Федеральное агентство по образованию
Алтайский государственный университет
Общероссийская общественная организация
«Российское общество инженеров нефти и газа»
Научно-технический центр «А. Редан»

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Материалы III Всероссийской конференции

Книга 3

Барнаул
Издательство Алтайского
государственного университета
2007

УДК 630*813

Н 766

Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы III Всероссийской конференции. 23–27 апреля 2007 г. : в 3 кн. / под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. Барнаул : Изд-во Алт. ун-та, 2007. – Книга 3I. – 299 с.

ISBN 978–5–7904–0664–5

В сборнике опубликованы доклады, представленные на III Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Направления работы конференции: строение и свойства основных компонентов и тканей в процессах химической переработки растительного сырья; состав, строение и свойства низкомолекулярных веществ, в том числе физиологически активных, выделенных из растительного сырья; усовершенствование действующих и создание новых технологий химической переработки и модифицирования растительных материалов и их компонентов; экология и химическая переработка растительного сырья.

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.

Материалы конференции размещены в сети Интернет по адресу: http://www.chem.asu.ru/conf-2007/

Выражаем благодарность ликеро-водочному заводу «СТС» за финансовую поддержку в проведении конференции

Информационная поддержка журнала «Химия растительного сырья»

ISBN 978–5–7904–066–5

© Алтайский государственный университет, 2007

СОДЕРЖАНИЕ

ЧАСТЬ III. УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ДЕЙСТВУЮЩИХ И СОЗДАНИЕ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ КОМПОНЕНТОВ..... 9

Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Ильясов С.Г., Лобанова А.А. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ КЕДРОВОГО ОРЕХА..... 9

Сушкова В.И. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПОСОБОВ СЕРНОКИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 14

Полежаева Н.И., Радзюк А.Ю. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛЬЮ 19

Разговоров П.Б., Смирнов К.В. К ВОПРОСУ ОБРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ, ВЫДЕЛЕННЫМИ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ..... 23

Барышников С.В., Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г. ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ОЗЕРНОГО САПРОПЕЛЯ В СРЕДЕ ВОДЯНОГО ПАРА 27

Суменков М.В., Сорокопуд А.Ф. СПОСОБ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ЗАМОРОЖЕННОГО ПЛОДОВО-ЯГОДНОГО СЫРЬЯ 30

Батура Н.Г., Воробьева З.К., Ушанова В.М. ПЕКТИНЫ ИЗ КОРЫ ХВОЙНЫХ ПОРОД ДЕРЕВЬЕВ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ..... 32

Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Скворцова Г.П. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ СМЕСЕЙ РАСТИТЕЛЬНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НА ВЫХОД И СОСТАВ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ 37

Золотухин В.Н., Василишин М.С., Будаева В.В. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ЛИГНИНА ИЗ СОЛОМЫ ЗЛАКОВЫХ КУЛЬТУР 42

Щипко М.Л., Чунарев Е.Н., Кузнецов Б.Н. ОТРАБОТКА РЕЖИМОВ ПОЛУЧЕНИЯ БЕТУЛИНА НА ПИЛОТНОЙ УСТАНОВКЕ 46

Бабкин В.А., Малков Ю.А., Медведева Е.Н., Колзунова Л.Г., Супонина А.П., Драгунский А.В., Неверова Н.А. Совершенствование технологии получения арабиногалактана из древесины лиственницы 51

Нифантьев Э.Е., Коротеев М.П., Казиев Г.З. К вопросу о комплексной переработке отходов лесозаготовки лиственницы 55

Кащеева З.М., Гиннэ С.В. О необходимости применения визуально-измерительного контроля сосудов и аппаратов химической переработки растительного сырья 58

Бутылкина А.И., Левданский В.А., Кузнецов Б.Н. Экстракционная переработка коры кедра сибирского 63

Алеева С.В., Кокшаров С.А. Целенаправленная биомодификация отечественного льняного сырья в текстильной промышленности 66

Хакимов Р.Р. Снижение смолистости лиственной целлюлозы.. 72

Набиев Д.С., Тихоновецкая А.Д., Атаханов А.А., Рузиев Ф.И. Оптимизация процесса непрерывного способа получения хлопковой целлюлозы для производства бумаги 76

Афанасьев М.В., Смирнова Е.Г. Применение бактериальной целлюлозы (*Acetobacter Xylinum*) в производстве бумаги 80

Холмова М.А., Гурьев А.В., Комаров В.И. Влияние смеси волокон сульфатной хвойной ЦВВ с различным числом каппа (75 и 100 ед.) на свойства полуфабриката 84

Шведов А.Г., Конюхова В.В., Алашкевич Ю.Д. Подготовка волокнистого полуфабриката из макулатурной массы на установке комбинированного размола 90

Ковернинский И.Н., Дулькин Д.А., Блинушова О.И. Исследование динамики проклейки бумаги из вторичного волокна клеями на основе алкилдимеркетенов 94

Конюхова В.В., Шведов А.Г., Алашкевич Ю.Д. Эффективность обработки макулатурной массы в установке «струя – преграда» 99

Алашкевич Ю.Д. Совершенствование процесса размола волокнистых материалов в ножевых размалывающих машинах 102

Ковалев В.И., Алашкевич Ю.Д., Васютин В.Г. Обоснование построения рисунка гарнитуры ножевых размалывающих машин 107

Набиева А.А., Алашкевич Ю.Д., Грошак Ю.Д. Оценка основных технологических параметров ножевых размалывающих машин в технологии ЦБП 111

Дулькин Д.А., Блинушова О.И. Исследование эффективности крахмалов в технологии тарного картона из макулатуры 116

Кочкина Н.Е., Падохин В.А. Реологические свойства крахмала, клейстеризованного в роторно-пульсационном аппарате 120

Радбиль А.Б., Радбиль Б.А., Золин Б.А. Научно-практические аспекты глубокой переработки скипидара 124

Варфоломеев А.А., Синегибская А.Д., Гоготов А.Ф. Модифицированные лигнинфенолформальдегидные смолы. Сообщение 1. ЛФФС с сульфатным лигнином 128

Левчук А.А., Гоготов А.Ф., Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Баранов О.И., Батура И.И. Дигидрокверцетин – промышленный ингибитор нефтехимических производств 132

Гоготов А.Ф., Батура И.И., Баранов О.И., Гендин Д.В. Модифицированные коксохимические фенолы как эффективные ингибиторы нефтехимических производств 135

Тримасова О.В., Смирнов К.А., Шведов А.Г., Алашкевич Ю.Д. Биореактор для твердофазного глубинного культивирования мицелиальных форм микроорганизмов 137

Баштан-Кандыбович И.И., Зильберглейт М.А. Биологическая модификация гидролизного лигнина 142

Ершов Д.В., Идельсон Е.В., Рудковский А.В., Чунарев Е.Н., Штонда В.А., Щипко В.А. Получение прессованных материалов из древесины осины с использованием взрывного автогидролиза 145

Катраков И.Б., Маркин В.И., Базарнова Н.Г. Новый способ получения пресс-масс на основе растительного сырья 150

Матыгулина В.Н., Чистова Н.Г., Рубинская А.В., Алашкевич Ю.Д. Зависимость прочностных показателей MDF от конструктивных и технологических параметров размалывающих машин 151

Киселев В.П., Филимонов В.С., Бугаенко М.Б., Ефремов А.А. МОДИФИКАЦИЯ БИОДЕСТРУКЦИИ ДОРОЖНЫХ ВЯЖУЩИХ И ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ СМЕСЕЙ РАСТИТЕЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ 155

Угай М.Ю., Поборончук Т.Н., Еремина А.О., Петров В.С. ТОНКАЯ СТРУКТУРА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ИЗ СКОРЛУПЫ ОРЕХА СОСНЫ СИБИРСКОЙ 160

Войнов Н.А., Кустов В.А. РЕКТИФИКАЦИЯ СМЕСИ ЭТАНОЛ–ВОДА ПОД ВАКУУМОМ 163

Дробышевич В.И., Жукова О.П., Стефогло Е.Ф. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША В КОЛОННОМ РЕАКТОРЕ С СУСПЕНДИРОВАННЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ 167

ЧАСТЬ IV. ЭКОЛОГИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 172

Позднякова Т.А., Шарова Н.Ю., Выборнова Т.В. КРАХМАЛСОДЕРЖАЩИЕ ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЗЕРНА – ПЕРСПЕКТИВНОЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ БИОСИНТЕЗА ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ 172

Еремина А.О., Щипко М.Л., Головина В.В., Угай М.Ю., Рудковский А.В. ОЧИСТКА ФЕНОЛСОДЕРЖАЩИХ ВОД АДСОРБЕНТАМИ ИЗ КОРЫ ПИХТЫ И ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ 176

Семенович А.В., Пермякова Г.В., Лоскутов С.Р. КОРА ХВОЙНЫХ ПОРОД КАК СОРБЕНТ НЕФТЕПРОДУКТОВ 181

Карабаева Б.С., Атаханов А.А., Тихоновецкая А.Д., Набиев Д.С. ИЗУЧЕНИЕ ФИЛЬТРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ 185

Лобанов В.В., Есякова О.А., Степень Р.А. УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ГИДРОДИСТИЛЛЯЦИЕЙ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ТЕМНОХВОЙНЫХ ПОРОД . 188

Офицеров Е.Н. СООТНОШЕНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ГАЗА В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГОПОТРЕБЛЕНИЯ 192

Тихонов В.П. ИННОВАЦИОНАЯ ДОМИНАНТА – РАСТИТЕЛЬНОЕ СЫРЬЕ 196

Абрамов Я.К., Троицкая М.Ю., Соглаев Ю.И., Макаров А.О. СИСТЕМА ОЗДОРОВИТЕЛЬНОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПИТАНИЯ. ПИЩЕВАЯ ЦЕННОСТЬ ПРОДУКТОВ КАК КРИТЕРИЙ ОЦЕНКИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЦЕННОСТИ. СПОСОБЫ И ПУТИ ПОЛУЧЕНИЯ 200

Кривенко И.В., Наместников В.В. Эколого-экономические аспекты утилизации древесно-растительных отходов 206

Шепель Ф.Г., Баев О.М., Шепель Д.Ф., Посторонка В.П., Макаев Ф.З. Новые подходы к переработке и утилизации некоторых видов растительного сырья 210

Бурмистрова Т.И., Алексеева Т.П., Терещенко Н.Н., Стахина Л.Д. Мелиорант и сорбент на основе торфа для решения экологических проблем 214

Иванов А.А., Юдина Н.В., Матис Е.Я. Детоксицирующая способность гуминовых кислот различной природы по отношению к нефти 219

Порываева О.В., Касимова Л.В., Титова Э.В. Влияние длительности активации на свойства микробиологически активированного торфа 224

Митрофанов Р.Ю., Кочеткова Т.В., Золотухин В.Н., Будаева В.В. Росторегулирующие свойства экстракта соломы овса 229

Хмелева А.Н., Верещагин А.Л. Влияние ультразвуковой обработки на корнеобразование одревесневших черенков сибирского винограда 232

Ульянова О.А., Нечаева А.С., Шаталова Ю.Г., Кулебакин В.Г. Утилизация сосновой коры и минерального сырья в качестве удобрительных композиций 236

Широких И.Г., Огородникова С.Ю. Влияние терпеновых соединений на ростовые и физиолого-биохимические показатели проростков пшеницы 240

Mamadrakhimov A., Alimov U., Bozorov T. Obtaining stimulant on base of gossypol resin, its analysis and studying its influence on plant growing 246

Фролова С.В., Демин В.А. Структура и свойства целлюлозных порошковых материалов, полученных в безводных органических средах 247

Щербакова Т.П. Комплексная переработка растительного сырья 248

Поткин Н.А. Проблемы разработки функциональных продуктов на основе семян амаранта 249

Офицеров Е.Н., Коростелева Ю.А., Исаева О.В. Проблемы использования амаранта и пути их решения 254

Попова Т.В., Сыроватская Г.В., Смирнов А.К., Смирнова Л.Г. К вопросу о техногенном воздействии силикатной пыли на качество растительного сырья 260

Ивахнов А.Д., Кокрятская Н.М., Попова Л.Ф. Влияние стоков Архангельского ЦБК на содержание форм углерода и железа в донных отложениях реки Северной Двины..... 263

Гусакова М.А., Бровко О.С., Личутина Т.Ф. Экологическая оценка производства волокнистых полуфабрикатов на предприятиях ЦБП Северо-Запада России 267

Парфенова Л.Н., Заручевных И.А. Технические и модифицированные лигнины как компоненты искусственных почвогрунтов из отходов целлюлозно-бумажной промышленности..... 271

Гариева Ф.Р., Гаврилов В.И., Мусин Р.З., Мусин Р.Р. Поиск эффективных загустителей для полимерного заводнения 275

Викторова Е.Н., Рязанова Т.В., Фёдорова О.С. Деструкция нефти нефтеокисляющими микроорганизмами, иммобилизованными на целлюлозосодержащих материалах 276

Сухов Д.А., Деркачева О.Ю. Влияние ферментной обработки на состав и строение волокнистого полуфабриката..... 280

Воробьева В.М. Аквасорб А380/А500 – перспективные вспомогательные вещества в фармацевтической технологии 283

Судакова И.Г., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н. Свойства древесных топливных брикетов, полученных с использованием связующих из суберина березовой коры 284

Судакова И.Г., Гарынцева Н.В., Кузнецов Б.Н. Получение древесных плитных материалов с использованием связующих на основе суберина березовой коры 288

Авторский указатель..... 292

ЧАСТЬ III. УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ДЕЙСТВУЮЩИХ И СОЗДАНИЕ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ КОМПОНЕНТОВ

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ КЕДРОВОГО ОРЕХА

В.В. Будаева[1], Р.Ю. Митрофанов[1], С.Г. Ильясов[1], А.А. Лобанова[2]

[1]Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Бийск (Россия) E-mail: ipcet@mail.ru

[2]ФГУП «Федеральный научно-производственный центр «Алтай», Бийск (Россия)

Исторически сложилось так, что переработка кедрового ореха проводится с целью получения только кедрового масла. Нормируемое российскими стандартами уникальное по химическому составу масло (Δ-5,9,12-октадекатриеновая кислота) не входит в список промышленных пищевых растительных масел. Вторичные продукты – жмых, шрот, «сечка», околоплодная пленка и скорлупа – активно обсуждаются в литературе в качестве сырья для производства новых продуктов. В связи с возрастающими требованиями к функциональным продуктам питания и косметики возникает необходимость постоянного совершенствования технологии переработки ореха с целью повышения качества как основного, так и вторичных продуктов.

