[1], Н.Н. Басаргин[2], С.В. Чепелев[1], Ю.Г. Розовский[2]

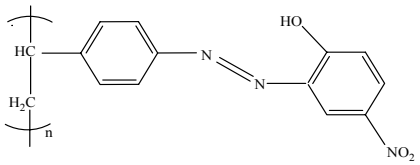
[1]Орловский государственный университет, ул. Комсомольская, 95, Орел, 302026 (Россия)
E-mail: alla_o80@mail.ru

[2]Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Старомонетный пер., 35, Москва, 109017 (Россия)

Решение многих экологических проблем требует определения элемента–токсиканта свинца на уровне микроколичеств. Свинец обладает кумулятивным и пролонгированным действием и относится к классу I по токсичности, что вызывает необходимость определения следовых количеств элемента на уровне значительно ниже ПДК. Свинец накапливается в листьях растений, особенно репы, кабачка, ели, томатах [1, 2]. Попадая в организм человека с растительной пищей, свинец вызывает серьезные нарушения здоровья. Современные физико-химические методы анализа не всегда обеспечивают прямое определение следов Pb(II) из-за влияния матричного состава пробы или низких концентраций определяемого элемента. В связи с этим возникает необходимость поиска и разработки новых, экспрессных и точных способов концентрирования и определения микроколичеств Pb(II). Использование метода предварительного концентрирования с использованием ПХС позволяет выделить определяемые элементы из большого объема солевого раствора сложного состава, снизить предел обнаружения, устранить полностью или значительно снизить влияние фоновых макроэлементов, что повышает точность и чувствительность анализа [1]. Характерным отличием ПХС от других типов сорбентов является наличие в полимерной матрице функционально-аналитических групп (ФАГ), способных взаимодействовать с находящимися в растворе ионами элементов с образованием комплексов [3].

Синтезирован новый класс ПХС на основе аминополистирола с окси-азо-ФАГ и *п*-заместителями разной электронной природы. Сорбенты представляют собой тонкодисперсные порошки темно-коричневого цвета, нерастворимые в воде, кислотах, щелочах и органических растворителях. ПХС после очистки имели квалификацию «х.ч.».

Фрагмент структуры с ФАГ:



где X – заместители: H, Br, NO_2, NH_2, COOH, SO_3H, CH_3, AsO_3H_2.

В данной работе рассматривается образование тройных комплексов между сорбентом, элементом и органическим соединением. В качестве третьего компонента в систему вводили 3,5-динитрофенол. Целью работы является концентрирование и выделение микроколичеств ионов свинца новыми ПХС с последующим спектрофотометрическим определением свинца в растительных объектах (листья ели) в Орле.

Исходный раствор ионов свинца (II) с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением навески металла (99,99%) в концентрированной азотной кислоте. Рабочие растворы готовили разбавлением исходного раствора [5].

Кислотность среды измеряли pH-метром Иономер И-500 с точностью измерения ± 0,05 ед. pH. Контроль концентрации свинца в растворах после сорбции и десорбции определяли на спектрофотометре СФ-26 при $\lambda_{опт}$ = 655 нм, с органическим реагентом Арсеназо III [3]. Условия сорбции (время, температура, $pH_{опт}$, pH_{50}) исследовали по описанной методологии. Опыты по изучению оптимальных условий сорбции проводили в растворах объемом 25 мл, содержащих 25 мкг свинца, 25 мг сорбента и 100-кратный избыток 3,5-динитрофенола. Величину pH_{50} определяли графически из зависимости: степень сорбции *R*(%) – pH раствора. Величину сорбционной емкости сорбента (СЕС по свинцу) рассчитывали как количество ммолей Pb^{2+}, сорбированное 1 г сорбента (табл. 1) [3, 4].

Все исследуемые сорбенты количественно (*R* = 100%) сорбируют свинец при температуре 20±2 °С и перемешивании на магнитной мешалке в течение 15 мин. Повышение температуры до 60 °С сокращает время сорбции, но ведет к разрушению комплексов. Сорбционная емкость сорбента по иону свинца составляет 15,0 мг свинца /г сорбента. Количественная десорбция свинца с сорбента достигается промывкой концентрата на фильтре 10 мл 2 М раствора азотной кислоты (табл. 1).

Методика сорбции, десорбции и определения Pb(II) в листьях ели. К навеске измельченной хвои массой 10 г в ступке приливали 25 мл 50%-ного раствора этилового спирта и тщательно измельчали [3]. Полученный экстракт из ступки переносили в тигель и нагревали на электрической плитке до выпаривания экстракта для переведения свинца в раствор. 5 мл концентрированной азотной кислоты приливали к сухому остатку и нагревали на плитке до испарения жидкости. Сухой остаток в тигле прокаливали в муфельной печи до полного озоления. К полученной гравиметрической форме приливали 1 мл концентрированной HNO_3 и переносили в мерную колбу на 25 мл, содержимое доводили дистиллированной водой до метки. Для анализа брали 10 мл полученного раствора, прибавляли 50 мг сорбента полистирол-(4-азо-1')-2'-окси-5'-нитробензола и 10 мл раствора 3,5-динитрофенола с концентрацией 25 мкг/мл, устанавливали оптимальное значение pH 3–4,5 с помощью растворов азотной кислоты и уротропина. Раствор перемешивали на магнитной мешалке в течение 15 мин при t = 20±2 °С. Сорбент отфильтровывали на фильтр «синяя лента», концентрат промывали 3–4 раза 10 мл дистиллированной воды и десорбировали ионы свинца 10 мл 2 М раствора азотной кислоты. Параллельно проводят контрольный опыт, включающий в себя все процедуры и используемые реагенты, сорбент. Конечное определение микроколичеств свинца в растворе концентрата после десорбции определяли с помощью Арсеназо III, при $\lambda_{опт}$ = 655 нм (*l* = 1 см) [3]. Разработанную методику использовали для анализа голосеменных (табл. 3).

Правильность спектрофотометрического определения после предварительного концентрирования проверяли методом «введено-найдено» на стандартных образцах водных растворов (табл. 2).

Таблица 1. Химико-аналитические характеристики сорбента и процесса хемосорбции свинца (*t* = 20±2 °С, μ = 1)

№	Название сорбента и третьего компонента	$pH_{опт}$	*R*, %	CEC_{Me}, мг/г	Время τ, мин	pH_{50}
1	Полистирол-(4-азо-1')-2'-окси-5'-нитробензол + 3,5-динитрофенол	3–4,5	100	15,0	15	1,5
2	Полистирол-(4-азо-1')-2'-окси-5'-аминобензол + 3,5-динитрофенол	3–5	100	13,0	15	2
3	Полистирол-(4-азо-1')-2'-окси-5'-карбоксибензол + 3,5-динитрофенол	4,5–5,5	100	11,0	15	2,5
4	Полистирол-(4-азо-1')-2'-окси-5'-бромбензол + 3,5-динитрофенол	3,5–5	100	13,0	15	2
5	Полистирол-(4-азо-1')-2'-окси-5'-метилбензол + 3,5-динитрофенол	3–3,5	100	8,0	20	2
6	Полистирол-(4-азо-1')-2'-окси-5'-бензол + 3,5-динитрофенол	3,5–6	100	12,0	20	2
7	Полистирол-(4-азо-1')-2'-окси-5'- сульфобензол + 3,5-динитрофенол	3–4,5	100	9,0	15	2
8	Полистирол-(4-азо-1')-2'-окси-5'- арсонобензол + 3,5-динитрофенол	2,5–3,5	100	11,0	30	1,5

Таблица 2. Проверка правильности сорбционно-атомно-абсорбционного и сорбционно-спектрофотометрического определения свинца (II) в стандартных образцах водных растворов методом «введено-найдено» (P = 0,95, n = 10)

Элемент	Содержание, мкг/л	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л		s_r	
			ААС	Спектрофотометрия	ААС	Спектрофотометрия
Pb(II)	0	5	5,2±0,1	5,3±0,2	0,01	0,02
	10	10	20,2±0,3	20,4±0,3	0,02	0,03

Таблица 3. Содержание свинца в листьях ели при спектофотометрическом определении микроколичеств свинца с использованием полистирол-(4-азо-1')-2'-окси-5'-нитробензола (P = 0,95, n = 10)

№	Листья ели (хвоя)	Введено Pb^{2+}, мкг/л	Найдено Pb^{2+}, мкг/л	s_r
1	В центре Орла	0	1,7±0,1	0,02
		10,0	11,8±0,3	0,03
2	Около магистрали в Орле	0	3,7±0,2	0,01
		10,0	13,9±0,5	0,04

Предлагаемый метод определения свинца в анализе листьев ели, включающий в себя предварительное концентрирование свинца новым ПХС – полистирол-(4-азо-1')-2'-окси-5'-нитробензолом, позволяет выделять определяемый элемент из растительных объектов, содержащих высокие концентрации матричных элементов. Данная методика обеспечивает надежное и правильное определение Pb(II) с воспроизводимостью s_r = 0,01–0,03, и ее можно использовать для определения свинца и в других растительных объектах.

Список литературы

1. Оскотская Э.Р., Басаргин Н.Н., Карпушина Г.И. Теоретические и практические аспекты применения ПХС с о-окси-карбокси-ФАГ в анализе объектов окружающей среды на содержание Pb, Zn, Cd, Cu, Co, Ni, V, Cr, Mn.: монография. Орел, 2006. Т. 2. 145 с.
2. Вредные химические вещества: Неорганические соединения элементов I–IV групп: справочник / под ред. В.А. Филова. Л., 1988.
3. Басаргин Н.Н. Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов. М., 1980. С. 82–116.
4. Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., Осипова А.В. Закономерности хелатообразования в ряду полимерных сорбентов и их комплексов с ионами меди (II) и свинца (II) // Журнал неорганической химии. 2007. Т. 52. №9. С. 1–5.
5. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., 1962. 311 с.

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ОБРАЗЦОВ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ПО ДАННЫМ ЯМР ^{1}H

Л.А. Земнухова[1], Т.А. Бабушкина[2], Т.П. Климова[2], А.Н. Холомейдик[1]

[1]Институт химии ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток, 690068 (Россия)
E-mail: anik@ich.dvo.ru

[2]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва (Россия)

Известно, что плодовые оболочки риса (лузга, шелуха), образующиеся в качестве отходов на крупозаводах, содержат до 20% аморфного кремнезема. Их низкая стоимость и сорбционные свойства по отношению к разным веществам давно привлекают внимание исследователей [1]. В [2] изучена сорбция ряда ионов металлов из растворов (Cr (III), Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II)) рисовой шелухой и ее остатком после обработки щелочью, а в [3] – сорбционные свойства продуктов переработки рисовой шелухи, полученных кислотно-щелочным гидролизом и/или термообработкой при различных температурах по отношению к ионам металлов Cu(II), Cd(II), Pb(II) и Fe(III) в водных растворах. Выявлен сорбент, позволяющий отделить ионы Pb(II) и Cu(II) от ионов Cd(II) [4]. Для выяснения механизма сорбции кремнийсодержащими сорбентами из растений необходимы сведения об их структуре.

Настоящая работа посвящена изучению пористой структуры образцов аморфного кремнезема, полученных разными способами из кремнефильных растений (солома и шелуха риса, хвоя лиственницы, стебли хвоща) и диатомовых водорослей в сравнении с коммерческими образцами, которые производят в промышленности из минерального сырья.

Исследованные образцы (1–10) представлены в таблице. Аморфный кремнезем получен из шелухи и соломы риса (*Oryza sativa L.*; 1–4), стеблей хвоща лесного (*E. Sylvaticum. L.*; 5) и хвои лиственницы даурской (*Larix duherica Turcz.*; 6–7). Шелуху просеивали через сито, для опытов отбирали фракцию с размером частиц не менее 2 мм, солому и стебли хвоща измельчали на части длиной ~ 10 мм, затем промывали водой и сушили на воздухе. Диоксид кремния выделяли двумя способами: путем окислительного двухстадийного обжига расти-

тельного сырья, аналогично [5], или путем осаждения раствором соляной кислоты при pH = 4 из щелочных растворов, образовавшихся после обработки сырья 1 н раствором гидроксида натрия. Для сравнения свойств были также изучены образец диатомита из Австралии (8) и коммерческие реактивы «Кремнезем для тонкослойной хроматографии (ТСХ)» (производство предприятия «Красный пролетарий», Россия; 9) и «Кремниевая кислота, $SiO_2 \cdot n\ H_2O$» (10), которые получают из минерального сырья. Все образцы были ранее исследованы методами химического, рентгенофазового, термогравиметрического и ИК-спектроскопического анализа. Содержание диоксида кремния дано в таблице. Величина удельной поверхности определена по сорбции метиленового голубого, согласно методике [6]. Образцы аморфного кремнезема, выделенные из различных кремнефильных растений, отличаются по содержанию в них диоксида кремния (61–97%) и воды (1–17%). Величина удельной поверхности изменяется в диапазоне 25–309 $м^2/г$.

Исследование распределения пор по размерам и изучение характера связи молекул воды на поверхности и внутри пор увлажненных образцов проведено методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР ^1H) в диапазоне температур от –73 до 25 °С по методике, описанной в [7], на спектрометре WM-250 с использованием в качестве внешнего стандарта дейтерированного метилового спирта. Для получения увлажненных образцов (1'–10') исходные заливали горячей (~100 °С) водой, выдерживали час, а затем высушивали на воздухе с помощью бумажных фильтров.

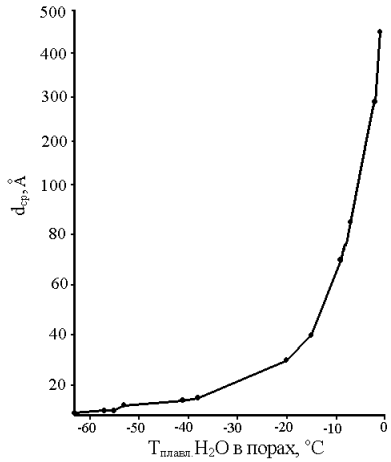
Оценка диаметра пор образцов 1'–10' проведена по уравнению Гиббса-Томсона, связывающего понижение температуры плавления малоразмерных объектов (вода в порах) с уменьшением их размеров по формуле: $\Delta T = K/d$, где ΔT – разность температур плавления воды в объеме и малой поре, d –диаметр поры; К – коэффициент, зависящий от термодинамических свойств жидкости (для воды К = 583 град/Å) (см. в [7]). Полученные данные представлены в таблице.

Исследованные образцы аморфного кремнезема из растений отличаются друг то друга размером пор, который изменяется в диапазоне от 9 до 450 Å. Вещества могут быть также монопористыми (1', 6', 7', 8') или иметь поры разного диаметра (2', 3', 4', 5').

Температура плавления воды в порах изученных образцов зависит от диаметра пор, как показано на рисунке, и изменяется от –63 до –1 °С. Наиболее низкая температура (–63 °С) зафиксирована для пор с диаметром 9 Å (3').

Наибольший диапазон изменения температуры плавления воды (ΔT = 48°) характерен для пор с малым диаметром (9–40 Å). Для более крупных пор (40–450 Å) температурный интервал изменения составляет 14°.

Пористость образцов диоксида кремния из минерального сырья (9' и 10') зависит, видимо, от способа их получения, как и для образцов (1'–3').



Зависимость температуры плавления воды ($T_{плавл.}H_2O$, °С) в порах от их диаметра ($d_{ср}$, Å) по данным метода ЯМР ^1H

Температура плавления ($T_{пл.}$) воды в порах образцов аморфного кремнезема и средний размер пор ($d_{ср.}$) по данным ЯМР ^1H

№ образца (шифр сырья*, способ получения**)	$d_{ср.}$, Å	$T_{плавл.}H_2O$ в порах, °С	Содержание пор с разным диаметром, %	Содержание, %		$S_{уд}$, $м^2/г$
				SiO_2	H_2O	
1' (РШ), а	85	–7	~100	97,4	2,20	309,6
2' (РШ), б	10 290	–57 –2	35 65	87,85	11,30	158,0
3' (РШ), в	9 15 40	–63 –38 –15	<10 20 70	88,7	11,30	158,0
4' (РС), г	14 75	–41 –8	50 50	93,62	1,08	309,2
5' (СХ), г	30 450	–20 –1	40 60	88,43	1,65	30,0
6' (Хв.листв.), а	20	–43	~100	80,3	1,10	25,0
7' (Хв.листв.), г	12	–53	~100	83,6	1,40	25,5
8' (ДВ)	290	–2	~100	67,03	14,06	82,5
9' (ТСХ)	70	–9	~100	84,90	15,10	140,8
10' (Кр.к.)	10 70	–55 –8	70 30	83,04	16,96	150,6

Примечание. *Шифр сырья: РШ - шелуха риса; РС – солома риса; СХ – стебли хвоща; Хв.листв. – хвоя лиственницы; ДВ – диатомовые водоросли; ТСХ – кремнезем для ТСХ («Красный пролетарий»); Кр.к. – Реактив «Кремниевая кислота, $SiO_2 \cdot n\ H_2O$» (ГОСТ 4214 – 78).