Разработанная нами комплексная технология, включающая рушку ореха либо замороженного, либо обработанного острым паром, прессовый и экстракционный методы получения масла, экстракцию скорлупы

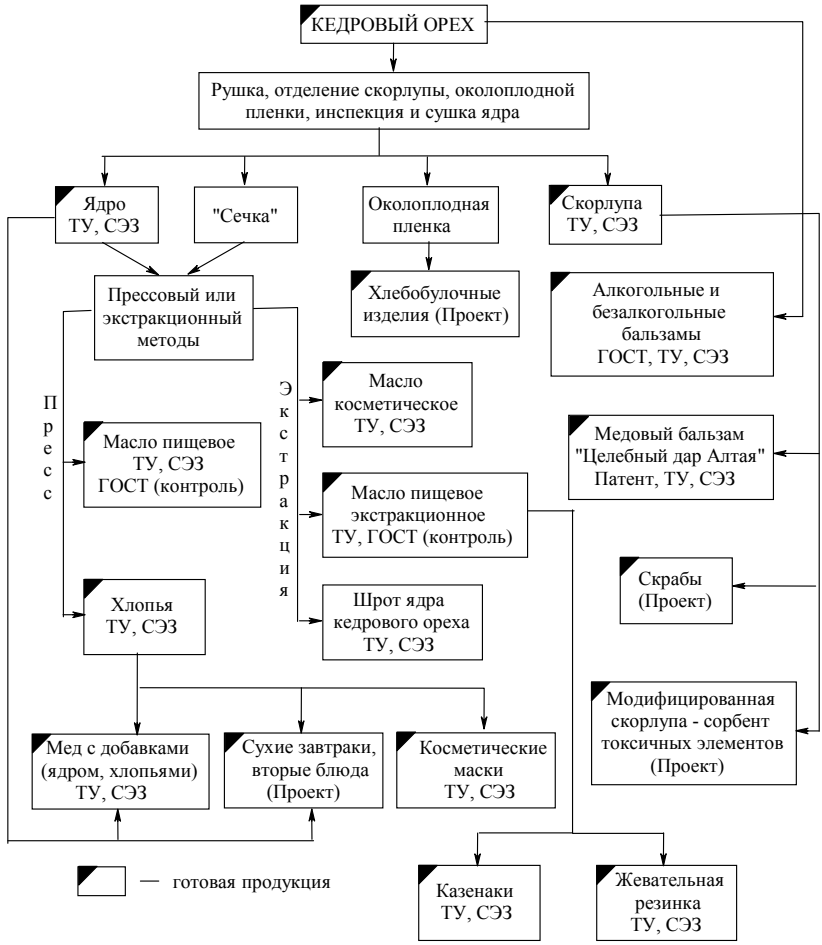
по «бальзамному» методу и т.д., позволяет получить большинство качественных ценных продуктов (рис.). Главными принципами данной разработки являются безотходность и максимальное обеспечение природных биологически активных веществ (БАВ) кедрового ореха.

Кедровое масло. По результатам анализа кедрового ореха различных мест произрастания (Горный Алтай, Хакасия, Томская область) и собранного в течение 1992–2005 гг., установлено, что качество масла (жирнокислотный состав, содержания изомеров линоленовой кислоты, токоферола) не зависит от времени (осенний или весенний орех) и географии сбора. Выход кедрового масла снижается на 3…5% (а.с.с.) при переработке «молодого» ореха, например, сентябрьского сбора (после землятрясения в Горном Алтае в 2003 г.) [1].

Природные кислотное и перекисное (ПЧ) числа кедрового масла предельно низкие. Для снижения естественного роста ПЧ в технологическом процессе от ядра до фасованного масла необходимо: сушить ядро до влажности 4…7% непродолжительно при оптимально низкой температуре, исключая поджаривание; сократить время пребывания ядра в контакте с воздухом до минимума (не накапливать ядро, хранить в полиэтиленовых или полипропиленовых мешках, под вакуумом или наполненных азотом, при температуре 0…5^{o}С), исключить контакт с воздухом и солнечным светом на технологических стадиях и при вынужденном хранении (насыщение азотом); исключить смешивание партий с высоким ПЧ (более 8,5 ммоль О/кг); очищать оборудование от «сечки» – источника инициирования роста ПЧ в готовых продуктах [2].

Особенностями разработанной технологии являются стадии получения ядра с содержанием скорлупы менее 0,2% (рушка замороженного ореха) и удаления остатков гексана из масла (вакуумирование при остаточном давлении 100…120 мм рт. ст. с барботажем сухим азотом при температуре не более 45 °С) [3]. Современные хроматографические методы анализа позволяют доступно контролировать остаточное количество растворителя в целевом продукте.

Проведены самостоятельные исследования по определению эффективности кедрового масла в комплексной терапии артериальной гипертонии (АГ) с участием пациентов «Школы для больных АГ» при городской больнице №1 Бийска. Анализ полученных результатов, проведенных академиком РАМН А.С. Саратиковым (Томск), показал, что масло может быть использовано для лечения АГ у лиц с сопутствующим ожирением, гиперлипидемией и гиперхолестеринемией с целью коррекции факторов риска и профилактики сердечно-сосудистых осложнений [4].



Стадии и продукты переработки кедрового ореха

Жмых (хлопья) и шрот. Приведенные выше параметры получения масла гарантируют высокое качество жмыха и шрота с содержанием жира 15 и 5% соответственно. Рост перекисного числа снижают сокращением времени пребывания на воздухе, использованием продувок азотом при активном ворошении порошков. Жмых с необычайными органолептическими свойствами использован в качестве компонента функциональных продуктов питания: меда с добавками [5], концентратов вторых обеденных блюд [6].

Поскольку остаточное количество гексана в шроте соответствует международным нормам для пищевых продуктов, были разработаны рецептуры российской жевательной резинки и казенаков с испытаниями в Институте стоматологии (г. Москва).

«*Сечка»,* представляющая собой осколки ядра с частицами скорлупы и околоплодной рубашки, является сырьем для получения основы косметического масла с аналогичными кедровому жирнокислотным составом и содержанием токоферола. Для соответствия нормативам функциональной косметики необходимо своевременно счищать «сечку» с оборудования, герметично «под азот» упаковывать даже самые небольшие объемы сырья и масла, смешение основы с эфирными маслами проводить в вакууме. Проведены испытания косметического кедрового масла (НИИ гигиены, г. Новосибирск), согласована НТД [7].

Околоплодная пленка является интересным вторичным сырьем в связи с богатым химическим составом [8]. Установлено, что добавка ее в рецептуру хлебобулочных изделий позволяет получать новый продукт с улучшенными органолептическими характеристиками в сравнении с хлебом с отрубями. Кроме того, входящий в состав пленки жир тормозит очерствение хлеба [9].

Основным отходом производства масла является **скорлупа** (до 60% от массы ореха). Рушка замороженного в технологическом цикле ореха или предварительно обработанного острым паром позволяет получить продукт с высоким содержанием цельной скорлупы («половинки» до 80%) с микробиологическими показателями, соответствующими нормам сырья пищевой промышленности. С использованием именно такой чистой скорлупы разработана и внедрена технология получения биологически активных добавок к пище: экстракта «Кедровый орешек», медовый бальзам «Целебный дар Алтая». При этом обнаружены особенности экстракции БАВ из скорлупы, разработан простой метод анализа флавоноидов с удовлетворительной погрешностью [10]. Показана возможность получения сорбента с высокими сорбционными характеристиками по технологии, включающей делигнификацию с последующей низкотемпературной обработкой. Выход сорбента значительно превосходит результаты традиционной технологии и составляет 76%. Повышение выхода связано с отсутствием отгара мягких слоев скорлупы [11].

Таким образом, разработаны и внедрены стадии технологии переработки кедрового ореха в ряд ценных функциональных продуктов с обеспечением максимального коэффициента использования сырья.

Литература

1. Будаева В.В., Егорова Е.Ю., Бахтин Г.Ю. Опыт производства и идентификации кедрового масла // СИБ «Масла и жиры». М., 2004. №7. С. 8–10.
2. Егорова Е.Ю., Будаева В.В. Технологические факторы роста перекисного числа в кедровом масле // Масложировая промышленность. 2005. №6. С. 8–9.
3. Егорова Е.Ю., Будаева В.В. и др. Практические аспекты научного подхода к производству кедрового масла // Масложировая промышленность. 2006. №2. С. 34–37.
4. Бахтин Ю.В., Будаева В.В. и др. Эффективность масла кедрового ореха в комплексном лечении больных артериальной гипертонией // Вопросы питания. 2006. №1. С. 51–53.
5. Будаева В.В., Егорова Е.Ю. и др. Мед с ядром и хлопьями кедрового ореха // Пищевая промышленность. 2004. №12. С. 96–97.
6. Егорова Е.Ю., Будаева В.В. и др. Концентраты вторых обеденных блюд на основе жмыха кедрового ореха // Пищевая промышленность. 2005. №6. С. 82–84.
7. Егорова Е.Ю., Будаева В.В. и др. Косметическая ценность масла из «сечки» кедрового ореха // Масложировая промышленность. 2005. №4. С. 38–40.
8. Егорова Е.Ю., Митрофанов Р.Ю. и др. Состав углеводов, минеральных элементов и жиров околоплодной оболочки кедрового ореха // Химия растительного сырья. 2006. №3. С. 33–37.
9. Егорова Е.Ю., Доровских М.А., Митрофанов Р.Ю. и др. Использование околоплодной оболочки кедрового ореха при производстве хлебобулочных изделий // СИБ «Кондитерское и хлебопекарное производство». 2006. №9. С. 4–5.
10. Егорова Е.Ю., Будаева В.В., Лобанова А.А., Ильясов С.Г. Скорлупа кедрового ореха в производстве алкогольных и безалкогольных напитков // Пиво и напитки. 2005. №5. С. 44–46.
11. Егорова Е.Ю., Митрофанов Р.Ю., Лебедева А.А. Получение сорбента из скорлупы кедрового ореха методом низкотемпературной обработки // Ползуновский вестник. 2006 (в печати).

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПОСОБОВ СЕРНОКИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

В.И. Сушкова

Вятский государственный университет, ул. Московская, 36, Киров, 610000 (Россия) E-mail: elenas@sw.ru

Производство гидролизного этилового спирта было организовано в СССР с целью экономии пищевого сырья (зерно, картофель). Для его производства используют отходы лесопиления и деревообработки, а также отходы от переработки сельскохозяйственного сырья (меласса, солома, и т.д.). В результате комплексной переработки растительного сырья получают этиловый спирт, кормовые дрожжи, фурфурол и топливо (лигнин). Основным потребителем теплоэнергоресурсов в гидролизном производстве является перколяционный гидролиз. Известны другие способы гидролиза растительного сырья, альтернативные перколяционному гидролизу, которые отличаются типом используемого оборудования и технологическими режимами.

Целью данной статьи было показать основные преимущества и недостатки этих альтернативных способов гидролиза.

Процесс перколяционного гидролиза проводят в гидролизаппаратах периодического действия. Это полые аппараты с перфорированной центрально-подающей трубой для подачи раствора серной кислоты в толщу сырья, с фильтрующими лучами для выдачи гидролизата и выхлопным устройством для «выстрела» лигнина. Выход редуцирующих веществ в процессе перколяционного гидролиза составляет 41–42% от абсолютно сухого древесного сырья смешанных пород. При переработке древесины хвойных пород выход редуцирующих веществ от абсолютно сухого сырья составляет 37–38%.

Процесс перколяционного гидролиза и схема получения гидролизата имеет ряд положительных сторон: 1) процессы гидролиза гемицеллюлоз, целлюлозы и фильтрации гидролизата от гидролизуемого сырья и лигнина идут последовательно в одном аппарате; 2) объединение гидролизатов гемицеллюлоз и целлюлозы позволяет перерабатывать все гексозы сырья на этанол; 3) в процессе подготовки гидролизата за счет снижения давления и самоиспарения паров предусмотрена экономия теплоэнергоресурсов, выделение фурфурола и очистка гидролизата от летучих

примесей; 4) технологические режимы перколяционного гидролиза и технологические режимы подготовки нейтрализованного гидролизата позволяют обеспечить выход моносахаридов от абсолютно сухого сырья 35–39% (содержание моносахаридов в гидролизатах древесины от редуцирующих веществ составляет 93%), выход спирта от редуцирующих веществ 60–61%, выход кормовых дрожжей от редуцирующих веществ 48–52% и влажность лигнина не более 65% [1, 2].