**Способ получения образцов: *а)* окислительный обжиг сырья при 400 и 500°С; *б)* осаждение кислотой щелочного экстракта сырья; *в)* образец вначале получен по способу *б)*, затем нагрет до 600 °С, растворен в 1 н NaOH и повторно осажден HCl; *г)* обработка сырья 0,1 н раствором HCl, затем – переработка по способу *а)*.

Список литературы

1. Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василюк Н.С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи // Российский химический журнал (Журн. Российского химич. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. 48. №3. С. 116–124.
2. Marshall W.E., Champagne E.T., Evans W.J. Use of rise milling byproducts (hulls & bran) to remove metal ions from aqueous solution // J. Environ. Sci. Heals. 1993. V. 28. №9. P. 1977–1992.
3. Шевелева И.В., Холомейдик А.Н., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Куриленко Л.Н. Сорбенты на основе рисовой шелухи и продуктов ее переработки // Новые достижения в химии и химической технологии: мат. II Всерос. конф. Барнаул, 2005. Кн. II. С. 672–675.
4. Пат. 2292305 РФ. Способ извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов / Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Холомейдик А.Н., Шевелева И.В. // БИ. 3. 2007.
5. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Егоров А.Г., Сергиенко В.И. Исследование условий получения, состава примесей и свойств диоксида кремния из отходов производства риса // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. №2. С. 324–328.
6. ГОСТ 4453-74. Уголь активированный, осветляющий, древесный, порошкообразный. Технические условия.
7. Земнухова Л.А., Бабушкина Т.А., Климова Т.П. Исследование методом ЯМР ^{1}H состояния воды в образцах аморфного кремнезема из рисовой шелухи // Журнал органической химии. 2007. Т. 77. №6. С. 917–922.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА СВОЙСТВА СОРБЕНТА ИЗ ЛУБА БЕРЕЗЫ

Е.В. Веприкова, М.Л. Щипко

Институт химии и химической технологии СО РАН, ул.К.Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: shchipko@krsk.info

Эффективность использования сорбентов в медицине определяется наряду с их адсорбционной активностью в отношении токсинов различной природы и удобной формой приема активного препарата, обеспечивающей максимальный детоксицирующий эффект. Для грануляции и таблетирования материалов для энтеросорбции используются различные вспомогательные вещества, которые способны сорбироваться на поверхности частиц и снижать адсорбционную активность лекарственных форм по отношению к токсинам [1–3].

Таким образом, выбор вспомогательных веществ (связующих, модификаторов и др.) требует комплексного подхода с учетом их влияния на физико-химические и адсорбционные свойства активного материала.

Цель данной работы – изучение влияния распространенных в медицинской практике модификаторов на адсорбционные характеристики сорбента из луба березы.

Объектом исследования в данной работе является энтеросорбент (СКБ), полученный из луба березы обработкой 2% NaOH по методике, описанной в работах [4, 5]. Энтеросорбент представляет собой порошкообразный материал с крупностью частиц не более 250 мкм. Содержание основных компонентов в сорбенте составляет (процент от массы абсолютно сухого сорбента – а.с.с.): суммарное количество легко- и трудногидролизуемых полисахаридов – 26,3; лигнина – 49,6; водорастворимых веществ – 3,8; золы – 1,6. Влажность сорбента – 4,8%.

В качестве веществ-модификаторов были использованы водные растворы крахмала картофельного (ГОСТ 7699-78) и желатина (П-11, ГОСТ 11293-89) различной концентрации, а также 60% раствор сахарозы. Концентрации растворов веществ – модификаторов и вводимые количества в сорбент были выбраны на основании данных, приводимых в литературе [3]. Растворы модификаторов смешивали с порошком сорбента СКБ и высушивали при температуре 50–60 °С.

Свойства сорбентов в различных сочетаниях с упомянутыми модификаторами оценивали по сорбционной активности в отношении веществ–маркеров с различной молекулярной массой: йоду, метиленовому-синему, моделирующим низкомолекулярные токсины, цианокобаламину (витамину B_{12}), представляющему «среднемолекулярные» токсиканты, и белку (желатину). Определение сорбционной активности сорбентов методом поглощения йода из водного раствора проводили по ГОСТ 6217-74. Тестирование сорбции метиленового синего, витамина B_{12} и желатина проводили по методике, рекомендованной для оценки адсорбционной способности энтеросорбентов и их лекарственных форм [6, 7]. Аналогичным образом определяли активность модифицирующих веществ по этим маркерам.

Влияние количества введенного в сорбент модификатора на его структурно-сорбционные свойства оценивали по величине предельного сорбционного объема (Ws) и адсорбции всех исследованных маркеров из водных растворов. Данные таблицы показывают, что модификация исходного сорбента растворами всех использованных веществ приводит к уменьшению значений Ws, что должно сопровождаться снижением величин адсорбции выбранных маркеров. Как показывают полученные данные, уменьшение значений Ws с ростом количеств вводимых модификаторов сопровождается снижением величин адсорбции среднемолекулярного маркера – витамина B_{12} и белка (желатина) независимо от природы вещества – модификатора. Этот факт объясняется снижением объема пор, доступных для данных маркеров, в результате сорбции модификатора частицами сорбента. Изменения сорбции низкомолекулярных маркеров – йода и метиленового синего – зависят от природы веществ – модификаторов, т.е. от их способности взаимодействовать с данными маркерами.

Свойства сорбента СКБ и его модифицированных образцов

Сорбент, модификатор	$M_{мод.}$, % от $m_{СКБ}$	Ws, $см^3/г$	A_{J2}, %	Амс, мг/г	A_{B12}, мг/г	$A_{жел}$, мг/г	$t_{см}$, мин
СКБ	0	0,187	32,7	64,4	2,9	33,6	5,0
СКБ,	127,7	0,118	18,5	45,9	2,3	20,3	0,5
сироп сахарозы	91,4	0,135	20,2	51,0	2,6	22,4	1,0
	50,0	0,148	28,3	56,4	2,8	24,3	1,5
СКБ,	20,8	0,117	30,0	46,2	2,4	23,9	1,5
клейстер	12,2	0,124	28,5	48,9	2,6	27,1	1,5
крахмала	9,1	0,139	30,6	53,4	2,8	29,8	2
СКБ,	22,7	0,147	32,9	64,2	2,1	3,4	0,5
гель желатина	15,9	0,168	32,7	64,5	2,4	4,9	0,5
	8,0	0,177	33,3	73,0	2,6	7,9	0,5

$M_{мод}$ – количество введенного модификатора в сорбент, Ws - предельный сорбционный объем

Было установлено, что собственно сорбции йода и метиленового синего на сахарозе не происходит (вещество взаимодействует с маркерами в соотношении 23,7 мг J_2 и 3,9 мг МС на 1 г сахарозы соответственно). Поэтому четкая зависимость снижения значений адсорбции веществ-маркеров и Ws с ростом количества введенного в сорбент модификатора обусловлена его сорбцией в пористой матрице частиц сорбента.

Крахмал обладает достаточно высокой способностью поглощать йод из растворов с образованием кларатов (249,0 мг J_2 на 1 г крахмала), метиленовый синий сорбируется на этом полимере незначительно – Амс 4,0 мг/г. Как показывают данные таблицы, способность сорбировать йод для образцов сорбентов не зависит от количества модификатора, что противоречит данным об изменении значения Ws. В этом случае эффект изменения Ws компенсируется дополнительным поглощением маркера на крахмале, входящем в состав пористой матрицы. Вследствие незначительной дополнительной сорбции МС на крахмале в модифицированном образце, уменьшение адсорбции данного маркера с ростом количества вводимого полимера может быть объяснено уменьшением объема пор, доступных маркеру.

Использование гелей желатина в качестве модификатора не приводит к ухудшению адсорбционной активности по низкомолекулярным маркерам при уменьшении значений Ws. Для образца, модифицированного минимальным количеством геля желатина, наблюдается увеличение адсорбции МС и йода по сравнению с исходным образцом СКБ (см. табл.). Это можно объяснить дополнительным взаимодействием маркеров с желатином, входящим в состав модифицированных образцов (A_{J2} и Амс для желатина составляет в условиях эксперимента 399 и 44,3 мг/г соответственно).

Установлено, что значения сорбционной активности по исследованным маркерам для модифицированных образцов сравнимы с данными, приводимыми в литературе для различных энтеросорбентов [1, 6, 8]. Следует отметить, что модификация сорбента из луба березы растворами желатина приводит к резкому снижению адсорбции белка по сравнению с исходным образцом и образцами других модифицированных сорбентов. Однако при минимальном количестве этого модификатора способность сорбировать белок попадает в интервал значений данного показателя для многих энтеросорбентов, приводимых в литературе (5 - 100 мг/г) [6].

Было установлено, что порошкообразные модифицированные сорбенты способны быстро (время полного смешения $t_{см}$ 0,5–2,0 мин) и практически полностью смешиваться с водой (степень смешения составляет 97–100%) (см. табл.). Степень смешения порошка исходного сорбента из луба березы с водой не превышает 90%. Следовательно, порошки модифицированных сорбентов из луба березы являются удобной формой приема препарата в области энтеросорбции.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

Модификация сорбента из луба березы водными растворами исследованных веществ приводит к уменьшению значений предельного сорбционного объема и адсорбции витамина B_{12} и белка независимо от природы вещества-модификатора.

Показано, что изменения адсорбции метиленового синено и йода для модифицированных порошкообразных сорбентов зависит от активности полимеров в отношении этих маркеров. Такие полимеры, как желатин, проявляющие высокую активность в отношении этих маркеров сорбции, способны увеличивать сорбционную активность модифицированных сорбентов.

Показано, что модифицирующие вещества различной природы позволяют существенно увеличить гидрофильность порошкообразных сорбентов, что подтверждается увеличением степени смешения порошка с водой и уменьшением времени получения водной взвеси.

Полученные результаты позволяют обоснованно осуществлять выбор связующих и веществ-модификаторов при разработке лекарственных форм сорбентов из луба березы.

Список литературы

1. Лукичев Б.Г., Цюра В.И., Панина И.Ю., Авизова Т.С. Энтеросорбция. Л., 1991. 328 с.
2. Невар Т.Н., Савицкая Т.А., Осипова А.В., Макаревич С.Е. и др. Влияние коллоидно-химических свойств активированных углей на их терапевтическую эффективность // Химико-фармацевтический журнал. 2007. Т. 41. №6. С. 44–48.
3. Исмаилова М.Г. Технология получения таблеток активированного угля АУ-Л и определение их адсорбционной активности // Химико-фармацевтический журнал. 2007. Т. 41. №5. С. 49–52.
4. Веприкова Е.В., Щипко М.Л., Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н. Получение энтеросорбентов из отходов окорки березы // Химия растительного сырья. 2005. №1. С. 65–70.
5. Патент RU 2311954. Энтеросорбент и способ его получения / С.А. Кузнецова, М.Л. Щипко, Б.Н. Кузнецов, Н.М. Ковальчук и др. // БИ. 2007. № 34. С.128.
6. Решетников В.И. Оценка адсорбционной способности энтеросорбентов и их лекарственных форм // Химико-фармацевтический журнал. 2003. Т. 37. №5. С. 28–32.
7. Государственная Фармакопея СССР. Вып. 2. 11-е изд. М., 1990. 679 с.
8. Маркелов Д.А., Ницак О.В., Геращенко И.И. Сравнительное изучение адсорбционной активности медицинских сорбентов // Химико-фармацевтический журнал. 2008. Т. 42. №7. С. 30–33.

АДСОРБЕНТЫ ИЗ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

А.О. Еремина, В.В. Головина, М.Л. Щипко

Институт химии и химической технологии СО РАН, ул.К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: shchipko@krsk.info

Гидролизный лигнин образуется как отход в процессе кислотного гидролиза древесины с получением органических субстратов для последующей биохимической переработки. Выход гидролизного лигнина достигает 30% от массы исходной древесины (в пересчете на сухое вещество). Коэффициент использования гидролизного лигнина не превышает 0,4; остальное вывозится в отвалы [1].

Утилизация гидролизного лигнина является важной задачей с точки зрения как создания безотходных технологий переработки древесины, так и с точки зрения охраны окружающей среды: отвалы занимают значительные площади, а при хранении (под действием атмосферных осадков, перепадов температур и др.) продукты распада гидролизного лигнина попадают в естественные водотоки и подземные воды.

Исходный гидролизный лигнин характеризуется достаточно развитой пористой структурой и может быть экономически выгодным сырьем для получения активных углей, используемых для процессов очистки промышленных стоков от различного видов примесей, в частности от органических веществ [2, 3].

В настоящей работе изучена адсорбция органических примесей на примере фенола, поверхностно-активных веществ (ПАВ), летучих карбоновых кислот из водных растворов на углеродных адсорбентах, полученных термической переработкой гидролизного лигнина.

Гидролизный лигнин (Красноярский биохимический завод) имел следующие характеристики (%): влажность 3,6; зольность 1,6; V^{daf} 63,4; C^{daf} 72,3; H^{daf} 4,1. Гидролизный лигнин подвергали пиролизу и последующей парогазовой активации в реакторе со стационарным слоем [4]. Реактор выполнен из нержавеющей стали, имеет внутренний диаметр 43 мм, длину 500 мм. Пиролиз гидролизного лигнина проводили в токе азота с подъемом температуры до 500 °С и выдержкой в течение 1 ч. Как показали предварительные исследования, выход карбонизата составлял 36–38%. Полученные карбонизаты (без предварительного охлаждения) подвергали парогазовой активации при температуре 800 °С; времени изотермической выдержки 0,5 ч; подаче водяного пара (50 об.%, остальное – азот) 0,25 кг/кг массы исходного абсолютно-сухого сырья.

Для устранения химического взаимодействия щелочных компонентов минеральной части углеродных адсорбентов с растворами адсорбтивов (особенно это касается растворов алифатических кислот) проводили предварительную обработку углеродных адсорбентов 1 М соляной кислотой с последующей отмывкой дистиллированной водой и сушкой при 105 °С.

Определение физико-химических и адсорбционных свойств углеродных адсорбентов проводили по известным методикам [5]. Объем пор определяли в Институте катализа СО РАН (Новосибирск) методом объемной адсорбции паров азота в вакуумной адсорбционной установке при температуре жидкого азота (расчет проводили по десорбционной ветви изотермы методом Брукгоффа де Бура [6]).

Физико-химические и основные адсорбционные свойства полученных углеродных адсорбентов (ЛАУ) приведены в таблице. Для сопоставления приведены также основные свойства промышленного гранулированного активного угля из гидролизного лигнина, полученного на Бирюсинском биохимическом заводе (ЛАГ). Анализ приведенных результатов показывает, что полученные углеродные адсорбенты обладают довольно низкой адсорбционной активностью по метиленовому голубому (в соответствии с требованиями государственного

стандарта величина этого показателя должна составлять не менее 210–225 мг/г). Поэтому их применение для осветления промышленных сточных вод в частности, для очистки вод от красителей, нецелесообразно. Углеродные адсорбенты имеют достаточно высокую адсорбционную активность по йоду (около 70%) и, по-видимому, могут быть использованы для очистки сточных вод от органических примесей.