Технологическая схема переработки растительного сырья перколяционным гидролизом с получением фурфуролсодержащего конденсата (ФСК), спиртовой бражки и кормовых дрожжей представлена на рисунке 1.

В тоже время процесс перколяционного гидролиза имеет ряд недостатков: 1) низкая производительность одного гидролизаппарата V=80 м^3 (10 т а.с.с. : 233 мин = 0,043 т/мин·60 мин = 2,58 т а.с.с./ч); для обеспечения непрерывности потока гидролизата требуется 11 гидролизаппаратов, которые будут иметь производительность 4,6 т а.с.с./ч; 2) высокий расход теплоэнергоресурсов; 3) высокий гидромодуль (1 : 14) не позволяет получать концентрированные растворы моносахаридов (2,8–3,0%), что ведет к низкой концентрации спирта в бражке (1,2–1,5%), высокому расходу пара при брагоперегонке (30% от общего расхода пара) и сбросу большого количества жидких отходов (отработанная культуральная жидкость с ХПК=5000–8800 мг O_2/дм^3) на очистные сооружения.

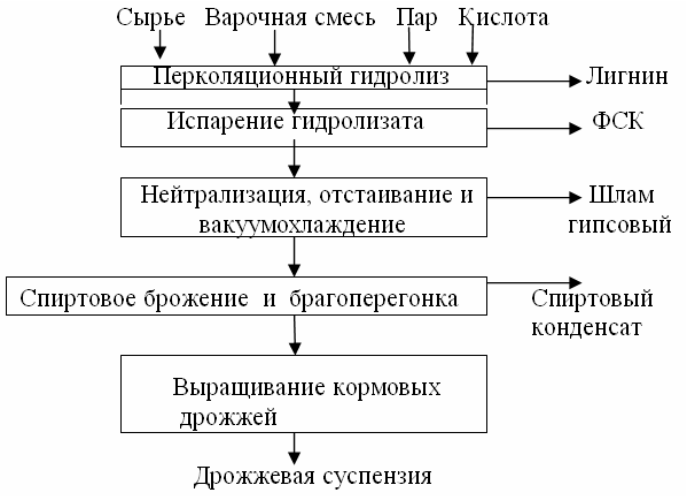


Рис. 1. Технологическая схема получения и переработки гидролизата

В связи с этим к новым способам гидролиза предъявляются следующие требования: уменьшение теплоэнергозатрат, безотходность производства, увеличение выхода и повышение качества промежуточных продуктов гидролиза, простота аппаратурного оформления, возможность автоматизации и компьютеризации.

Наиболее перспективным считают одно- и двухступенчатый гидролиз в аппаратах непрерывного действия с механической обработкой сырья [1]. Для этого используют экструдеры и дефибраторы, в которых за счет механической обработки и парового взрыва интенсифицируют процесс сернокислотного гидролиза полисахаридов растительного сырья. Несмотря на увеличение расхода электроэнергии авторы говорят о снижении затрат на 1 т редуцирующих веществ [3]. Существует несколько технологических схем получения биоэтанола с использованием экструдеров и дефибраторов. Наиболее простая схема с использованием двухчервячного экструдера и высокотемпературного режима гидролиза древесных опилок.

Этот способ имеет следующие основные преимущества по сравнению с перколяционным гидролизом: 1) снижение расхода пара при быстром нагреве гидролизуемого сырья за счет сил трения и давления; 2) снижение расхода воды в процессе гидролиза, что позволяет получить реакционную смесь с содержанием сухих веществ 33%, фильтрат водного экстракта с концентрацией моносахаридов 10% (общий гидромодуль 1 : 3); 3) при высокотемпературном гидролизе (t=237^{o}C, P=2,8 МПа, расход серной кислоты 3%, время 25 сек) наблюдается падение скорости распада моносахаридов; 4) выход моносахаридов от абсолютно сухого сырья составляет 41,3%. Технологическая схема получения гидролизата с использованием двухчервячного экструдера представлена на рисунке 2.

В литературе отсутствуют данные о надежности работы экструдеров при переработке древесного опила.

Технологические схемы с двухступенчатым процессом гидролиза древесной щепы лиственных пород на экструдерах и дефибраторах предусматривают комплексную переработку сырья. На первой ступени получают фурфурол или пентозный гидролизат и на его основе кормовые дрожжи. На второй ступени − гексозный гидролизат, который используют для получения биоэтанола.

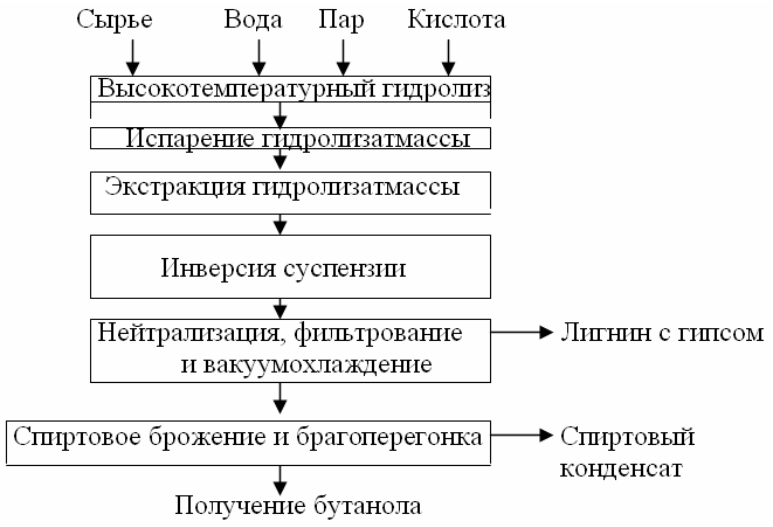


Рис. 2. Технологическая схема подготовки гидролизатмассы к биохимической переработке

Известны схемы, где сочетаются процессы автогидролиза, парового взрыва, щелочной экстракции лигнина и высокотемпературного гидролиза целлюлозы в экструдере. Канадской фирмой Стейк высокотемпературный гидролиз целлюлозы проводят в двухчервячном экструдере (t=200 °С, время 5 мин, концентрация кислоты 0,5–1%). Степень гидролиза целлюлозы достигает 50–60%. Концентрация моносахаридов в гидролизате составляет 13%, концентрация этанола в спиртовой бражке − 6–7%.

Дефибратор был использован для получения гидролизатмассы (t=165 °С, концентрация серной кислоты 2,5%), которую экстрагировали водой (гидромодуль 1 : 8–10, t=20 °С, время 5–10 мин), фильтровали и получали пентозный гидролизат и целлолигнин. Целлолигнин гидролизовали в трубчатом реакторе (Р=2,3–2,75 МПа, t=219–228 °С, концентрация кислоты 0,43–0,62%). Суспензию фильтровали на вакуум-фильтре, получали гексозный гидролизат и лигнин. Общий выход моносахаридов при переработке древесного сырья смешанных пород в лабораторных условиях составил 40–41% от абсолютно сухого сырья. В случае получения фурфурола дефибрацию проводили при температуре 190 °С и фурфуролсодержащие пары отделяли в циклоне (максимальный выход фурфурола от абсолютно сухого сырья составляет 10%) [3].

Непрерывные гидролизеры имеют более высокую производительность, облегчают автоматизацию процессов гидролиза. Сравнение различных режимов гидролиза разбавленной серной кислотой в непрерывно действующих аппаратах опытно-промышленного типа показало, что средний выход моносахаридов составляет 35–42% от абсолютно сухого сырья. Это соответствует выходу моносахаридов на отечественных предприятиях при периодическом перколяционном гидролизе [1].

Для всех технологических схем с непрерывно действующими гидролизерами характерны одни и те же недостатки:

1. Технологические схемы осложнены дополнительными процессами, в том числе процессом фильтрования трудно фильтрующегося лигнина;

2. Отсутствует снижение отходов, так как это обусловлено сложным химическим составом растительного сырья.

Эти недостатки сдерживают внедрение непрерывных методов гидролиза на гидролизных предприятиях России.

Литература

1. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. М., 1989.
2. Сушкова В.И. Разработка технологии безотходного производства этилового спирта и кормовых белковых продуктов на гидролизных заводах: автореф. дис. … д-ра биол. наук. Щелково, 2004.
3. Жуков Н.А. Теоретические основы и технологические принципы непрерывной конверсии растительного сырья: автореф. дис…. д-ра техн. наук, Киров, 2001.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛЬЮ

Н.И. Полежаева, А.Ю. Радзюк

Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской, 2, Красноярск, 660075 (Россия)
E-mail: piv@akadem.ru

Основным сырьем для получения канифоли и скипидара в России является сосновая живица. В настоящее время принимаются меры по увеличению выпуска таловой и экстракционной канифоли, сульфатного скипидара. Однако темпы роста потребления канифольно-скипидарных продуктов значительно опережают рост их производства.

Отсутствие эффективных заменителей, сложность синтеза канифоли и скипидара на основе минерального и других видов сырья продолжают оставаться факторами, сдерживающими выпуск многих ценных продуктов, крайне необходимых народному хозяйству страны. Рациональное использование ресурсов, совершенствование технологии производства, улучшение качества канифоли и скипидара, создание на их базе более эффективных производных в ближайшее время является единственно реальной перспективой в удовлетворении нужд промышленности в канифольно-скипидарных продуктах. Огромным резервом для получения канифоли и скипидара является кора хвойных пород деревьев.

Переработка смолистых веществ коры лиственницы и пихты в канифоль и скипидар, наряду с получением из нее дубителей, красителей, углеродных сорбентов делает более масштабной комплексную переработку коры и расширяет область применения экстракционной канифоли.

Разработка и применение рецептур низкотемпературных припойных паст на основе продуктов комплексной переработки коры, позволяет осуществить групповую пайку навесных элементов на контактные площадки микросборок и создает реальные условия для автоматизации технологических операций сборки и монтажа ГИС СВЧ.

При нанесении паяльных паст на поверхность подложки методом трафаретной печати важным является знание их реологических свойств. Изучение реологии необходимо не только для установления законов течения различных металлополимерных систем, но и для оценки внутренних сил, приводящих к деформации.

Реологические исследования паст и исходных материалов позволяют классифицировать пасты по их реологическим характеристикам, получать органические связующие для паст со строго заданной реологией, управлять технологическим процессом приготовления паст и их нанесения.

Целью настоящей работы являлось реологическое исследование растворов полиэфирной смолы, модифицированной канифолью, используемой в рецептурах низкотемпературных припойных пастах в качестве органического связующего.

Реологические характеристики исследуемых растворов полиэфирной смолы изучали на ротационном вискозиметре «Реотест-2» (Германия), с постоянными скоростями сдвига по методу коаксиальных цилиндров. Измерения проводили при температуре 293 К, при сдвигающем напряжении 4 – 800 Па (диапазон сдвигающего напряжения I – 4–80 Па, II – 40– 800 Па) и скорости сдвига 0,0167–145,8 $с^{-1}$. Количество измеряемого материала 50 мл. Каждый образец перед проведением анализа термостатировали в течение 15 мин.

Синтезированная полиэфирная смола, модифицированная канифолью представляет собой твердый продукт темно-желтого цвета. Для придания ей необходимых реологических свойств в качестве растворителя использовали бензиловый спирт, основное назначение которого в припойной пасте – обеспечивать хорошие реологию и вязкость. Были приготовлены растворы полиэфирной смолы в бензиловом спирте с соотношением масс.%: 75,0:25,0; 69,6:30,4; 66,7:33,3 соответственно.

На рисунках 1–3 представлены зависимости динамической вязкости от скорости сдвига для растворов полиэфирной смолы концентрации 75,0; 69,6; 66,7 мас.%.

Для загрузки измеряемого количества полиэфирной смолы в кольцевой зазор цилиндрического измерительного устройства вискозиметра, использовали шприц, вследствие чего смола становится легко подвижной (рис. 1 замеры 1–12, рис. 2 замеры 45–51, рис. 3 замеры 59–60), но после суток в приборе она застудневала и вязкость становилась выше (рис. 1 замеры 13–44, рис. 2 замеры 52–58, рис. 3 замеры 66–72). Эта способность разжижения полиэфирной смолы и последующее само-

произвольное застудневание называется тиксотропией. При всех концентрациях полиэфирная смола обладает небольшими тиксотропными свойствами (рис. 1–3).