Непосредственно перед испытанием углеродные адсорбенты подсушивали при температуре 105–110 °С в течение 2 ч, после охлаждения в эксикаторе над осушителем взвешивали с точностью до 0,2 мг. Затем для насыщения углеродных адсорбентов парами воды помещали в емкость с влажностью воздуха 98–99% над насыщенным раствором карбоната натрия при температуре 40 °С. Образцы углеродных адсорбентов помещали в колбы с притертыми пробками со 150 мл водных растворов адсорбтивов, встряхивали с малой интенсивностью в течение 48 ч. Водный раствор отделяли центрифугированием. Содержание примесей в исходном растворе и их остаточное содержание в очищенных водах определяли по традиционным методикам [7].

Полученные углеродные адсорбенты испытаны при очистке водных растворов от фенола, поверхностно-активных веществ: анионного – волгоната, катионного – катамина АБ и летучих алифатических кислот (муравьиная, уксусная). Для этого использовали модельные водные растворы фенола с концентрацией 50 г/м^3; летучих алифатических кислот – 6,5–100 ммоль/м^3; ПАВ – 100 г/м^3 в расчете на основное вещество. Вышеуказанные органические адсорбтивы были выбраны как наиболее широко распространенные компоненты промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод.

Приведенные на рисунке 1 изотермы адсорбции фенола на углеродных адсорбентах существенно различаются по величинам адсорбции при одинаковой равновесной концентрации. Изотерма адсорбции фенола на адсорбенте ЛАУ может быть отнесена к типу I, т.е. является классической изотермой Лэнгмюровского типа, и может быть описана теорией мономолекулярной адсорбции в микропорах. Изотерма адсорбции фенола на ЛАГ – изотерма адсорбции типа II по классификации БЭТ, а это свидетельствует о наличии в углеродных адсорбентах наряду с микропорами значительного количества мезо- и макропор и, таким образом, о полимолекулярном механизме адсорбции [8]. На рисунке 2 приведены изотермы адсорбции карбоновых кислот (а) и ПАВ (б) на углеродном адсорбенте ЛАУ.

Основные свойства углеродных адсорбентов

Показатель	Адсорбенты из гидролизного лигнина	
	ЛАУ	ЛАГ
Влажность, мас.%	5,2	2,8
Зольность, мас.%	0,2	1,8
Насыпная плотность, кг/м^3	314	368
Суммарный объем пор (по БЭТ), см^3/г	0,68	1,22
Объем микропор (по БЭТ), см3/г	0,42	0,33
Адсорбционная активность		
по йоду, %	70,1	72,3
метиленовому голубому, мг/г	71,3	38,2

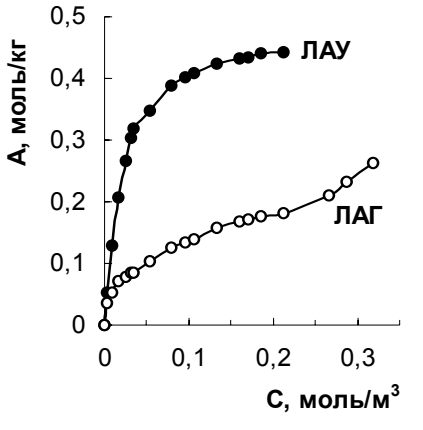


Рис. 1. Изотермы адсорбции фенола на углеродных адсорбентах ЛАУ и ЛАГ

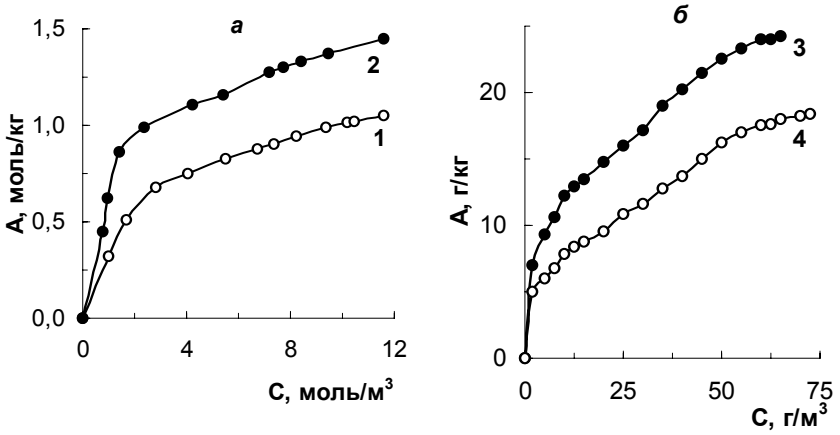


Рис. 2. Изотермы адсорбции алифатических кислот (а) и поверхностно-активных веществ (б) на углеродном адсорбенте ЛАУ. 1 – муравьиная кислота, 2 – уксусная кислота, 3 – волгонат, 4 - катамин АБ

Рассмотрена схема многоступенчатой очистки сточных вод от фенола, ПАВ и летучих карбоновых кислот в системе последовательно работающих аэраторов-отстойников. Схема включает следующие стадии: 1) первичную очистку сточных вод от взвешенных веществ в работающих поочередно накопительных емкостях; 2) стадию адсорбционной очистки от примесей, состоящую из системы последовательно работающих аэрато-

ров-отстойников; 3) стадия отделения и утилизации отработанного адсорбента. По мере отработки адсорбционной емкости углеродного адсорбента в первом адсорбере (аэраторе-отстойнике) его разгружают, заполняют новой порцией углеродного адсорбента и включают в качестве последней ступени в технологической схеме адсорбционной очистки. Отработанные углеродные адсорбенты могут быть рекомендованы для сжигания в энергетических установках в качестве облагороженного топлива. Схема очистки отличается технологической простотой, использованием традиционного оборудования и может быть применена на предприятиях химической, нефтехимической, углеперерабатывающей и других отраслей промышленности.

Список литературы

1. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М., 1983. 200 с.
2. Богданович Н.И., Черноусов Ю.И. Сорбенты для очистки сточных вод ЦБП на основе отходов переработки древесины: Обзор. информ. М., 1989. 44 с.
3. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л., 1982. 168 с.
4. Kuznetsov B.N., Shchipko M.L. // Bioresource Technology. 1995. V. 52. P. 13–19.
5. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л., 1984. 216 с.
6. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск, 1995. 518 с.
7. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М., 1984. 448 с.
8. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М., 1984. 592 с.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ДОБАВКАМИ

Г.П. Хохлова

Институт угля и углехимии СО РАН, ул. Рукавишникова, 21, Кемерово, 650610 (Россия)
E-mail: gkhokhlova@yandex.ru

Углеродные сорбенты находят широкое применение в различных сферах хозяйственной деятельности. Несмотря на то, что в мировой практике накоплены значительные количества активных углей различного назначения, вопросы расширения ассортимента и усовершенствования процесса их получения остаются весьма актуальными.

Разного рода растительные отходы, создающие проблему их утилизации, представляют собой источник больших запасов углерода. Целлюлоза (Ц), являющаяся одним из основных компонентов растительного сырья, традиционно применяется (как в индивидуальном виде, так и в составе древесины) для получения углеродных материалов, в частности углеродных сорбентов (УС). Однако процесс карбонизации Ц характеризуется низким выходом углеродного остатка (УО). Одним из способов повышения выхода УО при карбонизации Ц является ее разложение в присутствии различных каталитических добавок [1].

Ранее нами в качестве катализаторов карбонизации Ц были исследованы аммониевые соли ванадиевой, молибденовой, вольфрамовой и хромовой кислот и показано, что эти соединения, обладая кислотными функциями, действуют как катализаторы дегидратации и сдвигают реакции термолиза Ц в область более низких температур, способствуя процессам конденсации и увеличивая выход УО [2, 3]. Оставаясь в полученном УО, соединения Mo и V действуют как катализаторы окисления, интенсифицируя процесс активации при получении УС, и влияют на его пористую структуру и свойства [4, 5]. Молибдат аммония проявляет высокую активность в реакциях карбонизации и активации и наряду с этим обеспечивает оптимальное соотношение адсорбционных и физико-механических показателей УС [6].

Другим приемом повышения выхода УО при карбонизацию Ц является создание на ее основе композиций с высокомолекулярными поликонденсированными ароматическими системами природного происхождения – пеками, асфальтенами, смолами и т.п., которые катализируют процессы дегидратации и карбонизации, не аддитивно увеличивая выход УО, и позволяют существенно расширить ассортимент УС, в том числе за счет материалов, практически не карбонизующихся в индивидуальном виде [7–8]. Добавка молибдата аммония повышает эффективность взаимодействия фрагментов молекул отдельных компонентов в процессе их совместной термодеструкции, усиливая синергический эффект [9].

Целью данной работы является получение УС на основе отходов различных целлюлозосодержащих материалов (ЦМ) – опилок сосны, соломы пшеницы, шелухи овса – с добавками, катализирующими процесс карбонизации Ц.

Экспериментальная часть. В качестве добавок исследована легкая смола полукоксования Ленинск-Кузнецкого завода полукоксования, хлорид аммония и молибдат аммония (Mo). Композиции ЦМ со смолой готовили путем механического смешения в соотношении (по массе) 1 : 1 в случае опилок и 2 : 1 для шелухи овса. Катализатор в опилки вносили из водного раствора путем пропитки из расчета 0,005 и 0,05 г-ат Mo на 100 г опилок, в шелуху и солому –

путем сорбции из 3%-ного водного раствора в течение суток при соотношении образец : раствор 1 : 10. Карбонизацию осуществляли в трубчатой муфельной печи в токе аргона, подаваемого со скоростью 10 $см^3$/мин, скорость подъема температуры печи составляла 5°/мин, конечная температура – 900 °С. Активацию УО проводили водяным паром при температуре 900 °С. Удельную поверхность УС определяли методом БЭТ по адсорбции азота при 77 К, статическую сорбцию паров бензола – эксикаторным методом, сорбцию йода – стандартным методом; механическую прочность оценивали по весу груза, необходимого для разрушения частички УС.

Результаты и обсуждение. Карбонизация всех исследуемых ЦМ в выбранных условиях процесса приводит к получению УО с выходом 21–24% (табл.). Для композиций со смолой получены аналогичные значения. С учетом того, что в композиции содержание ЦМ пониженное, а смола при карбонизации в индивидуальном виде практически не образует УО (менее 5%), можно говорить о взаимном каталитическом влиянии компонентов в процессе карбонизации. В результате выход УО композиций значительно превышает рассчитанный на основании выходов отдельных составляющих и их содержания. Кроме того, в присутствии смолы устраняется эффект пылеобразования ЦМ, а полученные УО характеризуются более высокой механической прочностью. Добавка катализатора (как NH_4Cl, так и Mo) значительно увеличивает выход УО ЦМ и их композиций со смолой, синергический эффект в последнем случае сохраняется. Более высокий выход УО при использовании Mo отчасти объясняется присутствием оксидов металла; с учетом их содержания выход УО изменяется не принципиально (в основном не более чем на 10 отн.%). Mo-содержащие УО на основе ЦМ проявляют повышенную механическую прочность.

Варьированием продолжительности процесса активации получены УС, характеристики которых приведены в таблице. Из приведенных данных видно, что все полученные УС обладают развитой пористой структурой и высокими сорбционными характеристиками, не уступающими требованиям, предъявляемым к известным промышленным активным углям [10]. При близкой степени обгара удельная поверхность и сорбционная активность УС на основе ЦМ выше, чем в случае их композиций со смолой. Для достижения одинаковой сорбционной активности УС на основе композиций требуется более высокий обгар.

Добавка катализатора мало влияет на удельную поверхность и сорбционную активность УС, но увеличивает его выход. Важно отметить, что уже при небольшом увеличении (на 1–2%) выхода УС за счет снижения обгара его сорбционная активность может понижаться почти в 2 раза (ср. данные для УС на основе опилок с выходом 14 и 16% в табл.), поэтому увеличение выхода при сохранении той же сорбционной активности является важным результатом.

Таким образом, на основе целлюлозосодержащих отходов – опилок, соломы, шелухи могут быть получены высокоэффективные УС. Использование композиций этих материалов со смолой полукоксования позволяет устранить эффект пылеобразования, увеличить выход готового продукта и повысить его механическую прочность, сохраняя высокие показатели пористости и сорбционной активности. Добавка катализатора (хлорида или молибдата аммония) увеличивает выход УС, мало изменяя сорбционные характеристики.

Характеристика углеродных сорбентов (УС) из целлюлозосодержащих материалов

Исходный материал	Выход УО, %	Обгар, %	Выход УС, %	Сорбция бензола, мг/г	Сорбция йода, %	Удельная поверхность, $м^2$/г
Шелуха (овса)	23	31	16	450	127	840
Шелуха/NH_4Cl	31	37	20	460	121	730
Шелуха/Mo	40	47	21	480	–	570
Шелуха/смола (2 : 1)	24(17*)	39	15	320	99	380
Солома (пшеничная)	24	52	12	570	204	1320
Солома/ NH_4Cl	33	37	21	420	150	950
Солома/Mo	35	30	24	400	–	840
Опилки (сосны)	21	35	14	520	125	960
-«-	-«-	23	16	280	93	430
Опилки/0,005 Mo	24	34	16	500	–	–
Опилки/0,05 Mo	35	35	23	430	143	400
Опилки/смола (1 : 1)	24 (13*)	27	18	250	45	490
-«-	-«-	40	14	450	–	–
Опилки/смола/0,005 Mo	25 (14*)	33	17	420	50	250
-«-	-«-	42	15	510	135	570
Опилки/смола/0,05 Mo	30 (20*)	27	22	290	74	140

*Расчетный выход

Список литературы

1. Ермоленко И.Н., Люблинер И.П., Гулько Н.В. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. Минск, 1982. 272 с.
2. Кряжев Ю.Г., Калашник А.Т., Хохлова Г.П., Петров И.Я. Исследование термопревращений гидратцеллюлозы в присутствии соединений вольфрама, молибдена и ванадия // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1998. №3. С. 28–32.

3. Патраков Ю.Ф., Петров И.Я., Хохлова Г.П., Кряжев Ю.Г. Влияние добавок аммониевых солей вольфрама, молибдена и ванадия на процессы газообразования при термодеструкции гидратцеллюлозы // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1998. №5. С. 59–66.
4. Хохлова Г.П., Кряжев Ю.Г. Влияние соединений некоторых переходных металлов на процесс активации и свойства получаемого на основе гидратцеллюлозы углеродно-волокнистого материала // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2001. №4. С. 55–61.
5. Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М., Кряжев Ю.Г., Петров И.Я., Хохлова Г.П. Пористая структура и адсорбционные свойства углеродных волокнистых адсорбентов, полученных методом термодеструкции гидратцеллюлозы в присутствии соединений V, Mo, W и Cr // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2000. №2. С. 34–41.
6. Литвинская В.В., Хохлова Г.П., Кряжев Ю.Г. Получение углеродно-волокнистых сорбентов на основе гидратцеллюлозы с добавками соединений переходных металлов // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2003. №2. С. 51–55.
7. Хохлова Г.П., Шишлянникова Н.Ю., Кряжев Ю.Г. Влияние добавок высокомолекулярных конденсированных ароматических систем природного происхождения на термопревращения целлюлозы // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2006. №2. С. 76–85.
8. Хохлова Г.П., Шишлянникова Н.Ю., Патраков Ю.Ф. Возможности получения углеродных сорбентов на основе композиций древесных отходов и смолообразных продуктов углепереработки // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. №1. С. 103–110.
9. Хохлова Г.П., Шишлянникова Н.Ю., Казарбина Т.В. Влияние соединений молибдена и железа на термопревращения целлюлозы и целлюлозно-пековой композиции // Вестник КузГТУ. 2004. №6.2. С. 52–56.
10. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М., 2000. 352 с.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ИОНООБМЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ*

Л.Г. Смирнова[1], С.В. Красильникова[2], Д.Р.Бакиева[2], С.В. Аль Ансари[1]

[1]Марийский государственный университет, пл. Ленина, 1, Йошкар-Ола, Республика Марий Эл, 424000 (Россия) E-mail: Smirnova_lg@mail.ru

[2]Марийский государственный технический университет.

В последнее время широкое практическое значение имеет изучение ионообменных процессов, позволяющих производить тонкую и технологически эффективную очистку больших объемов жидкостей и выделения из них промышленно важных катионов и анионов. Использование ионообменных материалов в виде волокон и тканей имеет, в большинстве случаев, существенные преимущества перед применением синтетических ионообменных материалов в виде гранул, благодаря их высокоразвитой поверхности значительно повышается скорость процессов ионного обмена (как сорбции, так и десорбции) и, следовательно, обеспечивается их интенсификация. Повышенная гидрофильность модифицированных целлюлозных материалов по сравнению с синтетическими полимерами, обладающими ионообменными свойствами обусловливает более сильное их набухание и соответственно дополнительное увеличение скорости диффузионных процессов.

В нашей работе исследовался механизм сорбции двухвалентных катионов Cd^{2+} и $РЬ^{2+}$ на технической целлюлозе из хвойной (ГОСТ 9571-89) и лиственной (ГОСТ 28172-89) древесины, а также на льняном длинном (ГОСТ 10330-76) и коротком (ГОСТ 9394-76) волокне. Концентрация ионов Cd^{2+} и $РЬ^{2+}$ определялась титриметрическим методом с использованием металлоиндикатора эриохрома черного.

Были получены изотермы сорбции ионов Cd^{2+} и $РЬ^{2+}$ на различных видах целлюлозы (рис. 1, 2). Максимально сорбируемое количество ионов кадмия (II) на льняной целлюлозе из насыщенных растворов составило 195 ммоль/г, на хвойной – 198 ммоль/г, на лиственной – 202 5 ммоль/г, ионов свинца (II) соответственно – 30; 37,5; 40,5 ммоль/г.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что ионы с Cd^{2+} сорбируются лучше, чем ионы Pb^{2+},что можно объяснить, во-первых, стерическим фактором, во-вторых, электронным строением данного иона.

Радиус иона кадмия (II) меньше радиуса иона свинца (II), и поэтому проникновение в межфибриллярные пространства сорбента ионов Pb^{2+} более затруднено. С другой стороны, согласно электронной конфигурации внешнего электронного слоя $5s^2\ 4d^{10}$ кадмия (II), он относится к d-элементам, а свинец (II), имеющий конфигурацию внешнего электронного слоя $6p^2$, является типичным p-элементом. С учетом того, что все d-элементы лучшие комплексообразователи, чем p-элементы, а также учитывая, что устойчивость комплексов с одним и тем же лигандом с уменьшением радиуса комплексообразователя увеличивается, можно предположить что ионы кадмия (II), проникая в межфибриллярные пространства, образуют с имеющимися там функциональными

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МарГУ (Задание Минобразования РФ)

группами (в частности –ОН, –СООН) более прочные комплексные соединения, что обусловливает их лучшую сорбционную способность по сравнению с ионами свинца (II).

Для определения времени достижения равновесия между образцами целлюлозы и исследуемым раствором находилась скорость ионообмена в статических условиях (рис. 3) и была вычислена сорбционная обменная емкость (СОЕ),определено, что равновесие устанавливается в течение часа для всех видов целлюлозы. Сорбционная обменная емкость для биополимеров из древесины составила у хвойной – 3,1 мг/г, а у лиственной – 2,75 мг/г, СОЕ льняных образцов - короткого и длинного волокна имеют примерно одинаковые значения и равны 3,5 мг/г.

Максимальное значение скорости адсорбции у льняной целлюлозы короткого волокна достигалось через 40 мин, у длинного волокна – 20 мин, значения СОЕ соответственно 0,10 и 0,07 мг/г, что объясняется большим количеством неупорядоченных областей в льняной целлюлозе. Следует отметить, что у хвойной и лиственной целлюлозы максимальная скорость адсорбции лежит в этих же примерно пределах, а значения СОЕ составляют соответственно 0,16 и 0,10 мг/г, что можно объяснить более развитой удельной поверхностью образцов.

Для установления оптимальных условий поглощения ионов из растворов была изучена зависимость сорбции ионов от pH среды, установлено, что интервал pH лежит в пределах от 3,5 до 4,5.

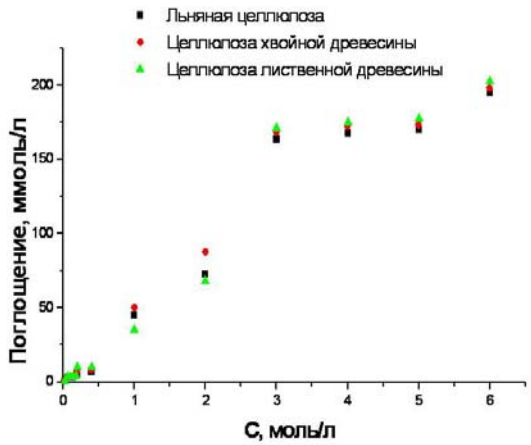


Рис. 1. Изотермы сорбции иона Pb^{2+}

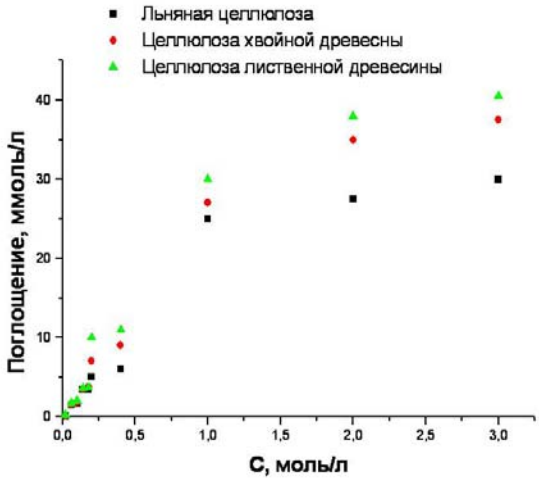
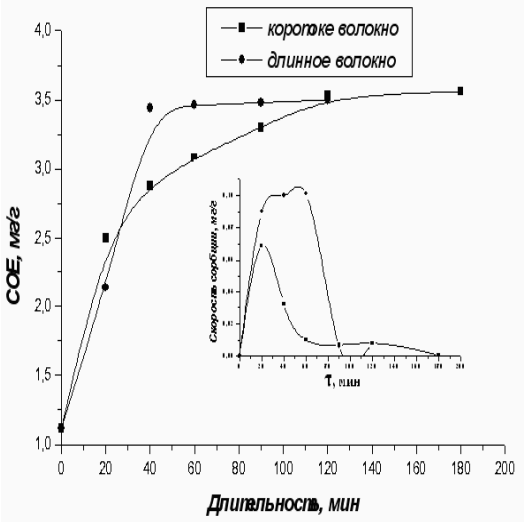


Рис. 2. Изотермы сорбции иона Cd^{2+}



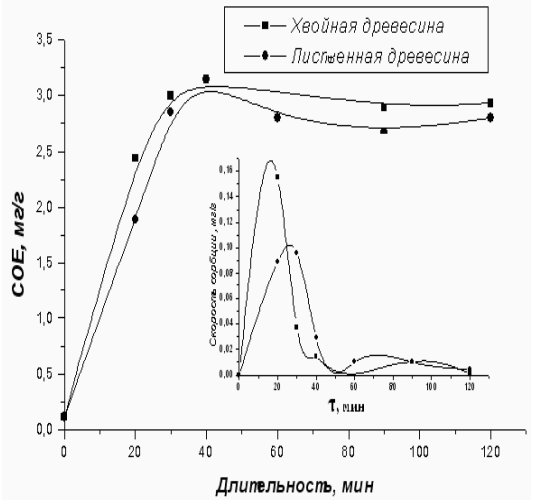


Рис. 3. Изменение сорбционной обменной емкости с течением времени различными видами целлюлозы

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СКОРЛУПЫ КЕДРОВЫХ ОРЕХОВ В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА

М.В. Одинцова, Л.Н. Адеева

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, пр. Мира, 55а, Омск, 644077 (Россия) E-mail: odinzova84@mail.ru

Известно, что Российская Федерация располагает уникальными лесными запасами: на ее долю приходится более 20% покрытой лесом площади мира, 23% мировых запасов древесины, в том числе 50% хвойной, что в 35 раз больше, чем в США, и в 3 раза больше, чем в Канаде. В основном лесные богатства, с преобладанием хвойных пород, сосредоточены в Восточной Сибири.

Так, например, на территории сибирского региона произрастает до 80% мировых запасов кедра сибирского и можно добывать и перерабатывать до 10–12 млн т кедровых орехов ежегодно [1].

Кедровые орехи имеют высокий химический потенциал и могут рассматриваться в качестве сырьевого источника для производства широкого ассортимента продуктов различного функционального назначения. Однако до настоящего времени единственным направлением, получившим развитие как в научном, так и в практическом плане, является производство кедрового масла.

При переработке кедрового ореха на ядра или высококачественное кедровое масло в виде отхода образуется скорлупа кедрового ореха, составляющая в среднем 51–59% от веса самого ореха [1], которую необходимо утилизировать.

В этой связи, нами была рассмотрена возможность использования данного растительного отхода для получения дешевого сорбента путем термической переработки скорлупы кедровых орехов. Такой сорбент может использоваться для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды, для извлечения растворенных в воде нефтепродуктов, очистке водных растворов от АПАВ и «активного хлора». Нами ранее [2] было определено, что емкость сорбента относительно нефтепродуктов, находящихся на поверхности воды, составляет 4,6 г/г (фракция сорбента диаметром 1 мм). Достигаемая емкость составляет 1,9 мг/г.

Статическая обменная емкость по АПАВ составила 0,78 мг/г.

Определено, что достигаемая емкость при сорбции «активного хлора» составляет 1,3 мг/г.

Для расширения сорбционных возможностей сорбента, в частности использования его для сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов, на поверхность сорбента наносятся кислородсодержащие функциональные группы, которые придают ему свойства катионообменника [3].

Получение сорбента проводили следующим образом. Скорлупу кедровых орехов измельчали и отбирали фракцию со средним размером частиц 1 мм. Высушенную скорлупу помещали в муфельную печь и проводили нагревание на воздухе при 250–300 ^{o}C (выше 300 °C происходит обгар частиц). Затем проводилось измельчение сорбента до размера 0,1 мм. Зольность полученного сорбента составила 1,7%, суммарный объем пор по воде 0,29 см^3/г, удельная поверхность по методу БЭТ-70 м^2/г. На поверхности исходного сорбента присутствуют кислородсодержащие функциональные группы (КФГ) в количестве 0,4 ммоль-экв/г, из них –СООН – 0,14 ммоль-экв/г.

Окисление прокаленного сорбента проводили химическим и электрохимическим окислением перекисью водорода, образующейся в электролитической ячейке. Данные по окислению поверхности сорбента приведены в таблице. После окисления проводили определение кислородсодержащих функциональных групп (карбоксильных, лактонных, фенольных) титрованием растворами оснований разной силы ($NaHCO_3$, Na_2CO_3, NaOH) по методу Боэма [3].

Окисление сорбента перекисью водорода проводили при комнатной температуре в течение 1 ч (масса сорбента 2,0 г, V раствора H_2O_2 25 мл). При окислении использовали растворы перекиси водорода концентрации от 5 до 30%. При окислении 15% раствором H_2O_2 образуется наибольшее количество кислородсодержащих функциональных групп – 0,68 ммоль-экв/г.

Электрохимическое окисление сорбента перекисью водорода проводили в электролитической ячейке без диафрагмы при в следующих условиях: электролит – 5М раствор H_2SO_4, V электролита 95 мл, m сорбента 2,0 г, i_a = 14 мА/см^2. Перекись водорода образуется на платиновом аноде при электролизе раствора серной кислоты. После электрохимического окисления сорбент отделяют от электролита и промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Далее сорбент высушивают в сушильном шкафу при 105 °C до постоянного веса. Количество кислородсодержащих функциональных групп – 0,80 ммоль-экв/г, карбоксильных – 0,50 ммоль-экв/г, т.е. увеличено в 3,8 раза по сравнению с термически обработанной скорлупой.

Нами была испытана возможность использования окисленного сорбента для сорбции ионов тяжелых металлов из растворов. В опытах использовали сорбент, окисленный электрохимически, как имеющий наибольшее количество карбоксильных групп.

Сорбцию ионов цинка, никеля, меди, кадмия, марганца, магния и кальция из сульфатных растворов их солей проводили в статическом режиме в интервале pH от 1,5 до 9 (навеска сорбента ($m_{сорб.}$)=0,5 г; $V_{водной\ фазы}$=20,0 мл; $t_{сорбции}$=24 ч. Максимальное извлечение ионов достигается в интервале pH 4,5–5.

Данные по сорбции ионов металлов приведены в таблице.

При значении pH, соответствующем максимальной сорбции данного металла из раствора, рассчитывали коэффициенты распределения, значения которых для ионов кадмия, меди, никеля, цинка, марганца, магния и кальция соответственно составляют: 61,8; 59,6; 44,7; 28,6; 28,6; 17,1; 13,7. По сорбционной способности на окисленном сорбенте исследованные катионы можно расположить в следующий ряд:

Cd >Cu> Ni >Zn> Mn >Mg >Ca

Результаты по сорбции ионов металлов

Ионы металлов	Оптимальное значение pH для сорбции	A, ммоль-экв/г
Zn^{2+}	4,7	0,20
Mg^{2+}	4,5	0,20
Ni^{2+}	4,5	0,25
Cu^{2+}	5,0	0,36
Ca^{2+}	4,5	0,25
Cd^{2+}	5,0	0,16
Mn^{2+}	5,0	0,22

Таким образом, электрохимическое окисление термически обработанной скорлупы кедровых орехов позволяет использовать полученный сорбент для очистки промышленных стоков от ионов тяжелых металлов.

Список литературы

1. Ефремов А.А. и др. // Химия растительного сырья. 1998. №3. С. 87–91.
2. Адеева Л.Н., Одинцова М.В., Синицин Д.А. // Омский научный вестник. Серия: Приборы, машины и технологии. 2007. №1. С. 26.
3. Боэм Х.П. Химическая идентификация поверхностных групп // Стереохимия и механизмы каталитических реакций. М., 1968. С. 186–288.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СОРБЦИИ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ВОДНЫЙ РАСТВОР – ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИЙ СОРБЕНТ

Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов, М.В. Родионова, А.Н. Гагина, Е.А. Модина

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново (Россия)
E-mail: nikiforova@isuct.ru

С точки зрения необходимости расширения ассортимента сорбционных материалов, таких как сорбенты для очистки водных растворов различной природы – сточных вод, пищевых сред, а также энтеросорбенты, пищевые добавки и др. – важным является определение сорбционных, ионообменных и комплексообразующих свойств различных природных материалов, часто являющихся отходами агропромышленного комплекса. Перспективными сорбентами для извлечения ионов тяжелых металлов из водных сред являются различные продукты растительного происхождения, изготавливаемые из возобновляемого сырья – древесины, льна, хлопка, а также на основе отходов целлюлозно-бумажной, деревообрабатывающей или пищевой промышленности и характеризуются доступностью и низкой стоимостью.

В качестве возможных механизмов сорбции ионов металлов на целлюлозосодержащих материалах различные авторы рассматривают процессы ионного обмена на группах -COOH, комплексообразование за счет взаимодействия с группами -OH, а также комплексообразование с участием всех атомов кислорода элементарного звена целлюлозы. Накопленный нами опыт в исследовании закономерностей сорбции сорбентами полисахаридной природы говорит в пользу сольватационно-координационного механизма извлечения катионов металла и их носителей (анионов) из водных сред.

Целью настоящей работы является выяснение закономерностей сорбции ионов Cu(II), Fe(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II) в системе водный раствор сульфатов металлов – целлюлозосодержащий сорбент в зависимости от температуры, концентрации фонового электролита и модуля раствор / сорбент.

Сорбент готовили следующим образом: стебли топинамбура [10] предварительно очищали от внешнего слоя (эпидермиса, пробки, коры, флоэмы), высушивали, измельчали и просеивали через сито с диаметром отверстий 300 мкм. Используемые образцы были воздушно сухими, т.е. их влажность не превышала 14%.

В работе были использованы: сульфаты Zn(II), Cu(II), Ni(II), Fe(II) и Cd(II), NaOH, H_2SO_4; все реактивы квалификации «х.ч.».