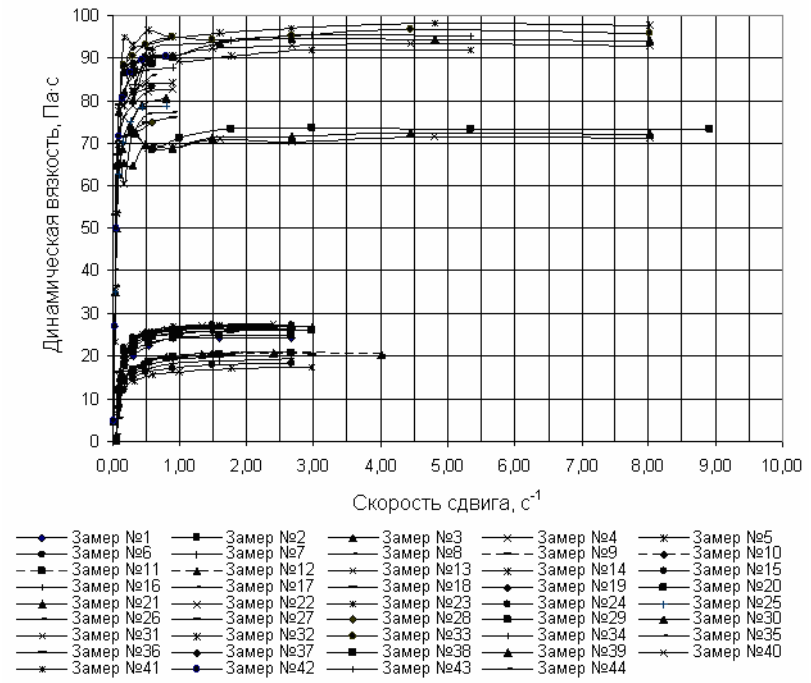


Рис. 1. Кривые течения растворов полиэфирной смолы 75 мас. %.
Замеры 1–12 для полиэфирной смолы, предварительно подвергнувшейся деформации; 13–38 для полиэфирной смолы после суток в приборе; 39–44 для полиэфирной смолы после двух суток в приборе; 1–28; 35–38; 42-44 диапазон сдвигающего напряжения 4–80 Па; 29–34; 39–41 диапазон сдвигающего напряжения 40–800 Па

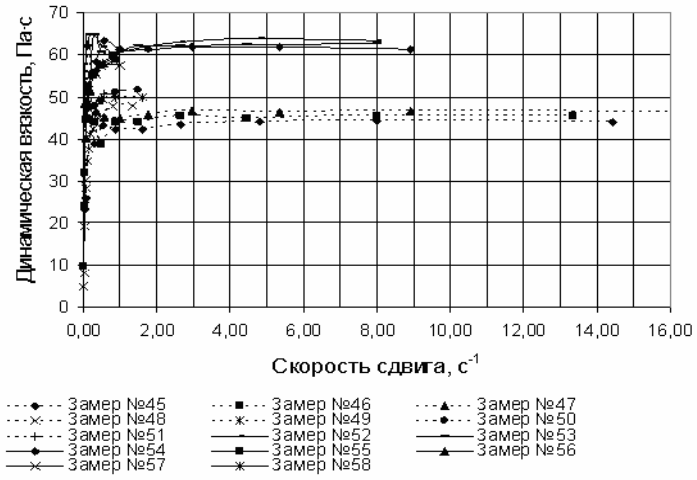


Рис. 2. Кривые течения растворов полиэфирной смолы 69,6 мас. %.
Замеры 45–51 для полиэфирной смолы, предварительно подвергнувшейся деформации; 52–58 для полиэфирной смолы после суток в приборе; 48–51; 55–58 диапазон сдвигающего напряжения 4–80 Па; 45–47; 52–54 диапазон сдвигающего напряжения 40–800 Па

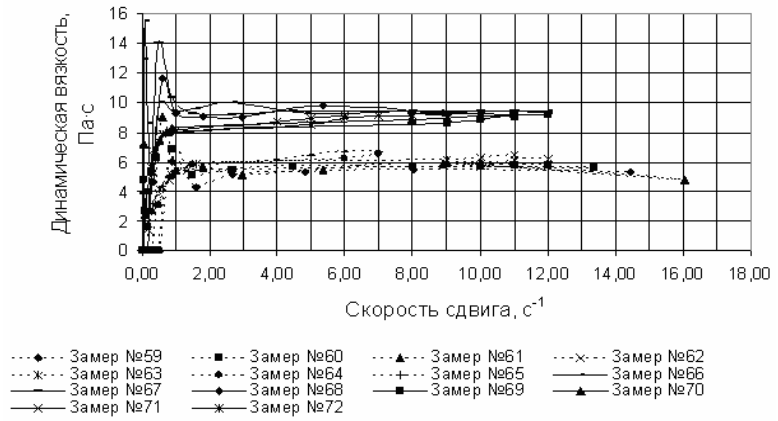


Рис. 3. Кривые течения растворов полиэфирной смолы 66,7 мас. %
Замеры 59–65 для полиэфирной смолы , предварительно подвергнувшейся деформации; 66–72 для полиэфирной смолы после суток в приборе; 62–65; 69–72 диапазон сдвигающего напряжения 4–80 Па; 59–61; 66–68 диапазон сдвигающего напряжения 40–800 Па

На всех реологических зависимостях, наблюдается возрастание величины начальной вязкости, а затем кривые течения выходят на ньютонову прямую. Это объясняется, формированием в концентрированных растворах полимеров флуктационной сетки зацепления, сначала вязкость возрастает из-за молекулярных зацеплений, а затем выходит на режим установившегося течения (рис. 1–3). Для всех кривых течения для диапазона сдвигающего напряжения 4–80 Па характерны отклонения от постепенного повышения вязкости. Наиболее сильно они проявляются для кривых течения раствора полиэфирной смолы с концентрацией 66,7 мас.% (рис. 3). Это связано с тем, что в неустановившихся режимах деформации напряжения и скорость сдвига в исследуемом образце определяются не только свойствами материала и режимом работы привода прибора, но и инерционностью и жесткостью измерительного устройства.

Выводы

Установлено, что при всех исследованных концентрациях полиэфирной смолы 66,7, 69,6, 75 мас. % и скоростей сдвига 0,0167–145,8 $с^{-1}$ не наблюдается аномалий вязкого течения.

Установлено, что исследуемые растворы полиэфирной смолы обладают тиксотропными свойствами.

К ВОПРОСУ ОБРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ, ВЫДЕЛЕННЫМИ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

П.Б. Разговоров, К.В. Смирнов

Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Ф. Энгельса, 7, Иваново, 153000 (Россия)
E-mail: smirnov-kv@isuct.ru

Известно о тесной взаимосвязи кристаллического строения и коллоидно-химических свойств минеральных материалов. В частности, мировой опыт комплексных исследований природных глин выявил ши-

рокие перспективы их применения для очистки растительных масел от сопутствующих веществ.

Сегодня на территории России одним из наиболее привлекательных представителей природных глин является каолин. Активация его органическими кислотами, выделенными из растительного сырья и обладающими высоким сродством к примесям масла, в нашей стране изучена еще недостаточно. В данной ситуации, с целью прогнозирования изменения во времени консистенции композиций и оптимизации срока их хранения, важность приобретает оценка текучести, седиментационной и коагуляционной устойчивости, а также упруго-пластических параметров смесей типа «каолин – органические кислоты из природного сырья», которые могли бы использоваться как сорбенты нежелательных примесей растительных масел.

В качестве твердой фазы использовали каолин («белую глину») Самарских месторождений (ТУ 5729-016-48174985-2003), включающий, по данным рентгенофазового анализа, каолинит с примесями β-кварца (не более 5–8 мас. %) и Fe_2O_3 (0,02 %).

В исходном образце доля частиц ≤2,5 мкм составляет 12%, а преобладающая фракция (34,8%) включает частицы размером 10–20 мкм. Следовательно, говорить об использовании тонкодисперсного порошка не приходится. Однако существенного изменения физико-химических свойств материала можно добиться, в частности, обработкой поверхности его частиц органическими кислотами. Так, при увеличении (до 6 мас.%) в каолиновых суспензиях содержания органических кислот, поступающих с жидкой фазой яблочного и виноградного уксусов, наблюдается увеличение прочности коагуляционной структуры, причем величина мощности, затрачиваемой на ее разрушение, имеет максимум в интервале концентраций кислот (C_K) 0−3 мас.%. Необходимо отметить, что прочность коагуляционной структуры в случае, когда в качестве дисперсионной среды выступает виноградный уксус, приблизительно в 2,0–3,5 раза выше по сравнению с образцами, включающими яблочный уксус. Этот факт находится в корреляции с более значимым (в 40 раз) содержанием в первом винной кислоты, а зависимости индекса течения (n) такой системы от концентрации внесенных органических кислот также имеют экстремум в вышеуказанном диапазоне C_K.

Подобное поведение суспензий свидетельствует о том, что при введении уксусов вокруг частиц твердой фазы образуется сольватная оболочка, в формировании которой участвуют молекулы органических

кислот, являющиеся, как и молекулы воды, полярными электролитами, способными взаимодействовать с поверхностью каолинита. Изменение состава сольватной оболочки, связанное с внедрением в нее новых кислотных фрагментов, приводит к упрочнению коагуляционной структуры. Когда формирование оболочки завершается (C_K в суспензии составляет около 3 мас.%), последующее увеличение содержания кислот не сопровождается кардинальным изменением реологических параметров системы.

Относительно небольшие значения (0,20–0,32) индекса течения суспензий свидетельствуют о том, что их характер сильно отличается от ньютоновского. Введение же в систему виноградного и яблочного уксусов приводит к некоторому увеличению n, что объясняется формированием коагуляционных связей между частицами твердой фазы.

Из данных ИК-спектроскопии видно, что действие органических кислот, выделенных из растительного сырья, в целом не затрагивает структуру каолинита: интенсивность полос при частотах 1032−1029 $см^{-1}$ (октаэдрические слои Al^{3+} с O^{2-} и OH^-) и 913−912 $см^{-1}$ (кислородсодержащая группа Si–O) по мере увеличения [COOH] практически не изменяется. В то же время возрастает поглощение в интервалах частот 3600−2900 $см^{-1}$ (связанные OH-группы) и 1651−1644 $см^{-1}$, последний из которых, вероятно, отвечает асимметричным валентным колебаниям COO-групп, накладывающимся на деформационные колебания молекул воды в полимергидратной форме. Необходимо отметить, что изменение интенсивности указанных полос поглощения происходит наиболее динамично при концентрации органических кислот в системе до 3 мас.%.

Сопоставление результатов ИК-спектроскопических исследований и данных по реологии суспензий позволяет предположить, что в процессе образования сольватной оболочки на поверхности частиц твердой фазы существенно увеличивается количество связанных OH-групп. Это приводит, по нашему мнению, к изменению текучести системы в интервале концентраций уксусов 0−3 мас.%.

Дополнительную ценность представляют результаты по измерению электрического сопротивления образцов каолина, предварительно обработанных виноградным уксусом и высушенных при 120 °C в течение 24 ч. Экспериментальные данные показывают, что введение в систему виноградного уксуса (до 3 мас.%) приводит к возрастанию ее электропроводности в 3 раза. Однако при дальнейшем повышении массовой доли органических кислот (от 3 до 6 мас.%) электрическое

сопротивление образца увеличивается на 35–40% и составляет приблизительно 350 МОм·см. Присутствие в каолините ионов Al^{3+} предполагает, что он обладает свойствами полупроводника и объясняет наличие дырочной проводимости. Как уже отмечалось, в процессе модифицирования органическими кислотами, выделенными из растительного сырья, на поверхности твердых частиц активизируется СОО-группа, способная инициировать сдвиг электронной плотности, что влияет на изменение дырочной проводимости каолинита.

Описанные процессы, на наш взгляд, способствуют формированию двойного электрического слоя вокруг частиц, а значит, связаны с образованием коагуляционной структуры дисперсной системы. Динамика изменения электрического сопротивления изучаемых образцов находится в корреляции с данными реологических исследований и ИК-спектроскопии: экстремумы и максимальный рост физико-химических параметров неизменно проявляются в суспензиях с содержанием уксусов до 3 мас.%.

При выдержке образцов в течение 1 сут. прочность коагуляционной структуры уменьшается в 1,5–2 раза. Как известно, за нее отвечают не только Ван-дер-Ваальсовы связи в сольватных оболочках, но и интенсивность взаимодействия частиц твердой фазы. Следовательно, данное явление можно объяснить тем, что указанного времени достаточно для окончательного формирования сольватной оболочки, после чего контакт между частицами твердой фазы практически исключается. Поскольку в процессе внешнего нагружения для разрыва Ван-дер-Ваальсовских связей энергии требуется меньше, чем на преодоление трения в контакте между частицами, прочность коагуляционной структуры уменьшается.

Полученные результаты представляют интерес при разработке теоретических вопросов технологии органоминеральных сорбентов, активных в отношении различных примесных ингредиентов растительных масел.

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ОЗЕРНОГО САПРОПЕЛЯ В СРЕДЕ ВОДЯНОГО ПАРА

С.В. Барышников, В.И. Шарыпов, Н.Г. Береговцова

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

Сапропели – типичные органогенные донные отложения пресноводных озер, являющиеся возобновляемым природным органическим сырьем. Процессы их образования и накопления протекают постоянно, причем для многих водоемов эти процессы приобретают прогрессирующий характер [1]. Сапропели представляют собой сложный органический или органоминеральный комплекс разнообразных химических соединений, как сохранившихся в исходной биомассе, так и вновь образовавшихся в процессе биохимического метаморфизма органических веществ [2]. За счет высокой степени деструкции фрагментов исходной биомассы, сапропели характеризуются гомогенной структурой с высоким содержанием тонкодисперсных частиц и высокой влагоудерживающей способностью. Анализ литературных источников показывает, что сапропели с высоким содержанием смолистых веществ могут служить сырьем для получения разнообразных химических продуктов [3]. Эти данные показывают возможность использования методов термической деструкции для переработки сапропелей с получением разнообразных жидких углеводородных продуктов [3, 4]. Перспективным методом переработки сапропелей в жидкие углеводородные продукты может быть их термокаталитический крекинг в среде водяного пара.