Кинетику сорбции исследовали методом ограниченного объема раствора [11]. Для получения кинетических кривых сорбции в серию пробирок помещали навески (m) сорбента по 0,1 г, заливали их 10 мл (V) водного

раствора сульфата металла и выдерживали от 5 мин до 24 ч. Начальная концентрация (C_o) ионов металлов составляла $1{,}5\cdot10^{-4}$ моль·л$^{-1}$. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем текущую концентрацию ионов металлов (C_τ) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «Сатурн».

Сорбционную емкость (A_τ) сорбентов в каждый данный момент времени рассчитывали по формуле

$$A_\tau = \frac{(C_0 - C_\tau)}{m} \cdot V .$$

В условиях установившегося равновесия в системе определяли равновесную концентрацию ионов металла в растворе (C_p) и рассчитывали равновесную сорбционную емкость сорбентов (A_p):

$$A_p = \frac{(C_0 - C_P)}{m} \cdot V .$$

Степень извлечения α и коэффициент распределения ионов металлов между сорбентом и раствором K_D определяли следующим образом:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_P}{C_0} \cdot 100\% ;$$

$$K_D = \frac{A_P}{C_p} \cdot$$

Относительная погрешность экспериментов рассчитывалась на основании данных равновесных и кинетических опытов, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из трех параллельных опытов [12]. Погрешность прибора «Сатурн» при определении концентрации ионов металлов составляет 3%. Погрешность эксперимента не превышала 10%.

Рассмотрена специфическая адсорбция солей тяжелых металлов на гидрофильных монодентатных центрах биосорбента. Предложен сольватационно - координационный механизм распределения катионов в гетерофазной системе. Механизм десорбции катионов двухвалентных металлов при действии солей одновалентных металлов (NaCl) представлен в форме конкурентной катион – катионной пересольватации на монодентатных центрах сорбента с участием ионных пар в составе гидратированных катионов и противоионов (анионов). Катион-катионная десорбция хорошо описывается линейной зависимостью $\lg K_D = \lg K_p + n p H_{cNa+}$ с тангенсом угла наклона равным n = 2 и lgKp = const > 0. Это свидетельствует о том, что обратимая десорбция двухвалентных катионов (M^{2+}) требует участия двух одновалентных катионов (Na^+), а прочность связи двухвалентных металлов с монодентатными центрами сорбции существенно больше чем для одновалентных катионов. Как следствие этого, все данные по коэффициентам распределения (K_D) для двухвалентных металлов в условиях сопряженных обратимых процессов (конкурентная десорбция) ложаться на прямую $(\lg K_D – \lg K_p) = n\cdot(–\lg C_{Na+})$. Величина (−const = −lgKp) по своей сущности отражает стандартный потенциал ($\Delta G_o = −RT \lg K_o$) двухвалентных катионов по отношению к катиону натрия, что позволяет их расположить в ряд (в порядке уменьшения $\lg K_p$) $Cd^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Na^+$.

Установлено, что при увеличении модуля (раствор / сорбент) с 75 до 1000 степень извлечения ионов металлов снижается на 20%. Оптимальный диапазон значений модуля, в котором снижение сорбции не превышает 5%, составляет 75–600. Линейная зависимость в координатах (1/α–1) – модуль (V/m) с тангенсом угла наклона равным ($1/K_p$) свидетельствует о том, что в этих условиях коэффициент распределения (K_D) является константой (K_p).

Выявлено, что сорбция ионов тяжелых металлов полисахаридным сорбентом является экзотермическим процессом. Оценка величин ΔH и ΔS позволяет рассматривать сорбцию катионов металлов на полисахаридном сорбенте как специфическую обратимую адсорбцию.

ИК- спектры исходного сорбента и сорбентов, насыщенных ионами тяжелых металлов, подтверждают предположение о сольватационно-координационном механизме сорбции катионов с участием ОН-групп сорбента.

СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИКАРБОСИЛАНОМ

Г.П. Хохлова, О.С. Ефимова, Ю.Ф. Патраков

Институт угля и углехимии СО РАН, ул. Рукавишникова, 21, Кемерово, 650610 (Россия)
E-mail: efimovaos@mail.ru

Целлюлоза, как в индивидуальном виде, так и в составе древесины, традиционно применяется для получения углеродных материалов, в частности углеродных сорбентов (УС). С целью усовершенствования процесса получения и улучшения характеристик проводятся исследования влияния различных органических и неорганических добавок на процесс карбонизации и свойства получаемых углеродных материалов [1].

Известно, что при термопревращении кремнийсодержащих и углеродобразующих соединений могут быть получены углерод-кремниевые материалы, обладающие хорошими термомеханическими характеристиками и высокой окислительной устойчивостью. Исследования в этой области направлены главным образом на создание конструкционных материалов. В качестве кремнийсодержащих добавок при создании Si/C-композитных материалов исследуют элементный кремний, оксид и карбид кремния, тетраэтоксисилан, а также различные полимеры, имеющие в своем составе углерод и кремний. В качестве исходных углеродобразующих веществ наиболее часто используют каменноугольный пек, нефтяной и металлургический кокс, графит. Исследования по получению таких материалов на основе целлюлозы весьма немногочисленны [2–4], что во многом объясняется их сравнительно низкой механической прочностью. Однако для менее ответственных применений, например в качестве носителей катализаторов, различных наполнителей, адсорбентов, фильтров и других модифицированные кремнием углеродные материалы на основе целлюлозы могут представлять значительный интерес.

Кремнийсодержащие соединения обычно наносят на поверхность углеродных материалов и нагревают до высоких температур (выше 1400 °С) с целью получения карбида кремния, который обеспечивает изделиям термостойкость. Объемное модифицирование соединениями кремния также может привести к получению углеродных материалов с повышенной устойчивостью к термоокислению, что было показано нами при исследовании термопревращения композиций каменноугольного пека с поликарбосиланом (ПКС) в области температур до 900 °С. Одновременно полученные материалы характеризовались более развитой пористой структурой [5].

Целью данной работы является установление возможности получения пористых углеродных материалов с повышенной термостойкостью из композиций целлюлозы с ПКС методом совместного термопревращения в области температур до 900 °С.

Экспериментальная часть. В качестве исходного использовали нетканый материал из гидратцеллюлозного (вискозного) волокна (ГЦ). ПКС $\{\text{-}(CH_3)SiH\text{–}CH_2\text{-}\}_m\{\text{-}Si(CH_3)_2\text{-}CH_2\text{-}\}_n$ – растворимый полимер, образующий при термообработке карбид кремния [6], наносили методом пропитки из раствора в хлороформе из расчета 10 и 20 г ПКС на 100 г ГЦ, получая композиции ГЦ/10ПКС и ГЦ/20ПКС соответственно. После испарения хлороформа образцы карбонизовали в трубчатой муфельной печи в токе азота, предварительно очищенного от следов кислорода и воды, и подаваемого со скоростью 10 $см^3$/мин; скорость подъема температуры печи составляла 5°/мин, конечная температура – 900 °С. При конечной температуре образцы выдерживали в течение 20 мин, затем печь отключали и охлаждали образцы в токе инертного газа. Активацию карбонизованного материала осуществляли в этой же печи при температуре 900 °С углекислым газом, подаваемым со скоростью 0,5 мл/с в течение 10-60 мин при одновременной загрузке всех образцов. Обозначения полученных УС включают наименование исходной композиции и продолжительность активирования в минутах.

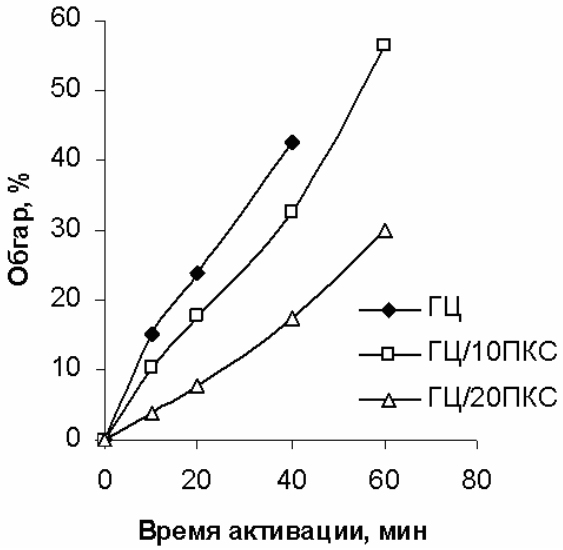
Устойчивость УС к термоокислению оценивали по потере массы УС при нагревании в муфельной печи в воздушной среде при температуре 500 °С. Удельную поверхность определяли методом БЭТ по адсорбции азота при 77 К на анализаторе удельной поверхности «Сорбтометр-М» (производство ЗАО «Катакон», Институт катализа СО РАН), статическую сорбцию паров бензола – эксикаторным методом, сорбцию йода – стандартным методом.

Результаты и обсуждение. При исследовании композиций микрокристаллической целлюлозы с ПКС было показано [7], что при нагревании в инертной среде происходит совместное термопревращение компонентов главным образом в области деструкции целлюлозы. По сравнению с индивидуальной целлюлозой снижается скорость разложения, изменяются температура и характер выделения летучих продуктов деструкции и их количественный состав, подавляется дефрагментация молекулы ПКС с выделением летучих Si-содержащих соединений. Кремний в углеродном материале присутствует в виде кремнийорганических фрагментов со связями Si–C и Si–O–C и в виде оксикарбида Si(C,O). В результате изменения характера термодеструкции выход углеродного остатка при совместной карбонизации целлюлозы и ПКС увеличивается неаддитивно.

При карбонизации исследуемых композиций выходы твердых остатков также выше, чем рассчитанные на основании выходов отдельных компонентов (твердый остаток термодеструкции ПКС при данной температуре составляет 51% [8]). С увеличением содержания ПКС отклонение от аддитивности возрастает (табл.).

Потеря массы (обгар) карбонизованных продуктов при активации в случае композиций ниже, чем для ГЦ при той же продолжительности процесса, и понижается с увеличением содержания ПКС (рис.).

Достаточное развитие поверхности при активации достигается в течение 40 мин для ГЦ, 40–60 мин для ГЦ/10ПКС и 60 мин для ГЦ/20ПКС. Характеристика полученных в этих условиях УС приведена в таблице. В отличие от обнаруженного эффекта увеличения пористости углеродных материалов на основе композиций каменноугольного пека с ПКС [5] добавка ПКС к ГЦ приводит к снижению пористости и сорбционной активности получаемых УС, однако эти показатели не уступают требованиям, предъявляемым к известным промышленным активным углям, а в отдельных случаях превосходят их [8].



Потеря массы при активации карбонизованных продуктов в зависимости от продолжительности процесса

Характеристика углеродных сорбентов

Образец	Выход карбонизованного продукта, %	Обгар, %	Выход УС, %	Удельная поверхность, $м^2/г$	Сорбция бензола, мг/г	Сорбция йода, %	Потеря массы при термоокислении**, %
ГЦ-40	18	43	10	1080	580	227	60
ГЦ/10ПКС-40	23 (21*)	33	15	670	350	170	50
ГЦ/10ПКС-60	-«-	56	10	980	540	–	46
ГЦ/20ПКС-60	31 (24*)	30	22	450	210	88	35

* Расчетный выход; ** Нагревание на воздухе при 500 °С в течение 3 ч

Потеря массы исследуемых Si-содержащих УС при нагревании на воздухе при 500 °С в течение 3 ч (табл.) ниже, чем в случае ГЦ, что может объясняться как менее развитой поверхностью этих образцов, так и защитным действием присутствующих в них соединений кремния. Поскольку удельная поверхность карбонизованных образцов разного типа примерно одинакова (около 4 $м^2/г$), то замедление процесса взаимодействия углерода с CO_2 вызвано, очевидно, влиянием присутствующих в композициях соединений кремния, что подтверждается также тем, что с увеличением содержания кремния потеря массы снижается.

Таким образом, методом совместного термопревращения ГЦ с ПКС получены УС, характеризующиеся повышенным выходом целевого продукта, более высокой термоокислительной устойчивостью, но более низкими показателями пористости и сорбционной активности (хотя и на уровне обычных углеродных сорбентов), чем УС на основе индивидуальной ГЦ, полученные в идентичных условиях.

Список литературы

1. Ермоленко И.Н., Люблинер И.П., Гулько Н.В. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. Минск, 1982.
2. Вишнякова Е.Л., Томила Т.В. // Украинский химический журнал. 2003. №12. С. 85.
3. Ульянова Т.М., Маховер А.З. // Химические волокна. 1994. № 3. С. 31.
4. Казаков М.Е., Волкова Н.С., Бунарева З.С. // Химические волокна. 1991. №4. С. 4.
5. Ефимова О.С., Хохлова Г.П. // Водоснабжение и водоотведение: качество и эффективность: тр. XI межд. научно-практ. конф. Кемерово, 2008. С. 99–103.
6. Bouillon E., Langlais F., Pailler R., Naslain R. a et. // J. of Materials Science. 1991.№ 26. P. 1333.
7. Ефимова О.С., Хохлова Г.П., Хицова Л.М. // Вестник КузГТУ. 2006. №6.2. С. 115–117.
8. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М., 2000. 352 с.

НЕТРАДИЦИОННОЕ РАСТИТЕЛЬНОЕ СЫРЬЕ – ИСТОЧНИК БИОСОРБЕНТОВ

Н.Г. Габрук, И.И. Олейникова, А.В. Давиденко, Хуинь Тхи Тхуи Чанг

Белгородский государственный университет, ул. Победы, 85, Белгород, 308015 (Россия)
E-mail: Gabruk@bsu.edu.ru

В условиях обострившейся экологической обстановки поиск сырья и выделение из него соединений, обладающих биоактивными свойствами, во многом позволит решить проблему стрессовой устойчивости организма. В частности, возможность регулирования биохимических процессов, а также при наличии сорбционной активности у полученных соединений снижение токсичной нагрузки. Такими физиологически активными соединениями могут стать биополимеры растительного происхождения. Таким образом, перспективным направлением исследований может быть поиск растительного сырья, обладающего биосовместимыми и экологически безопасными функциями.

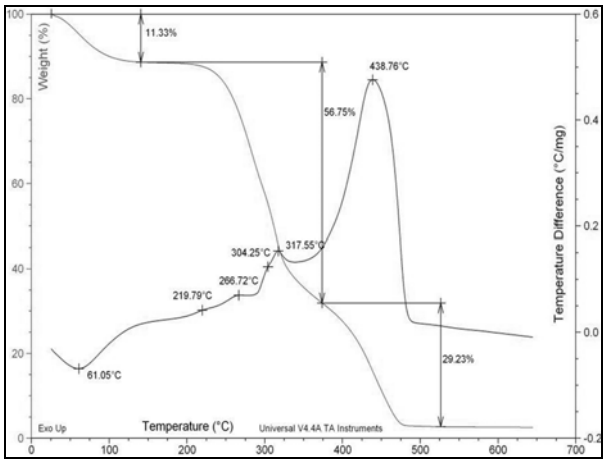
Цель нашей работы – определить возможность использования высших грибов, а также отходов растительного происхождения в качестве источников соединений, обладающих сорбционными свойствами. Объектом изучения были гриб *Fomes Fomentarius* и шелуха вызревших семечек подсолнечника. Они содержат в своем составе природную полимерную структуру с активными функциональными группами. Эта особенность позволяет проводить исследования с целью создания материалов с заданными биоактивными свойствами и фиксированными активными центрами.

Для выделения биологической полимерной структуры нативную биомассу гриба подвергали депротеинированию, деминерализации и обезжириванию. Шелуху вызревших семечек подсолнечника измельчали, обрабатывали кислотой, промывали и сушили. Полученные образцы представляли собой коричневый порошок. Для оценки наличия в полученных образцах биоактивных функциональных групп была проведена ИК-спектроскопия с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet 6700 и для образца на основе *Fomes Fomentarius* проведен высокотемпературный дифференциально-термический анализ с использованием термоанализатора SDTQ 600.