По данным ряда работ, использование термокаталитического крекинга малозольных сапропелей в среде водяного пара повышает выход жидких и газообразных продуктов по сравнению с традиционным пиролизом [5, 6]. Этот метод позволяет совместить экстракцию водяным паром органических веществ сапропеля и его крекинг на поверхности оксидов железа, используемых в качестве катализаторов. Регенерация катализатора происходит в условиях процесса, при взаимодействии его восстановленных форм с водяным паром.

Целью настоящей работы являлось исследование термокаталитического крекинга в среде водяного пара высокозольного сапропеля с получением жидких углеводородных продуктов.

В работе использовали воздушно-сухой сапропель, полученный из озер Омской области. Зольность высушенного образца составляла 47–52% масс. По данным ИК-спектроскопии органическая масса сапропеля характеризуется интенсивным поглощением в области колебаний ОН-группы 3600–3200 $см^{-1}$, карбонильных групп 1650–1750 $см^{-1}$ и С–О – групп 1350–1000 $см^{-1}$. Эти данные показывают, что экстракт содержит значительное количество органических кислот и кетонов.

Изучено влияния температуры и давления термического крекинга сапропеля в среде паров воды в автоклавных условиях на степень его конверсии и выход продуктов. Установлено, что в интервале температур 430–510 °С степень конверсии составляла 63–70% масс. Увеличение температуры процесса приводит к росту выходов легкокипящих и газообразных продуктов, при этом выход продуктов, растворимых в бензоле, снижается. Одновременно в составе газообразных продуктов растет содержание оксидов углерода, при температуре процесса 510 °С газообразные продукты более чем на 70% мас состоят из оксидов углерода, что указывает на интенсивное окисление органической массы сапропеля. Максимальный выход суммы жидких продуктов (легкокипящие + экстрагируемые бензолом) наблюдался при 450–470 LC и составил 54% от органической массы сапропеля. Легкокипящая часть образующихся жидких продуктов (фракция с началом кипения 200 °С) по данным хромато-масс-спектрометрии содержит, в основном парафиновые и нафтеновые углеводороды, содержание олефинов – 6% масс, ароматических углеводородов – 14% масс, кислородсодержащих – менее 1% масс. Распределение алифатических углеводородов по количеству атомов углерода в молекуле показывает наличие максимума для веществ с 7–8 атомами углерода.

Показано, что с увеличением давления от 9 до 26 МПа степень конверсии органической массы сапропеля непрерывно увеличивается и достигает 93% масс. Одновременно увеличивается выход продуктов растворимых в бензоле, в воде и газов, резко снижается выход продуктов, растворимых в гексане (табл.).

В газообразных продуктах увеличивается содержание оксидов углерода и снижается содержание углеводородов. При 26 МПа сапропель в основном превращается в растворимые в воде вещества и газообразные продукты, что свидетельствует о глубоких изменениях исходной органической массы сапропеля.

Влияние давления воды в процессе парокрекинга сапропеля на выход продуктов

Давление в автоклаве, МПа	Выход продуктов[1], %мас			
	газов	Растворимых в		
		воде[2]	гексане	бензоле
9,0	11,4	21,3	31,9	1,4
18,5	21,2	34,0	21,3	2,5
20,0	21,8	36,9	17,2	6,1
23,5	22,1	42,3	13,8	6,8
26,0	24,5	48,6	11,6	7,3

1 – в расчете на органическую массу сапропеля.
2 – выход рассчитывался как степень конверсии – выходы продуктов (газов, растворимых в гексане, растворимых в бензоле)

По данным исследования гексанрастворимых продуктов методом ПМР-спектроскопии, увеличение давления сопровождается резким сокращением доли протонов в области 3,5–2,0 мд, характерной для протонов, находящихся у атомов углерода, связанных с кислородом и азотом в ряде функциональных групп (эфиры, органические кислоты, амины, амиды). Одновременно увеличивается доля протонов в области 5,5–4,5 мд – протоны у атомов углерода, связанных двойными связями и в области 4,5–3,5 мд - протоны ОН- групп.

Показано, что процесс термокаталитического крекинга в среде паров воды может быть с успехом использован для переработки высокозольных сапропелей в жидкие продукты. Оптимальным температурным диапазоном процесса является интервал от 450 до 470 °С. Повышение давления в процессе термокаталитического крекинга в среде водяного пара приводит к углублению деструкции сапропеля и выходу экстрагируемых водой продуктов. При этом степень конверсии сапропеля и выход продуктов изменяются линейно, как функция давления, в том числе и в области давлений, превышающих критическое значение давления для воды. Проведенные исследования показывают, что в этом процессе органическое вещество сапропеля подвергается интенсивному окислению. При этом разрушаются некоторые функциональные группы, содержащие кислород и азот. В результате этих реакций сапропель превращается преимущественно в органические вещества, растворимые в воде и газы.

Литература

1. Караваев Н.М., Венер Р.А., Королева К.И. Химическая переработка топлив, М., 1975, С. 65–78.
2. Курзо Б.В., Богданов С.В. Генезис и ресурсы сапропелей Белоруссии. Минск, 1989. 176 с.
3. Кузнецов Б.Н., Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Береговцова Н.Г. и др. Исследование процессов окисления и терморастворения озерного сапропеля // Химия растительного сырья. 2004. №1. С. 35–39.
4. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Кузнецов Б.Н. Новые методы интенсификации процессов получения жидких продуктов из бурых углей // Сборник научных трудов. Институт химии и химической технологии СО РАН. Красноярск, 2001. С. 229–242.
5. Евдокимова Г.А., Успенская О.Н., Кухарчик В.В. // Химия твердого топлива. 1986. С. 14–21.
6. Караваев Н.М., Будяк Н.Ф. // Химия твердого топлива. 1980. №4. С. 74–80.

СПОСОБ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ЗАМОРОЖЕННОГО ПЛОДОВО-ЯГОДНОГО СЫРЬЯ

М.В. Суменков, А.Ф. Сорокопуд

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, Бульвар строителей, 47, Кемерово, 650057 (Россия) E-mail: mapp@kemtipp.ru

Использование местного плодово-ягодного сырья является актуальной задачей для пищевой промышленности. Сибирские регионы обладают широкой сырьевой базой плодов и ягод, однако промышленная переработка в необходимых объемах не осуществляется. Основные причины – несовершенство технологии, недостаточная изученность свойств сырья и готовой продукции и др.

Одним из наиболее перспективных способов использования плодово-ягодного сырья в пищевой промышленности является его экстрагирование или получение соков, которые достаточно удобно использовать при производстве не только пищевых продуктов. Сбор плодов и ягод носит сезонный характер, поэтому сохранение их для дальнейшей переработки является важным этапом технологии. Наименее энергоемким способом хранения плодов и ягод является замораживание, причем

с целью последующий интенсификации выделения сока предпочтительно медленное и неглубокое замораживание, сопровождающееся образованием крупных кристаллов льда, которые более эффективно разрушают стенки клеток, что в последующем повышает выход питательных и ароматических веществ.

Традиционной способ получения соков и экстрактов из замороженного плодово-ягодного сырья включает следующие стадии: размораживание, измельчение, отделение сока или экстрагирование. В ряде случаев экстрагирование твердой фазы после отжатия сока не производят. Однако такой способ отличается длительностью, наличием нескольких стадий, для осуществления которых требуется различное энергоемкое оборудование. При размораживании, измельчении и прессовании имеют место потери сока, что отрицательно сказывается на качестве продукта.

С целью устранения указанных недостатков нами предложен и апробирован новый способ экстрагирования замороженного плодово-ягодного сырья, который заключается в следующем. Свежее плодово-ягодное сырье помещается в морозильную камеру и замораживается при температуре – 18 °С. После полной заморозки взвешивают необходимую порцию плодово-ягодного сырья и помещают в рабочий объем экстрактора, куда вводят перфорированную вибрационную тарелку выполненную из листовой нержавеющей стали толщиной 3 мм с отверстиями диаметром d_0=3…5 мм, долей свободного сечения 16,5%. Тарелка устанавливается на расстоянии $h_2 \leq 0{,}46$ Da от дна экстрактора, где Da – диаметр экстрактора. Далее в экстрактор заливается вода комнатной температуры в соотношении j=(Т/Ж) = (1/1,5)…(1/2), где Т – вес замороженных ягод или плодов, Ж – вес заливаемой воды. Вибрационная тарелка приводится в возвратно-поступательное движение в вертикальной плоскости с частотой n=500…600 мин$^{-1}$ и амплитудой А=14…16 мм. Вибрационное воздействие осуществляется в течении 20…25 мин до установления постоянной концентрации сухих веществ в экстракте. Далее экстрактор опорожняется и проводят разделение полученной суспензии. Содержание сухих веществ в полученном экстракторе соответствует содержанию сухих веществ, полученных из такого же сырья методом традиционного настаивания в течении 60…72 ч.

По описанной методике экстрагировались ягоды клюквы и плоды черноплодной рябины урожая 2006 г. Для клюквы реализованы следующие условия: j=(1/1,5), n=500 мин$^{-1}$, А=14 мм, d_0=3 мм. Для черноплодной рябины – j=(1/2); n=600мин$^{-1}$; А=16 мм, d_0=5 мм. Выход сухих веществ (% масс.) определен рефрактометрическим способом результаты представлены в таблице.

Выход сухих веществ (% масс.) в зависимости от вермени экстрагирования

Время, мин.	1	2	3	4	5	10	15	20	25	30
Клюква	1,8	2,2	2,4	2,5	2,6	3,4	3,5	3,7	3,8	3,8
Рябина	2,6	3,0	3,4	3,6	3,8	4,3	5,4	5,8	5,8	5,8

Усредненный размер замороженных ягод и плодов составлял: клюквы – 11×10,2 мм, черноплодной рябины – 11,8×11,1 мм. Конечный размер частиц твердой фазы в полученной суспензии не превышал 1,65 мм в диапазоне изменения параметров: j=(1/1,5)…j=(1/4), n=300…900 мин$^{-1}$, A=14…20 мм; d_0=3…5 мм. С увеличение частоты и уменьшением амплитуды колебаний перфорированной тарелки и снижением величины соотношения фаз доля частиц менее 1,63 мм уменьшается и увеличивается до 30…35% доля частиц с размером менее 1,25 мм. В исследованных диапазонах изменения параметров основную долю (до 90…95%) составляли частицы размером от 1,0 до 1,63 мм. Температура системы по завершению экстрагирования составляла 2…5 °С.

Полученные экстракты имели цвет и запах, соответствующий цвету и запаху исходного плодово-ягодного сырья.

Разработанный способ получения плодово-ягодных экстрактов позволяет сократить время, снизить энергозатраты, уменьшить число единиц оборудования и повысить качество получаемых продуктов. Твердая фаза, оставшаяся после отделения экстракта, может быть в дальнейшем использована в качестве пищевых и кормовых добавок.

ПЕКТИНЫ ИЗ КОРЫ ХВОЙНЫХ ПОРОД ДЕРЕВЬЕВ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Н.Г. Батура, З.К. Воробьева, В.М. Ушанова

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия)

Пектин, входящий в состав всех зеленых растений планеты, является неотъемлемой частью пищи человека на всех этапах его эволюции.

Это обеспечивает идеальную адаптацию человеческого организма к пектиновым продуктам. Пектин содержится в растительном сырье, плодах, овощах, корнеплодах, относится к растворимым пищевым волокнам и очень важен для стабилизации обмена веществ. Он входит в состав клеточной ткани всех высших растений в качестве важного структурного элемента. В клеточной структуре пектин выполняет функцию связывающего и упрочняющего элемента, а также регулирует водный обмен в клетках на основе своей коллоидной природы и способности к набуханию [1].

По своему химическому строению пектин представляет собой макромолекулярное соединение, которое относится к гетерополисахаридам. Основным структурным элементом его является полигалактуроновая кислота, которая частично этерифицирована метиловым спиртом. Пектин получают высокотехнологичными способами из растительного сырья с высоким содержанием данного полисахарида, например, из яблочных и цитрусовых выжимок или жома сахарной свеклы [2]. Из различных видов сырья экстрагируются разные количества пектина. Выбор сырья обусловлен содержанием в нем пектина, доступностью, достаточно большим количеством его, что важно для коммерчески оправданного промышленного процесса производства.

Выступая в качестве универсального натурального желирующего и стабилизирующего средства, пектин является в настоящее время неотъемлемым компонентом многих пищевых и непищевых продуктов. Пектины являются не только высокоэффективными желирующими агентами, но и природными биопротекторами, защищающими организм человека и обеспечивающими выведение ионов тяжелых металлов и радионуклидов из организма человека. В последние годы все больше появляется информации об использовании пектинов в фармакологии и медицине в качестве профилактических и лечебных препаратов. Многие специалисты называют пектин санитаром человеческого организма за его уникальную способность выводить токсичные вещества и радионуклиды. Характерным природным свойством пектинов является способность набухать, что позволяет использовать их в качестве средств, улучшающих деятельность желудочно-кишечного тракта. Исследования, проведенные под руководством ВОЗ и ФАО, позволили раскрыть многоплановость воздействия пектина на организм человека и установить следующее [2]. Попадая в желудочно-кишечный тракт, пектин образует гели, которые, продвигаясь по кишечнику, захватывают токсичные вещества и

защищают слизистые от раздражения. В процессе усвоения пищи пектин соединяется с токсинами, солями тяжелых металлов и радионуклидами, в результате образуются нерастворимые комплексы, которые, не всасываясь в слизистую оболочку желудочно-кишечного тракта, выводятся из организма. Защитное действие пектинов объясняется также их способностью вместе с другими пищевыми волокнами улучшать работу (перистальтику) кишечника, способствуя, тем самым, более быстрому выведению токсинов и недоокисленных веществ из организма человека. Попадая в кишечник, пектиновые вещества сдвигают pH его среды в более кислую сторону, оказывая, тем самым, бактерицидное действие на болезнетворные бактерии. Пектины, связывая желчные кислоты, обеспечивают гипохолестеринемический эффект.

Растворы пектина обладают значительной вязкостью. При добавлении спирта или ацетона, эфира или бензола к водным растворам пектина происходит или сплошное застудневание золя, или же выпадение пектинового геля в зависимости от концентрации пектина и добавленного осадителя. Эти химические реакции лежат в основе технологического процесса выделения пектиновых веществ из экстрактов растительного сырья.

Производство пектина осуществляется по разным технологическим схемам, но все они предполагают следующие стадии: измельчение, замочку и выщелачивание растительного сырья, гидролиз протопектина, содержащегося в сырье, а также сгущение полученного экстракта, сушку и измельчение готового пектина [1]. Выжимки или другое растительное сырье измельчается на дробилках или растирается на вальцовых мельницах. Измельченную массу два – три раза промывают теплой водой с температурой 35 ºС и отцеживают на ситах, затем заливают 5–10 кратным количеством горячей подкисленной воды (используется молочная, винная или серная кислота). Экстракция проводится при температуре 90–96 ºС и pH 3 в течение 1–2 ч. Экстракт сливается в емкость. Процесс может происходить несколько раз. Параметры экстрагирования могут меняться в зависимости от вида и качества сырья. Раствор осветляется активированным углем. После фильтрации и осветления экстракт сгущают до содержания сухих веществ в растворе 20%. Такой раствор уже можно применять в пищевой промышленности в качестве студнеобразователя или загустителя. Для обеспечения более длительного срока хранения и транспортабельности препараты пектина подвергают сушке в различных сушильных агрегатах. Окончание тех-

нологического процесса может осуществляться по различным схемам: получение пектинового порошка путем сушки экстракта в распылительной сушилке; получение порошкообразного пектина, осажденного этиловым спиртом; получение порошка пектина, предварительно осажденного в виде алюминиевого или кальциевого пектата (в случае пектина с низким содержанием метоксильных групп), а затем уже осажденного спиртом.

В различных отраслях промышленности широко используется способность пектинов удерживать воду, образовывать достаточно прочные студни. Наибольшее применение пектины нашли в производстве продуктов питания. В связи с все возрастающим спросом на изделия желейной структуры, становится актуальным проблема изыскания новых студнеобразующих веществ. Препараты пектинов были получены из коры хвойных пород деревьев. Сырьем для производства пектина служат отходы лесной и лесоперерабатывающей промышленности. На долю хвойных пород деревьев в общем количестве лесозаготовок приходится 50 %. Несмотря на то, что общее количество коры при переработке древесины только в Красноярском крае достигает 1млн. м³ [3], возможности получения товарного пектина из коры хвойных пород деревьев мало известны и недостаточно изучены, поэтому целью данной работы являлось выделение пектинов из коры хвойных пород деревьев и изучение их свойств.

Технологическая схема получения препаратов пектина из коры хвойных пород деревьев является модификацией технологии, применяемой при переработке яблочных и цитрусовых выжимок. Измельченная кора очищается от балластных и дубильных веществ. Далее проводится экстракция пектиновых веществ, осветление и концентрирование экстракта, осаждение пектиновых веществ из экстракта этанолом, сушка и измельчение. Чистый препарат пектина из коры хвойных пород деревьев представляет собой вещество белого цвета с сероватым или бежевым оттенком, который набухает в воде с постепенным образованием коллоидного раствора – золя.

В процессе проведенных экспериментов установлено, что содержание пектина в коре хвойных пород деревьев сопоставимо с содержанием пектинов в других видах сырья, традиционно используемых в этих целях (табл.).

Содержание пектина в растительном сырье

Наименование сырья	Количество, % на а.с.с.
Яблочные выжимки	10–15
Жом сахарной свеклы	10–20
Сердцевина корзинок подсолнечника	15–25
Цитрусовые выжимки	20–35
Кора сосны, ели, лиственницы	4–8,2
Луб сосны, ели, лиственницы	10,6–13,7

По физико-химическим показателям хвойные пектины можно отнести к группе низкоэтерифицированных пектинов: степень этерификации 46–48 %, молекулярная масса достигает 11000. Пектины такого качества, как правило, применяются при производстве джемов, конфитюров, желе, различных фруктово-ягодных начинок и т.п. Выделенные из коры хвойных пород деревьев пектины продемонстрировали хорошие технологические свойства. Хвойные пектины, как и все низкоэтерифицированные пектины, образуют студни при более высоком содержании пектинов в растворе и низкой концентрации сахаров в присутствии ионов кальция, что актуально при разработке функционального питания для людей, занятых во вредных производствах и проживающих в экологически неблагоприятных условиях.

Изделия, полученные с применением пектинов из коры хвойных пород деревьев, получили хорошую оценку специалистов. Конфетные массы на основе фруктовых и ягодных полуфабрикатов с добавлением хвойных пектинов хорошо формовались и, после процесса студнеобразования, имели достаточно прочную и эластичную структуру. В результате проведенных исследований и экспериментов разработаны технологические схемы и рецептуры для производства глазированных конфет.

Использование отечественного сырья значительно сократит затраты на производство кондитерских изделий, а также позволит улучшить экологическую обстановку в регионах, где происходит заготовка и переработка древесины, так как сырьем для дорогостоящего сегодня сырья послужат фактически отходы – кора хвойных пород деревьев.

Литература

1. Голубев В.Н., Шелухина Н.В. Пектин: химия, технология, применение, М., 1995. 388 с.
2. Донченко Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов. М., 2000. 255 с.
3. Дубители, пектиновые вещества и пищевые красители в коре сосны / Институт леса и древесины им. В.Н. Сукачева СО АН СССР. Лесные растительные ресурсы Сибири. Красноярск, 1975. 16 с.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ СМЕСЕЙ РАСТИТЕЛЬНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НА ВЫХОД И СОСТАВ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ

В.И. Шарыпов, Н.Г. Береговцова, С.В. Барышников, Г.П. Скворцова

Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия)
E-mail: sharypov@icct.ru

Биомасса растений является постоянно возобновляемым видом природного органического сырья, что определяет ее перспективность для получения разнообразных химических продуктов. В настоящее время в процессе механической обработки около 40% вес. древесины превращается в отходы. Одним из возможных путей рациональной утилизации – их переработка термическими методами в моторные топлива и жидкие углеводородные продукты. Для превращения растительной биомассы в жидкие продукты, необходимо провести деструкцию полимерных макромолекул, предотвратить рекомбинацию образующихся радикалов, увеличить концентрацию водорода и снизить кислорода в образующихся продуктах.

В ИХХТ СО РАН разрабатывается процесс получения жидких продуктов из древесной биомассы методом ее пиролиза или каталитического гидропиролиза в присутствии добавок синтетических полимеров. Известно, что в процессе термодеструкции биомассы добавки веществ, разлагающихся при нагревании по радикальному механизму, способствуют увеличению ее конверсии в жидкие и газообразные продукты. Использование отходов полимеров в качестве таких веществ может стать в свою очередь решением проблемы их утилизации.

В настоящей работе представлены некоторые данные по ожижению древесной биомассы и ее смесей с синтетическими полимерами методами пиролиза и гидропиролиза при различных условиях.

Показано, что степень превращения смеси биомассы и синтетического полимерного материала в процессе пиролиза в инертной атмосфере определяется относительным содержанием ее компонентов и

температурой процесса. Так, степень конверсии древесины сосны при ее пиролизе без добавок полимерных материалов составляет 62% масс. При добавлении полиэтилена или полипропилена, степень конверсии смеси увеличивается пропорционально содержанию в ней полимерного материала, вплоть до 97–99% вес.

С увеличением температуры процесса растет выход газообразных продуктов, при 460 °С газы являются основным продуктом термического превращения смеси и состоят из оксидов углерода и углеводородов C_1–C_4 (парафинов и олефинов) (рис. 1). Наибольший выход жидких продуктов (фракция с температурой кипения <200 °С и высококипящие продукты) наблюдается при температуре процесса 360 °С. С повышением температуры выход жидких углеводородов уменьшается.

По данным хром масс-спектрометрии легкокипящие фракции жидких продуктов состоят в основном из алифатических углеводородов с числом атомов углерода от 5 до 12. С увеличением температуры пиролиза выход жидких фракций уменьшается, а максимум распределения содержания индивидуальных углеводородов смещается в область продуктов с меньшим количеством атомов углерода.

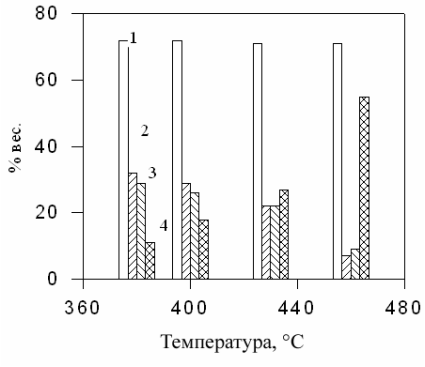


Рис. 1. Влияние температуры пиролиза на степень превращения смеси сосна / поли этилен (2/1) (1), выход: фракции с $T_{кип}$>200 °С (2), фракции с $T_{кип}$<200 °С (3), газов (4)

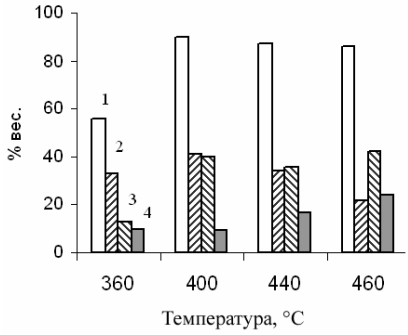


Рис. 2. Влияние температуры гидропиролиза на степень превращения смеси сосна / полиэтилен (2/1) (1), выход: фракции с $T_{кип}$> 200 °С (2), фракции с $T_{кип}$<200 °С (3), газов (4)

Показано, что в процессе пиролиза в атмосфере водорода зависимость степени превращения смеси биомасса/полимер от температуры в интервале от 370 до 460 °С носит экстремальный характер с максимумом 91% вес. при 390 °С (рис. 2). При этой же температуре наблюдался наибольший выход высококипящих фракций. Сопоставляя полученные результаты с показателями пиролиза смесей в инертной атмосфере необходимо отметить, что при одинаковых условиях в гидропиролизе резко вырос выход легкокипящей углеводородной фракции (в 1,6–1,8 раза), степень конверсии смеси увеличилась примерно в 1,2 раза, а выход газообразных продуктов существенно снизился. При этом отношение парафины/олефины в газообразных продуктах выросло в 2–5 раз. Использование активированных катализаторов в процессе гидропиролиза приводит к значительному увеличению степени превращения смеси и выхода жидких продуктов. Так, при добавлении активированного гематитового катализатора степень превращения смеси сосна/полиэтилен, взятых в соотношении 4/6 весовых частей, увеличилась с 83 до 95% вес., при этом степень превращения древесины, входящей в состав этой смеси, увеличилась в 1,5 раза (с 59% вес. в отсутствии катализатора до 89% вес).

С увеличением содержания полимера в исходной смеси растет степень ее конверсии и выход высококипящей фракции, и напротив, выход газов и фракции с температурой кипения <200 °С уменьшается. Установлено, что в процессе совместного каталитического гидропиролиза биомассы с полиолефинами наблюдается неаддитивное увеличение конверсии смеси, обусловленное возрастанием степени деструкции биомассы под действием полимеров. Величина этого эффекта также зависит и от относительного содержания в биомассе основных компонентов – целлюлозы и лигнина.

Очевидно, что синергетическое увеличение конверсии смеси древесина/полимер происходит только за счет роста конверсии древесины, т.к. конверсия индивидуальных полимеров в этих условиях составляет 98–99% вес. Максимальное превращение биомассы обнаружено при содержании в смеси около 60% вес. полимера, что превышает конверсию биомассы в опытах без использования добавок полимеров в 1,5–1,6 раза при начальном давлении водорода в автоклаве 3,0 МПа.

Максимальное увеличение конверсии древесины сосны, содержащей 32% вес. лигнина, под действием полиэтилена составило 1,6 раза. После удаления из исходной древесины 11% вес. лигнина экстракцией в диметилсульфоксиде (ДМСО) ее конверсия в тех же условиях увеличилась всего в 1,2 раза. Эксперименты с технической целлюлозой показали,

что при добавлении полиэтилена, конверсия целлюлозы даже несколько снижается по сравнению с пиролизом ее индивидуального образца.