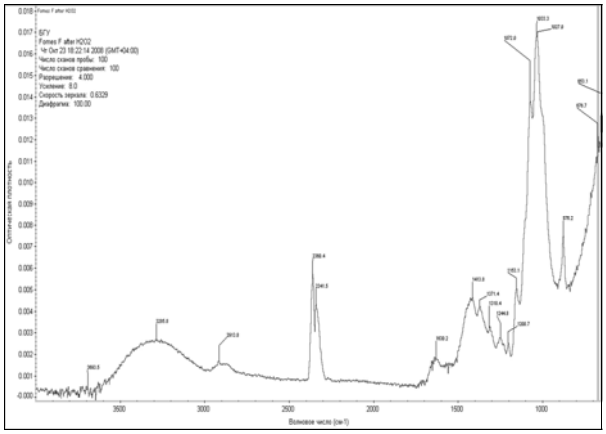
ИК-спектры для полученных образцов во многом совпадают, что позволяет предположить идентичную основу выделенного биополимера. Рассмотрим структуру для *Fomes Fomentarius,* в области от 4000 до 2700 $см^{-1}$ (рис. а) наблюдается два пика: 3285 $см^{-1}$, что соответствует колебаниям связи (N–H) и пик 2913 $см^{-1}$, – колебаниям группы (CH_2). Эта часть спектра отличается характером пика при 2900 $см^{-1}$. В области от 1700 до 800 $см^{-1}$ пик при 1630 $см^{-1}$ менее интенсивен, а пик при 1413 $см^{-1}$ более выражен и соответствует σ-колебаниям метиленовой группы. Пик высокой интенсивности получен в области 1070–1010 $см^{-1}$ и отвечает связи (C–O), пик при 1154 $см^{-1}$ свидетельствует о высокой активности эфирной связи в кольце, а пик в области 876 $см^{-1}$ отвечает осевым колебаниям связи (C–H). Проведенный ДТА-анализ образца (рис. б) из *Fomes Fomentarius* выявил, что наибольшая потеря массы происходит уже при температуре 438,76 °C и составляет 56,8%.

Таким образом, из данных ИК-Фурье спектроскопии и ДТА можно сделать вывод, что полученные фитообразцы по своей природе представляют двухкомпонентную систему. Наблюдаемая интенсивная коричневая окраска образцов указывает на наличие природных пигментов. Растровая микроскопия, выполненная комплексом Quanta 200 3D FEI, выявила пористую структуру биообразцов с диаметром отдельных пор 1–10 мкм.

а)



б)



а) ИК-спектр и б) ДТА биоактивного субстрата из *Fomes Fomentarius*.

В исследовании структуры биоактивных субстратов оценивали сорбционную активность по отношению к ионам меди и железа. Сорбцию изучали в статических условиях, время экспозиции составило 1 ч. Равновесную концентрацию Cu^{2+} определяли методом йодометрического титрования. Установлено, что сорбционная активность сорбента на основе шелухи семечек подсолнечника по отношению к ионам меди составила 0,578 ммоль/г и 1,37 ммоль/г для *Fomes Fomentarius*. Удельную поверхность выделенных биосорбентов определяли по сорбции метиленового голубого. Время экспозиции составило 1 час до установления адсорбционного равновесия при комнатной температуре, далее была рассчитана изотерма сорбции. На основании полученных данных величина удельной поверхности сорбента на основе шелухи семян подсолнечника составила 644,22 $м^2$/г. Для гриба *Fomes Fomentarius* удельная поверхность равна 523 $м^2$/г. Эти данные позволяют сопоставить по удельной поверхности полученные биосорбенты с активными углями, для которых величина удельной поверхности лежит в пределах 500–800 $м^2$/г.

Полученные результаты позволяют прогнозировать перспективность использования биосорбентов как для очистки промышленных стоков от тяжелых металлов, так и в качестве энтеросорбентов.

ФИТОСОРБЕНТЫ – НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ

Н.Г. Габрук, И.И. Олейникова, В.А. Рюшина

Белгородский государственный университет, ул. Победы, 85, Белгород, 308015 (Россия)
E-mail: Gabruk@bsu.edu.ru

Перспективным направлением в разработке новых лекарственных форм является создание композитов широкого спектра действия. К таким препаратам относятся фитосорбенты на основе наноструктурных энтеросорбентов и биологически активных веществ (БАВ). Иммобилизация определенной группы БАВ, выделенных из растительного сырья на сорбенте, позволяет достигать селективного терапевтического эффекта, а сорбционные свойства самого носителя усиливают детоксикационный эффект. Биологически активные вещества лекарственного растительного сырья обладают высокой физиологической активностью, что позволяет использовать их для получения фитосорбентов. Изучение структуры и химической природы таких фитоминеральных составов позволит создавать новые биологически активные добавки (БАД).

Целью настоящей работы было получение фитосорбента и изучение его химической природы. В качестве минеральной основы был выбран высокодисперсный диоксид кремния (ВДК). Проведенные исследования с помощью растрового ионно-элеткронного микроскопа Quanta 200 3D позволили определить размер частиц и химическую чистоту ВДК. Установлена аморфная структура сорбента с размером частиц в диапазоне 6,5–35 нм, что говорит о неравномерности состава дисперсной фазы. Согласно данным энергодисперсионного анализа высокодисперсный диоксид кремния на 96,2%$_{масс.}$ состоит из оксида кремния и 3,8%$_{масс}$ – оксида алюминия. Для нанесения на сорбент в качестве фитокомпонента нами был выбран сок алоэ. Выбор обусловлен тем, что уникальные терапевтические свойства этому растению придает такой класс биологически активных веществ, как антрагликозиды, которые присутствуют в алоэ в значительном количестве. На минеральную основу был нанесен нативный сок алоэ, полученную массу высушивали при температуре, не превышающей 40^0С, и размалывали до частиц наноструктурных размеров.

С помощью ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 были сняты спектры. На рисунке 1 представлены совмещенные ИК-спектры минеральной основы (ВДК) и фитосорбента. Интенсивная полоса в области 1580 $см^{-1}$ обусловлена наличием ароматических колец в антрахиноне. Карбонильные группы хиноидного кольца дают полосу в области 1730 $см^{-1}$. Полоса в области 3397 $см^{-1}$ говорит о существовании β-гидроксильных групп. Пики в области 1373 и 1093 $см^{-1}$ обусловлены колебаниями групп С–С и С–О соответственно.

Таким образом, спектр полностью доказывает присутствие антраценпроизводных. Сравнивая спектры сорбента и полученного фитосорбента, можно предположить, что высокодисперсный диоксид кремния не обладает каталитическими свойствами, так как после сорбции характер спектра нанесенного сока не меняется. Появление на спектре пика в области 1598 $см^{-1}$, характерного для ароматических колец, и увеличение интенсивности пиков в области 985 и 803 $см^{-1}$ (колебания С-С связи) позволяет говорить о том, что получен фитосорбент с нанесенной на него группой антраценпроизводных.

Физико-химические превращения в полученном композите и его минеральной основе были исследованы методом высокотемпературного дифференциально-термического анализа с использованием термоанализатора SDTQ 600. Согласно термограмме для фитосорбента (рис. 2): при температуре, не превышающей 73 °С, происходит потеря влаги в образце на 2,66%, что подтверждает появление минимума на кривой дифференциального термического анализа (ДТА). Известно, что выше 70 °С начинают разрушаться биологически активные вещест-

ва, поэтому в температурном диапазоне 73 ÷ 200 °С протекают параллельные процессы: испарение влаги и разрушение фитосоставляющей композита. Это сопровождается потерей в массе на 5,53%. Отсутствие ярко выраженных максимумов и минимумов в этой части кривой ДТА связано с конкурентно протекающими реакциями. При температуре около 525 °С происходит сгорание органической составляющей исследуемого композита, что сопровождается потерей в массе на 17,6%. При 860 °С доминируют экзотермические процессы, не сопровождающиеся изменениями в массе. Это может быть связано с процессом кристаллизации продуктов разложения. Однако на термограмме для высокодисперсного диоксида кремния таких структурных изменений не обнаружено, в диапазоне до 1000 °С происходит лишь потеря влаги.

Была проведена предварительная проверка сорбционной активности на живых клетках *in vitro*, она была выполнена на эритроцитах крови и энтероцитах тонкого отдела кишечника лягушки. В перспективе полученные сорбенты предполагается испытывать на опытных животных.

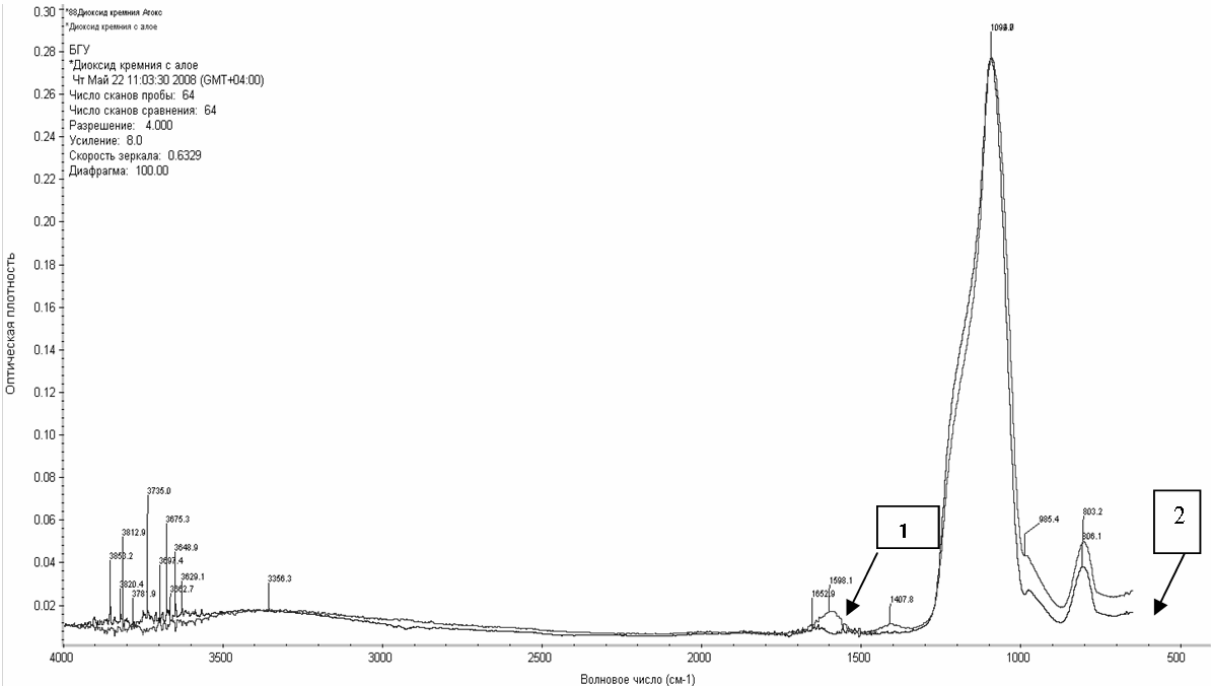


Рис. 1 ИК-спектры: 1 – сок алоэ, 2 – фитосорбент

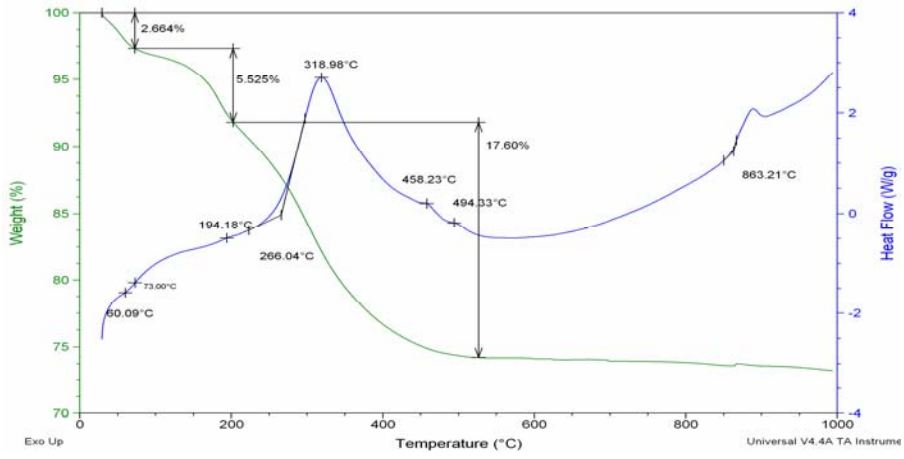


Рис. 2. Термограмма фитосорбента

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТОРФА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД ОТ РАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ*

Л.Б. Наумова, В.Н. Баталова, Г.М. Мокроусов, Е.А. Диденко, А.А. Солодкая

Томский государственный университет, пр., Ленина, 36, Томск, 634050 (Россия)
E-mail: naumovalb@mail.ru

В настоящее время существует ряд методов, позволяющих разрушать растворенные органические вещества (РОВ) до CO_2 и H_2O. К ним относятся: озонирование, воздействие УФ-облучения, обработка сильными окислителями и др. С этой целью также применяется система Раффа-Фентона, в которой соединения железа являются катализаторами окисления органических веществ. В ходе процесса диспропорционирования H_2O_2 аква-ионами Fe^{3+} генерируются свободные радикалы ·OH и HO_2·, имеющие высокую реакционную способность в реакциях окисления.

В литературе вопрос об извлечении из сточных вод органических кислот, в частности щавелевой кислоты, освещен недостаточно полно. Имеется небольшое число публикаций зарубежных авторов, посвященных разложению щавелевой кислоты с использованием кобальтовых катализаторов, катализаторов с наночастицами палладия и золота, а также под действием УЗ и озона [1, 2].

Торф, являясь эффективным сорбентом тяжелых металлов и многих органических веществ, в последнее время находит все большее применение на стадии концентрирования и очистки сточных вод вследствие своей многофункциональности, а также доступности и дешевизны. Модифицирование торфа растворами хлорида железа (III) открывает возможность получения железосодержащих материалов как эффективных сорбентов и катализаторов распада щавелевой кислоты.

Настоящая работа посвящена исследованию сорбционной и каталитической активности железосодержащих торфяных композиций по отношению к щавелевой кислоте, являющейся опасным загрязнителем сточных вод.

Объектом исследования служили торфы низинного типа томского и новосибирского месторождений. Получение твердотельной железосодержащей торфяной композиции осуществляли динамическим путем, фильтруя через нативный торф раствор хлорида железа (III) определенной концентрации до насыщения с последующим гранулированием. Гранулирование торфа проводили с добавлением связующего агента – карбоксилметилцеллюлозы (КМЦ). Предварительно для торфа томского месторождения была проведена стадия доочистки с целью увеличения его сорбционной емкости. Изучение сорбции (удаление) щавелевой кислоты проводили в статических условиях при постоянном перемешивании. Исследовали влияние на степень разрушения щавелевой кислоты в модельных растворах процессов озонирования, УФ-облучения, добавок пероксида водорода и использование системы Раффа-Фентона. Концентрация щавелевой кислоты в модельных растворах составила $C(1/2\ H_2C_2O_4)$=0,01 М. Контроль за содержанием кислоты в равновесных растворах осуществляли методом перманганатометрии. Навеска сорбента 0,1000 г, время контакта сорбента с исследуемым раствором – 30 мин. Результаты представлены в таблицах 1–4.

Из таблицы 1 видно, что эффективность удаления щавелевой кислоты существенно зависит от пробоподготовки образцов торфа. Грануляция торфа со связующим КМС увеличивает степень удаления щавелевой кислоты из модельных растворов. В связи с этим дальнейшие исследования по удалению щавелевой кислоты из растворов проводили на модифицированных гранулированных образцах торфа.

Данные таблицы 2 свидетельствуют об отсутствии влияния озона на степень удаления щавелевой кислоты из растворов.

Таблица 1. Степень удаления щавелевой кислоты из модельных растворов на нативном и железосодержащих образцах торфа Орловского месторождения Томской области

№	Образец торфа	$C(1/2H_2C_2O_4)_{остат.}$ 102, моль-экв/л.	Процент удаления кислоты
1	Нативный	1,00	0
2	Модифицированный	0,75	25
3	Очищенный модифицированный	0,63	37
4	Модифицированный гранулированный	0,42	58
5	Очищенный модифицированный гранул	0,2	80,0

Таблица 2. Степень удаления щавелевой кислоты в условиях озонирования из модельных растворов на железосодержащих образцах торфа

№	Образец торфа	$C(1/2H_2C_2O_4)_{остат.}$ 10^3, моль-экв/л.	Процент удаления кислоты
1	Томский модифицированный гранулированный	4,02	60
2	Новосибирский модифицированный гранулированный	3,40	66
3	Томский очищенный модифицированный гранулированный	2,00	80

* Работа выполнена в рамках гранта РФФИ – Тайвань № 07-03-92001ННС_а.

Таблица 3. Степень удаления щавелевой кислоты в условиях УФ-облучения из модельных растворов на железосодержащих образцах торфа

№	Образец торфа	$C(1/2H_2C_2O_4)_{остат.}\ 10^3$, моль-экв/л.	Процент удаления кислоты
1	Томский модифицированный гранулированный	3,0	70
2	Новосибирский модифицированный гранулированный	2,8	72
3	Томский очищенный модифицированный гранулированный	1,8	82

Данные таблицы 3 свидетельствуют о слабом влиянии УФ на степень удаления щавелевой кислоты из растворов.

Часто для разрушения РОВ в водах применяют систему Раффа-Фентона: 1) используется система Fe^{2+}–H_2O_2 (реагент Фентона), являющаяся одним из самых сильных окислительных реагентов в кислых средах (pH 1–3); 2) окисление осуществляют иногда и при помощи системы Раффа (Fe^{3+} – H_2O_2), так как в ходе процесса диспропорционирования H_2O_2 аква-ионами Fe^{3+} генерируются свободные радикалы $^{\cdot}OH$ и $HO^{\cdot}_2$. Схема включает следующие стадии [3, 4]:

$$Fe^{3+}+HO_2^- \rightarrow Fe^{2+}+ HO^{\cdot}_2;$$

$$Fe^{3+}+ HO^{\cdot}_2 \rightarrow Fe^{2+}+H^+ +O_2;$$

$$Fe^{2+}+H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+}+{}^{\cdot}OH+OH^-;$$

$$Fe^{2+}+{}^{\cdot}OH \rightarrow Fe^{3+}+ OH^-.$$

Именно образование $^{\cdot}OH$ обусловливает высокую реакционную способность реагента Фентона в реакциях окисления органических соединений. Следовательно, можно ожидать, что и в системе Раффа будут эффективно окисляться находящиеся в сточных водах РОВ.

В нашем случае при использовании системы Раффа-Фентона полагали, что частицы железа (III) в торфе будут выступать в качестве катализатора окисления пероксидом водорода щавелевой кислоты. Экспериментальные результаты приведены в таблице 4.

Таблица. 4. Степень удаления щавелевой кислоты в присутствии пероксида водорода на железосодержащих образцах торфа

№	Образец торфа	$C(1/2H_2C_2O_4)_{остат.}\ 10^3$, моль-экв/л.	Процент удаления кислоты
1	Томский модифицированный гранулированный	2,0	80
2	Томский очищенный модифицированный гранулированый	0	100

Данные таблицы 4 указывают, что полное удаление щавелевой кислоты с применением системы Раффа-Фентона наблюдается на предварительно очищенных образцах торфа с последующим их модифицированием и гранулированием.

Таким образом, на основании выше изложенного можно заключить, что полученные модифицированные ионами железа (III) материалы на основе торфа могут быть рекомендованы для очистки сточных вод от органических загрязнителей, в частности щавелевой кислоты.

Список литературы

1. Андриамбулулуна Х., Конькова Т. В., Михайличенко А. И., Либерман Е. Ю. Каталитическое окисление щавелевой кислоты в водных растворах // Успехи в химии и химической технологии. 2005. Т. 19. №9. С. 76–78.
2. Beltrán Fernando J., Rivas Francisco J., Montero-de-Espinosa Ramón. Ozone-enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts Homogeneous catalytic ozonation // Ind. and Eng. Chem. Res. 2003. V. 42. №14. P. 3210–3217, 3218-3224.
3. Сычев А.Я., Исак В.Г. Гомогенный катализ соединениями железа. Кишинев, 1988. 216 с.
4. Haber F.,Weiss J. // Naturwissenschaften. 1932. V. 20. P. 948.

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЙ ВАРИАНТ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛОДОВО-ЯГОДНОГО СЫРЬЯ НА ПРИМЕРЕ *HIPPOPHAE RHAMNOIDES* L.*

О.В. Гоголева, Г.Г. Первышина

Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской, 2, Красноярск, 660075 (Россия) E-mail: eva_apple@mail.ru

В настоящее время особой значимостью отличается задача по разработке экологически безопасных и малоотходных технологических схем комплексной переработки растительного сырья. Это позволит не только получать продукцию, содержащую БАВ, с низкой себестоимостью, но и обеспечит рациональное использование и сохранение видового биоразнообразия дикоросов в регионе.

Среди плодовых и ягодных культур особое место занимает облепиха, которая является ценным источником ряда важнейших биологически активных соединений. [1]. Однако наибольший интерес она представляет благодаря наличию в плодах уникального масла, которое обладает высокой физиологической активностью и применяется при лечении ряда заболеваний. В то же время имеющиеся на сегодняшний день схемы переработки плово-ягодного сырья имеют ряд существенных недостатков. На первой стадии переработки производится извлечение водорастворимых компонентов облепихи (сок), в то время, как жирорастворимые компоненты остаются в растительном сырье и могут быть извлечены растительными маслами. Кроме того, ранее проводилось изучение преимущественно культурных сортов [2], а биохимический состав дикорастущей облепихи исследован недостаточно. Это осложняет оценку качества сырья в отношении его пищевой ценности и физиологической активности и затрудняет его использование для производства новых видов продуктов лечебно-профилактического назначения и лекарственных средств.

Исходя из вышесказанного следует сделать вывод, что существующие технологические схемы не дают возможности получать одновременно весь возможный ассортимент продуктов из облепихи (консервированные виды продуктов, масла, биодобавки и др.) с обеспечением высокой сохранности природных биологически активных веществ.

В связи с этим целью настоящей работы явилось комплексное исследование органолептических и физико-химических свойства плодов дикорастущей облепихи и продуктов ее переработки с определением направлений ее использования.

Для проведения исследований свежие плоды облепихи заготавливали осенью, в период созревания, в Уярском районе Красноярского края. Выбор места заготовки был обусловлен его удаленностью от промышленных центров и, соответственно, благополучностью в экологическом отношении.

Определение основных физико-химических показателей как исходного сырья, так и продуктов его переработки проводили согласно [3–5].

Свежие плоды облепихи представляют собой плоды овальной формы, оранжевого цвета, обладают кисловатым вкусом и характерным приятным запахом, напоминающим ананас. Химический состав плодов облепихи представлен в таблице 1.

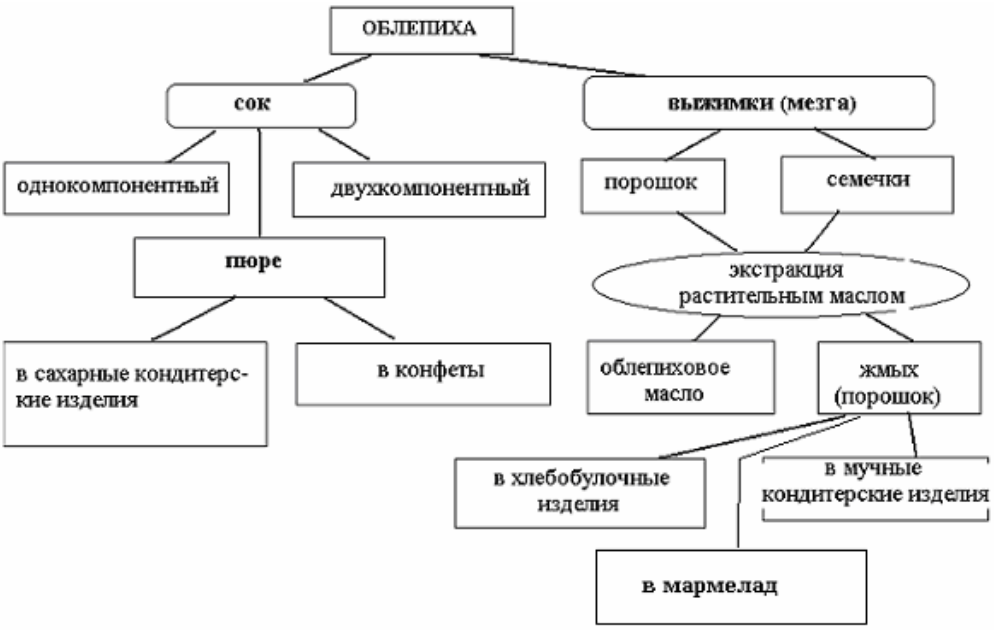
Таблица 1. Химический состав плодов облепихи крушиновидной и продуктов ее переработки

Наименование продукта	Наименование показателя,								
	Влага, %	Белки, %	Жиры, %	Углеводы, %	Зола, %	Органические кислоты, %	Дубильные вещества, %	Витамин С, мг%	Энергетическая ценность, ккал
Ягоды облепихи	83,6	сл	8,0	7,0	1,8	–	2,0	150,0	36
Семена облепихи	5,0	сл	13,7	8,3	4,5	5,6	1,17	77,9	46,9
Порошок из облепихи	5,3	сл	16,1	8,2	2,3	4,8	1,31	75,2	48,9

Как видно из данных, представленных в таблице 2, в семенах облепихи зарегистрировано значительно большее количество минеральных веществ (макро- и микроэлементов) по сравнению с порошком, а также повышенное содержание витамина С.

В настоящей работе предложена следующая схема комплексной переработки плодов облепихи крушиновидной (рис.).

* Работа выполнена при поддержке гранта ГОУ ВПО КГТЭИ ГВ-08-01



Комплексная схема переработки плодов дикорастущей облепихи крушиновидной

При производстве сока в больших количествах получают выжимки. В свежем или высушенном виде их используют на корм скоту. Забродившие выжимки компостируют с навозом и используют в качестве удобрения. Однако более рациональным использованием выжимок является разделение их на два компонента: семена и порошок. По сравнению с существующими схемами переработки облепихи крушиновидной следует отметить введение в настоящей работе дополнительной стадии экстракции порошка и семян облепихи крушиновидной растительным маслом, позволяющей получать облепиховое масло, физико-химические показатели которого соответствуют ГОСТ 30306-95 (табл. 2). Масло получали из порошка и семечек путем настаивания растительным маслом в темном прохладном месте.

Таблица 2. Органолептические и физико-химические показатели масла облепихового

Наименования показателя	Масло, полученное из порошка	Масло, полученное из семечек	Растительное масло
Внешний вид	Маслянистая жидкость оранжево-красного цвета с характерным запахом и вкусом	Маслянистая жидкость оранжевого цвета с характерным запахом и вкусом	Маслянистая жидкость светло-желтого цвета с характерным запахом и вкусом
Кислотное число	2,19	6,08	4,4
Показатель преломления	1,4767	1,4767	1,4761

Дополнительно была изучена возможность введения ягодного порошка в рецептуры кондитерских изделий для предприятий общественного питания с целью повышения их пищевой ценности, расширения ассортимента и использования местного растительного сырья. При разработке рецептуры «Солнышко» осуществлялась замена муки на облепиховый порошок в количестве 5–15%. Количество вводимого порошка в изделие было подобрано путем опытной проработки в лаборатории с последующей оценкой органолептических показателей. Анализ пищевой ценности полученного продукта показал низкое содержание сахаров, способствующее снижению его энергетической ценности (287 ккал), что оценивается положительно и наличие витамин С (3,2 мг%).

Таким образом, предлагаемая схема комплексной переработки местного растительного сырья способствует не только расширению ассортимента и повышению ценности пищевых продуктов, но рациональному использованию природносырьевых ресурсов малоотходных технологий.

Список литературы

1. Петрова В.П. Дикорастущие плоды и ягоды. М., 1987. 248 с.
2. Рязанова О.А., Кириличева О.Д. Использование местного растительного сырья в производстве обогащенных продуктов // Пищевая промышленность. 2005. №6. С. 72–73
3. Ермаков А.И., Арасимович В.Е., Смирнова-Иконникова М.И. и др. Методы биохимического исследования растений. Л., 1972. 456 с.
4. Кушманова О.Д., Ивченко Г.М. Руководство к практическим занятиям по биологической химии. М., 1974. 424 с.
5. Плешаков Б.П. Практикум по биохимии растений. М., 1985. 255 с.

ВЛИЯНИЕ 1,3;1,6-B-D-ГЛЮКАНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПРОРОСТКОВ ГРЕЧИХИ *FAGOPYRUM ESCULENTUM* MÖNCH.

В.Я. Федорова, Е.Л. Чайкина, И.Ю. Бакунина, С.Д. Анастюк, В.В. Исаков, М.М. Анисимов, Т.Н. Звягинцева

Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН, пр. 100 летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 (Россия) E-mail: bakun@list.ru

На начальном этапе онтогенеза при формировании проростков из семян растений происходят наиболее заметные биологические изменения. Поэтому семенной материал как модель наиболее перспективен при поиске природных экологически безопасных регуляторов роста и развития растений.

1,3;1,6-β-D-Глюканы (ламинараны) являются нейтральными резервными полисахаридами морских бурых водорослей. Из ламинарана бурой водоросли *Laminaria cichorioides,* путем ферментативной трансформации получены 1,3;1,6-β-D-глюканы. Кроме различий в длине углеводной цепи биологически активные 1,3;1,6-β-D-глюкны имели разное количество β-1,6-связанных глюкозных остатков, находящихся либо в виде ответвлений от основной цепи 1,3-β-D-глюкана, либо встроенных в основную цепь полисахарида. Установлено, что 1,3;1,6-β-D-глюканы способны регулировать процессы метаболизма и проявлять иммуномодулирующие свойства как у растений, так и у животных [1]. Ранее нами была показана способность некоторых 1,3;1,6-β-D-глюканов защищать растения картофеля от фитофтороза и Х-вирусной инфекции [2, 3]. При обработке истинных семян и клубней картофеля 1,3;1,6-β-D-глюканами наблюдали проявление ранних признаков скрытой вироидной инфекции [4]. Кроме того, впервые была отмечена способность 1,3;1,6-β-D-глюканов стимулировать процесс прорастания истинных семян картофеля [5].

В работе представлены результаты изучения влияния 1,3;1,6-β-D-глюкана (ламинарана из бурой водоросли *L. cichorioides*) и продуктов его ферментативной трансформации на процесс прорастания семян и формирование проростков гречихи обыкновенной *F. esculentum* Mönch.

Показано, что 1,3;1,6-β-D-глюкоолигосахариды – продукты ферментативной трансформации ламинарана из бурой водоросли *Laminaria cichorioides*, ускоряют прорастание семян гречихи *Fagopyrum esculentum* Mönch, сорта Изумруд, увеличивая энергию прорастания, размеры и общую массу корней на ранней стадии развития проростков (1–2-е-сутки. Образцы разветвленных 1,3;1,6-β-D-глюканов вызывают формирование крепких корней, а также коротких и стойких гипокотилей, препятствуя «израстанию» проростков гречихи. Биологическое действие 1,3;1,6-β-D-глюканов обусловлено особенностями их структуры: наличием большого количества β-1,6-связанных остатков глюкозы в виде разветвлений, а также присутствием β-1,6-О-гликозидной связи в основной цепи молекул 1,3;1,6-β-D-глюкоолигосахаридов.