Данные GC-MS-анализа, для дистиллятных фракций, полученные совместным гидропиролизом в присутствии катализатора, при температуре 400^{o}C представлены в таблице 1. Для сравнения приведены данные для некаталитического процесса и для процесса в инертной среде. Как видно из представленных результатов, дистиллятные продукты совместного пиролиза характеризуются высоким содержанием олефинов. Проведение процесса в среде водорода приводит к уменьшению их образования, а присутствие катализатора – к существенному снижению их выхода. И, наоборот, в случае образования ароматических соединений наблюдается обратная тенденция.

Таблица 1. Данные GC-MS – анализа по влиянию условий процесса совместного гидропиролиза при древесины сосны и синтетических полимеров (1 : 1) на состав дистиллятной фракции жидких продуктов (температура кипения ниже 180 °C)

Условия процесса	Состав, %			
	Парафины	Олефины	Ароматические соединения	Кислород-содержащие соединения
Древесина сосны / полиэтилен				
Инертная атмосфера, без катализатора	46,3	39,9	10,9	1,6
Атмосфера водорода, без катализатора	51,7	23,4	22,2	1,6
Атмосфера водорода, гематитовый катализатор	67,5	11,4	18,5	1,4
Древесина сосны / полипропилен				
Инертная атмосфера, без катализатора	51,2	40,9	6,3	1,6
Атмосфера водорода, без катализатора	50,8	35,3	11,9	2,0
Атмосфера водорода, гематитовый катализатор	71,9	14,2	12,1	1,8

Согласно результатам GC-MS-анализа фракции жидких продуктов, кипящей в интервале 200–350 °С содержат, в основном, представлены продуктами разложения синтетических полимеров – алканами и циклоалканами. Строение этих веществ определяется типом используемого полимера. Продукты разложения биомассы представлены в основном алкилпроизводными фенола, банзола, а так же спиртами и органическими кислотами. Так, во фракции жидких продуктов совместного гидропиролиза, кипящей в интервале 200–350 °С, установлено наличие веществ, отсутствующих в продуктах разложения индивидуальных компонентов смеси биомассы и синтетических полимеров (табл. 2). Строение этих веществ позволяет предположить, что они образуются в результате химического взаимодействия биомассы и полимеров.

Таблица 2. Данные GC-MS – анализа по влиянию условий процесса совместного гидропиролиза древесины сосны и синтетических полимеров (1 : 1) на состав средней фракции жидких продуктов (180–350 °С)

Условия процесса	Состав, %				
	Парафины		Олефины	Ароматические соединения	Кислородсодержащие соединения
	Нормальные + изопарафины	циклопарафины			
Древесина сосны / полиэтилен					
Атмосфера водорода, без катализатора	63,8	4,2	24,7	4,1	3,2
Атмосфера водорода, гематитовый катализатор	74,6	1,2	11,0	4,2	3,6
Древесина сосны / полипропилен					
Атмосфера водорода, без катализатора	19,4	36,8	22,6	2,4	1,6
Атмосфера водорода, гематитовый катализатор	45,1	17,1	9,3	7,1	1,8

Полученные результаты показывают, что совместное термокаталитическое превращение древесной биомассы и синтетических полимерных материалов может рассматриваться в качестве эффективного способа получения жидких углеводородных продуктов и утилизации отходов синтетических полимеров и древесины.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ЛИГНИНА ИЗ СОЛОМЫ ЗЛАКОВЫХ КУЛЬТУР

В.Н. Золотухин, М.С. Василишин, В.В. Будаева

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

Работа выполнена в рамках заказного проекта ОУС по химическим наукам «Научные основы химических технологий переработки возобновляемого растительного сырья» и проекта базового финансирования «Научные основы химических технологий переработки возобновляемого недревесного растительного сырья».

Общепринято представление о том, что лигнин в клеточной стенке растений не просто отлагается между полисахаридами, а связан и ассоциирован по крайней мере с частью полисахаридов, образуя лигнин-углеводный комплекс (ЛУК) [1, 2]. В практическом смысле это означает, что в полученных из одного и того же вида сырья препаратах лигнина состав и структура значительно изменяются. И, вследствие крайней лабильности природного лигнина, необратимо изменяющего свои свойства в результате химического или термического воздействия, качественные характеристики выделяемого лигнина в первую очередь зависят от способа его выделения.

Лигнины травянистых растений менее изучены по сравнению с древесными и, должно быть, проявляют большую изменчивость в зависимости от вида растения [3].

Наиболее простым и доступным методом выделения лигнина является щелочная экстракция, тем более, что при этом природный биополимер подвергается незначительным изменениям [4].

При получении щелочного лигнина наибольшие трудности возникают на стадиях фильтрования и отмывки мелкодисперсного продукта после нейтрализации щелочного экстракта.

Решить задачу отмывки лигнина от побочных продуктов щелочной экстракции можно с использованием метода диафильтрации [5], т.е. мембранного способа разделения, который используется в тех случаях, когда мембрана обладает заметно различной селективностью по отношению к различным компонентам раствора. Следует отметить, что данный процесс может быть реализован при обычных температурах и достаточно прост в аппаратурном оформлении.

Выделение щелочного лигнина из соломы овса проводили с предварительным гидролизом гемицеллюлоз. Для этого 200 г соломы помещали в 2,5 л 0,1…0,2 М раствора соляной кислоты и замачивали в течение 8…12 ч. Затем массу нагревали в течение 2…6 ч при температуре 95…98 ^{o}C. По окончании выдержки охлаждали, фильтровали, промывали солому на фильтре водой.

Щелочную экстракцию лигнина проводили 0,5…1,0 М раствором едкого натра в течение 3…8 ч при температуре 95…98 °С. После охлаждения экстракт нейтрализовали до pH = 8…9 для микрофильтрации, а затем до pH = 5…6 для диафильтрации. Рабочий раствор для диафильтрации готовили разбавлением водой до концентрации твердой фазы 0,2…0,5%.

Для предварительной очистки растворов применялись микрофильтрационные мембраны типа МФФА, а собственно процесс диафильтрации проводили с использованием ультрафильтрационных мембран типа УФФК-М (НПО «Полимерсинтез» г. Владимир). Эквивалентный размер пор мембран: МФФА – 0,2 мкм, УФФК-М – 0,07 мкм.

Выделение очищенного лигнина проводили концентрированием раствора под вакуумом и последующей фильтрацией.

Целью работы являлось изучение возможности очистки растворов, полученных в результате щелочной экстракции соломы, от минеральных солей и низкомолекулярных органических соединений методом диафильтрации.

Предварительными экспериментами было показано, что растворы после нейтрализации щелочного экстракта содержат некоторые количества коллоидных примесей (растительные белки, аморфный кремний), удаление которых обычным фильтрованием практически невозможно. Их удаление осуществлялось путем обработки растворов на микрофильтрационных мембранах типа МФФА на основе фторопласта Ф-42Л. Обработанные таким способом растворы не содержали колло-

идных примесей и были пригодны для дальнейшей очистки и концентрирования методом ультрафильтрации на мембранах УФФК-М.

Известно [6], что в качестве основных факторов, оказывающих влияние на проницаемость и селективность как микро-, так и ультрафильтрационных мембран являются рабочее давление, гидродинамический режим в камере аппарата, а также продолжительность работы мембранной перегородки.

Рабочее давление оказывает наибольшее влияние на проницаемость мембран МФФА и УФФК-М. Установлено (рис. 1), что увеличение давления обрабатываемого раствора от 0,1 до 2,5 МПа пропорционально увеличивает проницаемость микрофильтрационной мембраны с 19,5 до 56 л/м^2·ч и ультрафильтрационной соответственно с 10,5 до 37,5 л/м^2·ч. Кроме того, при сравнительно низких скоростях движения обрабатываемого раствора (менее 1,2 м/с), с ростом давления на поверхности обоих типов мембран наблюдается отложение осадка, наличие которого приводит к снижению проницаемости. Промывка мембран дистиллированной водой позволяет восстановить проницаемость практически до первоначального уровня. После снятия рабочего давления проницаемость обоих типов мембран остается на первоначальном уровне, что косвенно свидетельствует о неизменности их пористой структуры при работе в исследованном диапазоне давлений.

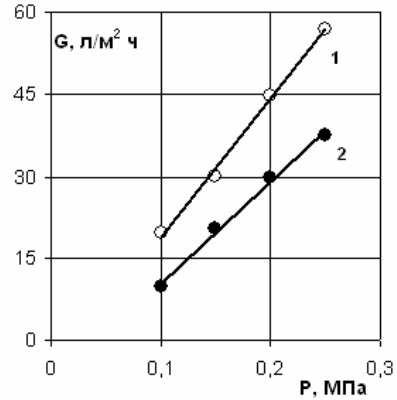


Рис. 1. Влияние рабочего давления на проницаемость мембран МФФА (1) и УФФК-М (2) при обработке лигнинсодержащего раствора

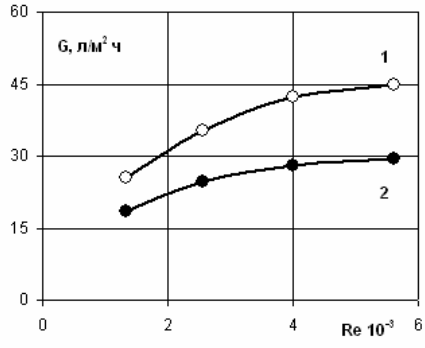


Рис. 2. Зависимость проницаемости мембран МФФА (1) и УФФК-М (2) от режима течения раствора в рабочей камере. P=0,15 МПа

Существенное влияние на проницаемость мембран МФФА и УФФК-М оказывает режим течения лигнинсодержащего раствора в рабочей камере разделительной ячейки. Как уже отмечалось, при определенных значениях расхода раствора имеет место отложение осадка на поверхности мембраны. Процесс ультрафильтрации может осложняться явлением концентрационной поляризации [6]. Оба обстоятельства снижают проницаемость мембран. Уменьшить негативное влияние этих явлений возможно путем оптимизации гидродинамического режима в рабочей камере.

Как следует из результатов, представленных на рисунке 2, течение обрабатываемой жидкости характеризуется диапазоном чисел Рейнольдса $1250 \leq Re \leq 6200$. Увеличение числа Re повышает проницаемость для мембран МФФА с 25,3 до 45 л/м^2·ч и для мембран УФФК-М с 15 до 29,7 л/м^2·ч. Данный факт объясняется очевидно тем, что в области ламинарного и переходного режимов течения обрабатываемого раствора создаются благоприятные условия для отложения коллоидных частиц на мембрану. Дальнейшее увеличение чисел Re ведет к зарождению турбулентного режима течения, при этом образующийся осадок смывается циркулирующим раствором, что стабилизирует проницаемость мембраны на определенном уровне.

Продолжительность работы мембраны оказывает существенное влияние на такие ее характеристики как проницаемость и селективность. На рисунке 3 представлены зависимости, характеризующие их изменение во времени при периодическом процессе диафильтрации лигнинсодержащего раствора на мембране УФФК-М. Диафильтрацию проводили дистиллированной водой, причем количество добавляемой в систему воды равнялось количеству выводимого фильтрата. За общее время работы мембраны, составляющее 50 ч, ее проницаемость снизилась с 12 до 6,6 л/м^2·ч, в то же время селективность мембраны увеличилась с 4 до 36%, при этом суммарную концентрацию хлорида натрия и низкомолекулярных органических соединений в очищаемом растворе удалось снизить с 1,2 до 0,3%.

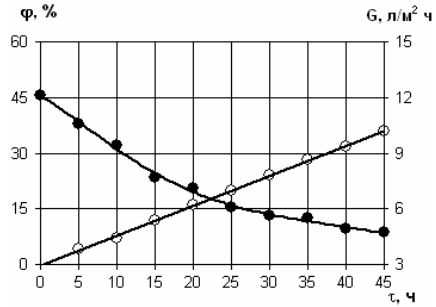


Рис. 3. Зависимость проницаемости и селективности мембраны УФФК-М от времени при обработке лигнинсодержащего раствора. P = 0,1 МПа; Q = 8·10^{-5} м^3/с

После цикла непрерывной работы мембрана была промыта дистиллированной водой, в результате чего ее проницаемость была восстановлена практически до первоначального уровня и составила 11,3 л/м^2·ч.

После концентрирования и фильтрации выход очищенного лигнина составил 14%. Содержание водорастворимых минеральных солей и низкомолекулярных органических соединений не превышало 0,5%.

Таким образом, установлено, что мембраны типа МФФА и УФФК-М могут быть использованы для очистки растворов, полученных в результате щелочной экстракции лигнина из соломы. При этом оценена степень влияния режимных параметров процесса на основные технологические показатели работы исследованных мембран.

Литература

1. Грушников О.П., Елкин В.В. Достижения и проблемы химии лигнина. М., 1973.
2. Сарканен К.В.,. Людвиг К.Х Лигнины. М. 1975. 625 с.
3. Далимова Г.Н., Абдуазимов Х.А. Лигнины травянистых растений. // Химия природных соединений. 1994. №6. С. 160–177.
4. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб., 1999. 620 с.
5. Дытерский Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М., 1975.
6. Дытерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. М., 1986. 272 с.

ОТРАБОТКА РЕЖИМОВ ПОЛУЧЕНИЯ БЕТУЛИНА НА ПИЛОТНОЙ УСТАНОВКЕ

М.Л. Щипко, Е.Н. Чунарев, Б.Н. Кузнецов

Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия)
E-mail: shchipko@krsk.info

Используются различные способы выделения бетулина из коры березы. В соответствии с [1] березовую кору экстрагируют бензолом, выделившийся при охлаждении бетулин отфильтровывают и сушат.