Список литературы

1. Елякова Л.А. Регуляция β-1,3;1,6-глюканами растительного и животного иммунитетов. Энзиматический синтез новых иммуностимуляторов // Вестник ДВО РАН. 1995. №2. С. 74–85.
2. Фёдорова В.Я., Уманец А.В, Звягинцева Т.Н., Елякова Л.А. Роль биологически активных β-глюканов в иммунитете картофеля // Защита растений на Дальнем Востоке. Хабаровск, 1995. С. 138–147.
3. Реунов А.В., Лапшина Л.А., Нагорская В.П., Елякова Л.А. Подавление 1,3;1,6-β-D-глюканом инфекций, вызванных Х-вирусом картофеля, в листьях гомфрены и дурмана // Физиология растений. 2000. Т. 47. №2. С. 240–243.
4. Фёдорова В.Я., Романова С.А., Звягинцева Т.Н., Анненков Б.Г., Реунов А.В., Елякова Л.А. О возможности применения 1,3;1,6-β-D-глюканов бурых водорослей для раннего выявления вироидной инфекции в картофеле // Сельскохозяйственная биология. Серия: Биология растений. 2004. №5. С. 119–123.
5. Фёдорова В.Я., Романова С.А., Леднева В.А., Звягинцева Т.Н. Действие β-глюканов на вироидную инфекцию // Биотехнология. 1998. №6. С. 62–68.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВИРОВАННОГО ТОРФА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ С ПОВЫШЕННЫМИ АГРОЭКОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Т.П. Алексеева[1], Т.И. Бурмистрова[1], Л.Н. Сысоева[1], Н.М. Трунова[1], Л.Б. Наумова[2]

[1]Сибирский НИИ сельского хозяйства и торфа СО Россельхозакадемии, ул. Гагарина, 3, Томск, 634050 (Россия) E-mail: sibniit@mail.tomsknet.ru

[2]Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634010 (Россия)

Проблема создания комплексных органоминеральных удобрений с повышенной агроэкологической ценностью и эффективностью является в настоящее время актуальной. Основным агроэкологическим показателем удобрений является водоустойчивость элементов минерального питания. Потери питательных веществ из ми-

неральных удобрений за счет выноса поливными водами составляют 60–80%, что приводит к загрязнению грунтовых вод и водоемов соединениями азота, фосфора, калия. Внесение химически активированного торфа в нативный торф позволяет получить комплексные органоминеральные удобрения, обогащенные биологически активными веществами, сбалансированные по элементам питания, обеспечивающие высокую продуктивность сельскохозяйственных культур, качество продукции и охрану окружающей среды [1].

Активированный торф (гидролизат) представляет собой твердый остаток при производстве стимулятора роста растений, который получают из низинного торфа методом перекисно-аммиачного гидролиза. Контакт активированного торфа с нативным способствует интенсификации микробиологической деятельности в системе, что приводит к дополнительной деструкции органического вещества торфа с образованием структур, способных поглощать и связывать по ионному механизму катионы калия и аммония. Это позволяет удерживать их в зоне обменного комплекса в почве, делает их легкодоступными для растений, снижает вымываемость.

Целью настоящей работы является исследование влияния дозы внесения активированного торфа в нативный торф (основа удобрения) на изменение некоторых агрохимических характеристик, в том числе на ионообменное поглощение и закрепление аммония и калия как элементов минерального питания растений.

В работе использовался торф низинного типа месторождения «Темное» Томской области влажности 65%. Гидролизат на его основе имел влажность 89%.

Для проведения исследований были приготовлены основы удобрений трех составов с содержанием 5, 10 и 15% активированного торфа в расчете на воздушно-сухое вещество. Минеральные удобрения – аммиачная селитра или карбамид были внесены в количестве 6,4% в расчете на азот, калийные – в виде калийной селитры внесены в количестве 5% в расчете на K_2O. Результаты исследования зависимости свойств основы органоминеральных удобрений от содержания активированного торфа представлены в таблице 1.

Основы, приготовленные для органоминеральных удобрений, из-за наличия в гидролизате свободного NH_4OH приобретают основные свойства. В них в 2–2,5 раза увеличивается содержание водорастворимых гуминовых и фульвокислот, водорастворимого углерода, которые являются носителями биологической активности, повышается полная обменная емкость, что свидетельствует о возрастании поглотительной и ионообменной способности, в том числе по отношению к элементам минерального питания в катионной форме (K^+, NH_4^+). Это, в свою очередь, обеспечиавет пролонгированное поступление элементов питания в почву, оптимизирует условия питания растений.

Агрохимические свойства полученных органоминеральных удобрений представлены в таблице 2. Переход элементов питания в водную и кислотную вытяжки зависит от количества гидролизата в удобрении и эта зависимость разнонаправлена, что позволяет получать удобрения с различным соотношением элементов минерального питания (N : K). Эта закономерность свидетельствует о возможности использования удобрения в зависимости от содержания гидролизата под индивидуальные культуры с различными требованиями к соотношению (N : K).

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

Органоминеральные удобрения с использованием активированного торфа обеспечивают растения как элементами минерального питания, так и биологически активными веществами. Для получения удобрения, обеспечивающего растения сбалансированным поступлением элементов минерального питания и биологически активных веществ, доза внесения активированного торфа составляет 10–15%.

Использование органоминеральных удобрений снижает непроизводительные потери элементов питания, повышает качество полученной продукции.

Таблица 1. Зависимость некоторых свойств основы органоминеральных удобрений от содержания в ее составе активированного торфа

Вариант опыта	pH H_2O	pH $_{KCl}$	$C_{в/р}$, мг/100 г в.с.в.	ПОЕ, ммоль/г	Содержание водорастворимых ГК и ФК, мг/100г в.с.в.		Содержание N-NH_4, мг/100г в.с.в.	
					ГК	ФК	в/р	к/р
Исходный торф	4,63	3,46	163,7	1,20	33,7	130,0	50,5	53,6
Основа 1	8,10	7,85	347,1	1,28	75,9	271,2	62,7	69,1
Основа 2	9,23	8,36	384,4	1,50	83,2	301,2	115,6	167,1
Основа 3	9,45	8,91	400,0	1,68	91,3	308,8	220,8	243,2

Примечание: в.с.в. – воздушно сухое вещество; ПОЕ – полная обменная емкость; ГК – гуминовые кислоты; ФК – фульвокислоты. Основа 1 – 95% торфа + 5% активированного торфа; Основа 2 – 90% торфа + 10% активированного торфа; Основа 3 – 85% торфа +15% активированного торфа.

Таблица 2. Влияние содержания активированного торфа в составе удобрений на извлечение аммония и калия в водную и кислотную вытяжки

Содержание гидролизата, %	Торф +гидролизат +NH_4NO_3 +KNO_3			Торф +гидролизат +$(NH_2)_2CO$ + KNO_3		
	Содержание N-NH_4/K_2O, мг/100 г в.с.в.			Содержание N-NH_4/K_2O, мг/100 г в.с.в.		
	В/Р	К/Р	В/Р, % от К/Р	В/Р	К/Р	В/Р, % от К/Р
5	440/3545	473/4000	93/89	661/3913	689/4783	96/82
10	744/2273	864/2727	86/82	1411/2500	1574/3400	89/73
15	1886/1158	2193/2105	72/55	2185/1579	2759/2421	78/65

Примечание: В/Р – водорастворимые; К/Р – кислоторастворимые.

Список литературы

1. Патент 2282607 РФ. Органоминеральное удобрение / Алексеева Т.П., Сысоева Л.Н. и др. // БИ. 2006. № 24.
2. Наумова Г.В., Жмакова Н.А., Овчинникова Т.Ф. и др. Об эффективности использования биологически активных препаратов гуминовой и меланиновой природы в качестве добавок к новым формам минеральных удобрений // Природопользование. 2000. Вып. 6. С. 136–138.

ДИЗЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ СМЕСИ С РАПСОВЫМ МАСЛОМ

И.Б. Катраков[1], В.В. Лихтенвальд[1], В.Г. Резинов[2], А.В. Мартюшов[1]

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61а, Барнаул, 656047 (Россия)
E-mail: katrakov@chem.asu.ru

Алтайский государственный аграрный университет, пр. Красноармейский, 98, Барнаул, 656099 (Россия)

Человечество ищет пути выхода из экологического и энергетического кризиса. По мере истощения запасов нефти и природного газа все больший интерес привлекают к себе возобновляемые источники энергии. Применительно к автомобильному транспорту – это биотоплива, получаемые из биомассы.

Одним из мероприятий, способствующих предотвращению или смягчению кризисов для стран, не располагающих достаточными собственными запасами нефти, является замена жидких нефтяных топлив альтернативными, производимыми из растительных масел.

Использование чистых растительных масел осложнено их физико-химическими свойствами. Ряд проблем, возникающих при работе дизельных двигателей на рапсовом масле (РМ) (высокая вязкость РМ, закоксовывание распылителей форсунок и др.), устраняется при использовании смесей РМ с дизельным топливом (ДТ).

Один из вариантов решения этой проблемы – получение топливных смесей на основе ДТ с добавлением РМ с использованием кавитацинной обработки.

Для проведения исследований использовалось рапсовое масло по ГОСТ 8988-2002 [1], соответствующее марке Р – для промышленной переработки с применением рафинации и дезодорации (техническое масло). Результаты физико-химических свойств рапсового масла представлены в таблице 1.

В качестве основного компонента ТС и сравнения использовалось ДТ марки Л. Характеристики ДТ приведены в таблице 2.

В продуктах этерификации методом хромато-масс-спектрометрии был определен качественный и количественный состав РМ, в который входит более 20 веществ, из которых две кислоты составляют основу – линолевая и олеиновая. В ходе кавитационной предобработки РМ было установлено, что жирнокислотный состав изменяется незначительно и затрагивает в основном непредельные кислоты (табл. 3).

Таблица 1. Некоторые физико-химические свойства рапсового масла

Физико-химический параметр	Числовое значение
Кислотное число, мг КОН/г	1,546 ± 0,004
Кинематическая вязкость V, мм^2/с	63,4 ± 0,3
pH	5,80 ± 0,05
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4727 ± 0,0005
Пропускание T, %	86,0 ± 0,5
Плотность ρ, г/см^3	0,903 ± 0,001

Таблица 2. Некоторые физико-химические свойства дизельного топлива

Физико-химический параметр	Числовое значение
Температура вспышки, °С	50,0 ± 0,5
Кислотное число, мг КОН/г	3,546 ± 0,004
Кинематическая вязкость V, мм^2/с	4,4 ± 0,2
Массовая доля серы, %	0,15 ± 0,01
Температура застывания, °С	–10,0 ± 0,1
Содержание механических примесей	отсутствуют
Плотность ρ, г/см^3	0,860 ± 0,001
Испытание на медной пластине	выдерживает

Таблица 3. Жирнокислотный состав РМ до и после обработки на вихревом теплогенераторе

Жирные кислоты	Содержание жирных кислот в РМ без обработки, %	Содержание жирных кислот в РМ после обработки, %	Жирные кислоты	Содержание жирных кислот в РМ без обработки, %	Содержание жирных кислот в РМ после обработки, %
Миристиновая $C_{14:0}$	0,11 ± 0,02	0,11 ± 0,02	Линоленовая $C_{18:3}$	3,50 ± 0,07	3,36 ± 0,08
Пальмитиновая $C_{16:0}$	5,67 ± 0,11	5,60 ± 0,13	Арахиновая $C_{20:0}$	0,36 ± 0,01	0,36 ± 0,01
Стеариновая $C_{18:0}$	3,37 ± 0,07	3,36 ± 0,06	Гондоиновая $C_{20:1}$	0,97 ± 0,04	0,97 ± 0,04
Олеиновая $C_{18:1}$	32,20 ± 0,05	32,16 ± 0,06	Бегеновая $C_{22:0}$	0,51 ± 0,02	0,50 ± 0,02
Линолевая $C_{18:2}$	52,73 ± 0,07	52,51 ± 0,07	Эруковая $C_{22:1}$	0,63 ± 0,02	0,55 ± 0,02

Изменения, происходящие в РМ при обработке на вихревом теплогенераторе, исследовались методом ИК-спектроскопии. После обработки происходит усиление и уширение сигнала в области 3000 $см^{-1}$, что позволяет предположить появление дополнительных ОН-групп, включенных в межмолекулярную водородную связь. Полоса поглощения в области 1750–1735 $см^{-1}$, соответствующая карбонильной группе, расширяется, что объясняется влиянием сложноэфирной группировки. Поглощение в области 1680–1640 $см^{-1}$ не изменяется, что говорит о практически неизменном количестве двойных связей при 8-минутной кавитационной обработке. Усиление поглощения в области 1550–1150 $см^{-1}$ можно объяснить появлением колебаний, связанных с появлением группировки С–О–Н. Поглощение в области 1150–1050 $см^{-1}$ («эфирная полоса») уменьшается, что позволяет судить о разрушении эфирной связи в процессе обработки.

Таблица 4. Объемный состав топливных смесей (ТС)

ТС	ДТ, %	РМ, %
1	95	5
2	90	10
3	80	20
4	50	50
5	30	70

Измерение кислотного числа в РМ до (1,546 ± 0,004 мг КОН/г) и после (1,836 ± 0,005 мг КОН/г) обработки на теплогенераторе также подтверждает образование свободных кислот вследствие гидролиза.

Предварительно диспергированное РМ смешивали с ДТ и подвергали кавитационной обработке в вихревом теплогенераторе (мощность 7,5 кВт, объем загрузки 5 л) со скоростью 3 л/с, в течение 8 мин при температуре 50–92 °С. Состав топливных смесей приведен в таблице 4.

Топливные смеси (ТС) 4 и 5 в течение 1 ч после обработки расслоились, поэтому дальнейшие испытания проводились с ТС 1–3.

Для определения оптимального состава топливной смеси состоящей из ДТ и РМ определены основные физико-химические характеристики ТС: плотность, кислотное число, кинематическая вязкость, температура застывания, содержание серы и мехпримесей, испытание на медную пластину. Из полученных данных (табл. 5) следует, что ТС 1 и 2 соответствуют требованиям ГОСТ, для использования ТС 3 нужно изменять устройства впрыска и добавлять ингибиторы коррозии. Значения $T_{всп}$ указывают на возможность неустойчивости в работе двигателя. Кавитационная обработка позволяет понизить кинематическую вязкость ТС.

Из полученных данных значений температуры застывания следует, что исследуемые ТС можно применять только в летний период или в умеренном климате (табл. 6). Повышение температуры застывания ТС при увеличении доли РМ связано с тем, что более длинные молекулы масла при понижении температуры играют роль центров кристаллизации.

В РМ содержание серы составляет 6 $млн^{-1}$, поэтому добавление его в ДТ не нарушает экологичности ТС. Очистки РМ от осадка в начале эксперимента достаточно для дальнейшей эксплуатации по содержанию механических примесей. Кроме кислотного числа о коррозионной активности можно судить по испытанию на медную пластину. Все химически активные вещества, способные вступать в реакцию с медью, могут привести к коррозионным процессам в топливной системе и уменьшить срок службы двигателя. Все ТС выдержали испытание на медную пластину, в отличие от самого РМ.

Таблица 5. Некоторые физико-химические характеристики ТС и ДТ

ТС	Плотность ТС, $кг/м^3$	Плотность ДТ, $кг/м^3$	К.ч. ТС, мг КОН/г	К.ч. ДТ, мг КОН/г	$T_{всп}$ ТС, °С	$T_{всп}$ ДТ, °С	Кинематическая вязкость ТС, $мм^2/с$	Кинематическая вязкость ДТ, $мм^2/с$
1	847 ± 1		4,7 ± 0,2		71,0 ± 0,5		5,4 ± 0,1	
2	859 ± 2	860 ± 1	4,8 ± 0,2	3,4 ± 0,1	77,0 ± 0,5	57,0±0,5	5,9 ± 0,1	3,0–6,0
3	884 ± 1		5,4 ± 0,3		91,0 ± 0,5		6,7 ± 0,2	

Выводы. Применение ТС приводит к экономии денежных средств на 4–5%. Полученные ТС с добавлением РМ соответствуют физико-химическим параметрам нормам, применяемым к ДТ. Наилучшие показатели качества у смеси состоящей на 90% из ДТ и на 10% из РМ.

Таблица 6. Температура застывания ТС, РМ и ДТ

ТС	$T_{заст}$ ТС, °С	$T_{заст}$ РМ, °С	$T_{заст}$ ДТ, °С
1	–9,7 ± 0,1		
2	–8,3 ± 0,1	11,0 ± 0,2	–10,0 ± 0,1
3	–5,4 ± 0,1		

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении экспериментов В.Г. Резинову.

Список литературы

1. ГОСТ 8988-2002. Масло рапсовое. М., 2002. 17 с.

Научное издание

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

МАТЕРИАЛЫ
IV ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

КНИГА 1

Редакторы: Н.Я. Тырышкина, Л.И. Базина

Подготовка оригинал-макета: В.И. Маркин

Подписано в печать 30.03.2009. Формат 60 × 84/8. Бумага типографская. Печать офсетная. Усл. печ. л. 35,5. Тираж 200 экз. Заказ 117

Типография Алтайского государственного университета:
656049, г. Барнаул, ул. Димитрова, 66