Для его извлечения использовалась также последовательная экстракция измельченной коры петролейным эфиром, четыреххлористым углеродом и хлороформом [2]. Предложен многостадийный метод выделения бетулина из коры березы, включающий экстракцию трихлорэтиленом, прямое ацелирование экстракта и гидролиз диацетата бетулина [3]. Известен метод выделения суберина и бетулина путем измельчения коры в присутствии щелочи и изопропилового спирта при 60–70 °С [4]. Недостатками упомянутых способов выделения бетулина является небольшой выход целевого продукта, его низкое качество, многостадийность процессов выделения и очистки, необходимость применения легковоспламеняющихся и токсичных реагентов [5].

В Институте химии и химической технологии СО РАН создана пилотная установка для экстрактивной переработки растительных материалов с объемом экстрактора 0,2 м^3. В данной работе представлены результаты исследований по получению бетулина на этой установке от стадии подготовки сырья до получения технического бетулина с содержанием основного вещества 85%.

В работе использовалась кора березы повислой (*Betula pendula Roth.*), заготовленной в окрестностях г. Красноярска. Подготовка сырья заключалась в сушке до воздушно-сухого состояния (около 12%) и измельчения, с последующим разделением на бересту (фракция более 1 мм) и луб (фракция менее 1 мм). Фракционный состав коры измельченной в планетарной мельнице и на дезинтеграторе представлен на рисунке 1.

Испытания сырья различного фракционного состава показало, что лучшие результаты экстракции достигаются при остаточном содержание луба не более 5% и размере частиц бересты преимущественно от 2 до 5 мм. Наиболее приемлемое сочетание упомянутых свойств сырья обеспечивает дезинтегратор. При данной схеме подготовки выход измельченной сухой бересты составил 0,65 кг/кг коры.

Схема центральной части пилотной установки приведена на рисунке 2.

Образец измельченной в дезинтеграторе бересты загружали в «патрон» (4). Отобранная проба бересты анализировалась на содержание влаги, золы и на максимальный выход бетулина. После окончания загрузки жидких компонентов патрон (4) с берестой устанавливался в перколятор (1), затем включали циркуляционный насос (9) и включали обогрев перколятора. После достижения заданной температуры в рубашке перколятора (88–90 °С) происходило автоматическое отключение системы обогрева. После этого осуществлялся переход на постоян-

ный режим обогрева (4 кВт). По окончании варки отключался насос (9), открывался кран для слива раствора из перколятора (1) в испаритель (2). В таком положении установка выдерживалась 20–30 мин. Затем нагрев перколятора отключался, и в его рубашку подавалась холодная вода. Кран между перколятом (1) и испарителем (2) перекрывали.

Данные, характеризующие динамику процесса экстракции представлены на рисунке 3.

Полученные результаты доказывают, что процесс экстракции бетулина в основном завершается за 4 ч, что близко к результатам, полученным ранее в лабораторных условиях. За указанный период извлекается около 85–90% бетулина, содержавшегося в исходной бересте. Извлечение же оставшегося бетулина является весьма длительным процессом, который полностью не завершается за следующие 4–5 ч экстракции.

Регенерация спирта осуществлялась путем упаривания рабочего раствора в испарителе (2) (рис. 2). Пары спирта при этом поступали в холодильник-конденсатор (3), откуда жидкий спирт возвращался в перколятор (1). Таким образом, сбор регенерированного спирта осуществлялся одновременно с загрузкой перколятора для проведения следующей варки. В результате выполнения процедуры упаривания в реакторе-испарителе остается густая суспензия с остаточным содержанием спирта порядка 5– 9% вес.

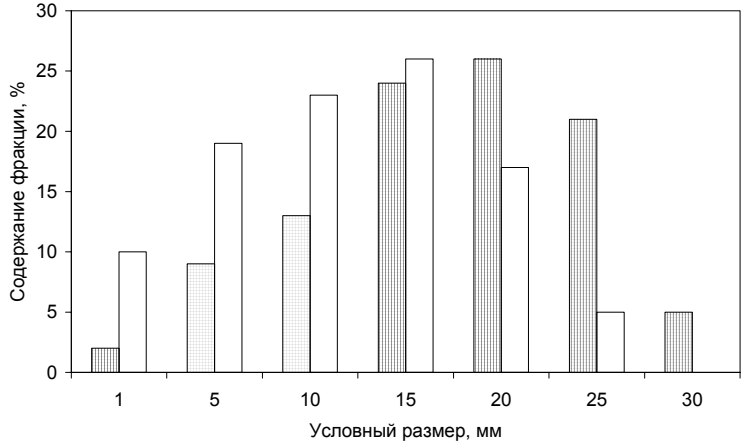


Рис. 1. Фракционный состав измельченной березовой коры ▦ – планетарная мельница, □– дезинтегратор

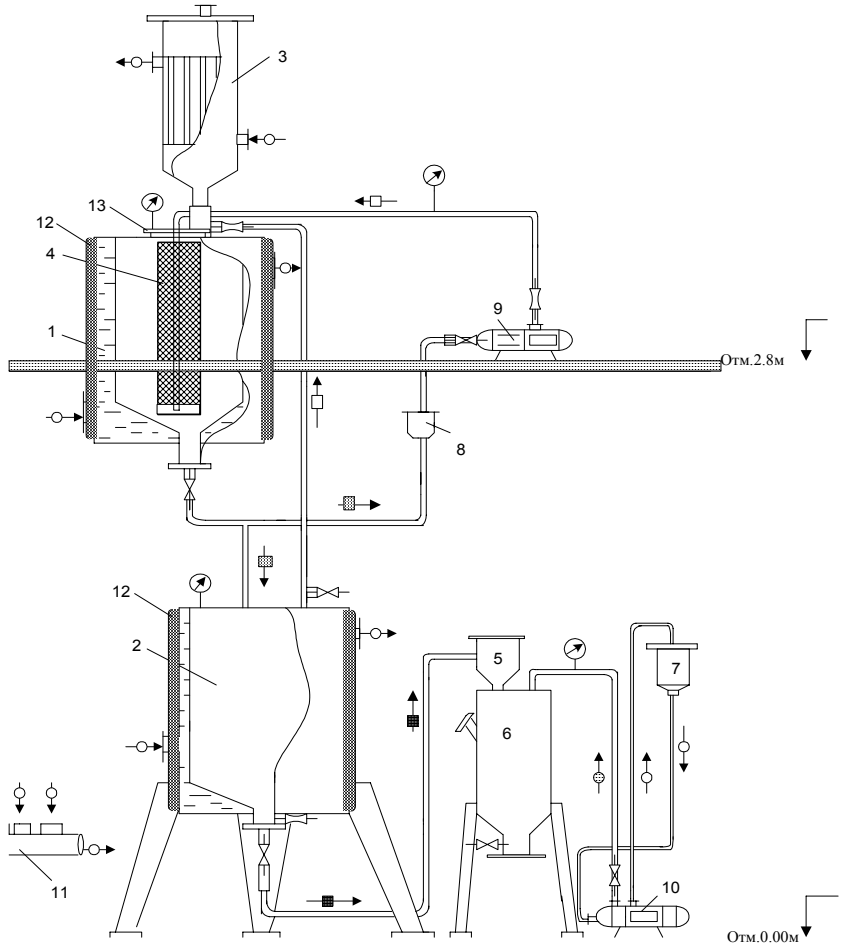


Рис. 2. Схема экстракционного отделения пилотной установки по получению бетулина: 1 – перколятор, 2 – испаритель, 3 – теплообменник-конденсатор, 4 – реакционный патрон, 5 – нутч-фильтр, 6 – сборник суберинoвой фракции, 7 – аккумулятор воды вакуумного насоса, 8 – фильтр, 9 – циркуляционный насос, 10 – вакуумный насос, 11 – сборник-коллектор охлаждающей воды, 12 – теплоизоляция, 13 – загрузочный люк. ⟶ – холодная вода, ⟶ – вакуум, ⟶ – растворитель, ⟶ – продукты экстракции, ⟶ – конечный продукт.

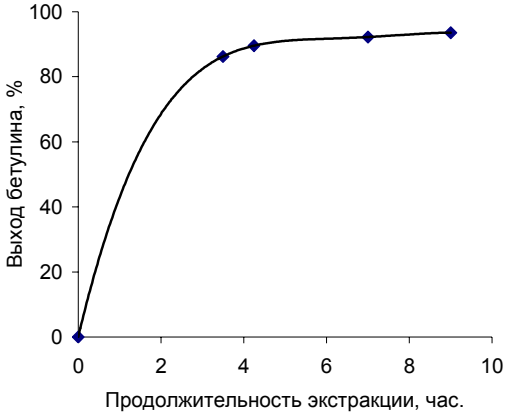


Рис. 3. Динамика процесса экстракции бетулина в пилотной установке

Полученный на стадии варки промежуточный продукт представляет собой пасту от розового до коричневого цвета, в которой содержится значительное количество суберина, щелочи и более 90% воды. Поэтому для выделения бетулина проводилась промывка пасты дистиллированной водой до нейтральной реакции и последующее обезвоживание. Последняя операции выполнялись на нутч-фильтре. Паста, собранная на поверхности фильтра содержит в себе весь полученный бетулин. Первая порция жидкости, собранной в сборнике (6 см. рис. 2) под нутч-фильтром, использовалась для получения суберина. Последующие порции жидкости, содержат органику в сравнительно низких концентрациях и утилизировались как сточные воды.

После окончания промывки выдерживали бетулин под вакуумом еще 30–45 мин с целью его предварительной сушки. Затем полученный продукт выгружали на специальные поддоны и направляли в камерную сушилку. Было установлено, что целесообразно поддерживать температуру в сушилке на уровне 65±5 °С. Более высокий уровень температур вызывал потемнение продукта, что вероятно связано с его окислением.

В ходе экспериментов на пилотной установке было установлено, что для получения 1 кг технического бетулина (85% основного вещества) требуется: коры березы – 5,4 кг, спирта этилового – 7,3 л, каустической соды – 4,9 кг, воды технической – 23 л, дистиллированной – 300 л, тепла – 0,285 Гкал.

Литература

1. Huneck S. Die Darstellung von 19 b.28-Epoxy-3-oxo-2-diazo-18aH-oleanan und dessen photochemische Umwandlung in A-Nor-Verbindungen // Chem. Ber. 1965. Vol. 98. №6. P. 1837–1857.
2. Kapil R.S., Dhaz M.M. Chemical constituents of Diospyros montana Roxb. Part I. Isolation of diospyrin, a new binaphthyl derivative // J. Scient. and Industr. Res. 1961. Vol. 20. №10. P. 498–500.
3. Pasich J., Pojda M. Naturaline i polsyntetyczne tenzydy. Cz. VII. Prosty sposob otrzymywania betuliny // Farmac pol. 1974. Vol. 30. №8. P. 771–772.
4. А.с. 382657 СССР. Способ выделения бетулина и суберина / Т.И. Федорищев, В.Г. Калайков // БИ. №23. 1973. С. 66.
5. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Еськин А.П., Полежаева Н.И. Выделение бетулина и суберина из коры березы, активированной в условиях взрывного автогидролиза // Химия растительного сырья. 1998. №1. С. 5–9.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АРАБИНОГАЛАКТАНА ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ

В.А. Бабкин[1], Ю.А. Малков[1], Е.Н. Медведева[1], Л.Г. Колзунова[2], А.П. Супонина[2], А.В. Драгунский[1], Н.А. Неверова[1]

[1]Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033 (Россия) E-mail: woodemed@irioch.irk.ru

[2]Институт химии ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 69022 (Россия) E-mail: kolzunova@ich.dvo.ru

Расширение ассортимента лекарственных препаратов на основе веществ растительного происхождения и эффективность их внедрения в производство во многом определяются современными технологиями получения этих веществ. К числу перспективных лекарственных препаратов относится арабиногалактан (АГ) из древесины лиственницы, обладающий комплексом уникальных свойств. Однако в России, несмотря на богатые сырьевые запасы, до сих пор нет промышленного производства АГ.

Ранее нами предложен способ получения из древесины лиственницы арабиногалактана высокой степени чистоты, и разработана предварительная технологическая схема его промышленного производства [1–3]. На опытно-промышленной установке наработаны опытные партии сухого АГ; получено санитарно-гигиеническое заключение о возможности использования продукта в качестве сырья для биологически активных добавок к пище.

Согласно разработанной технологической схеме концентрирование осветленных флокуляцией водных экстрактов АГ и очистка их от низкомолекулярных примесей осуществляется методом ультрафильтрации с использованием ацетатцеллюлозных мембран УАМ-150П (диаметр пор 0,01–0,015 мкм). При использовании этих мембран на опытно-промышленной установке возникли сложности, связанные с низкой производительностью ультрафильтрационного модуля. Нами исследована возможность использования в технологическом процессе ацетатцеллюлозных мембран УАМ 500П (диаметр пор 0,03 мкм).

Исследование динамики ультрафильтрации экстрактов АГ на этих мембранах показало, что скорость фильтрации обратно пропорциональна исходной концентрации экстракта $C_{исх.}$ (рис. 1, кривые 1–3). Особенно ярко этот эффект проявляется для осветленных экстрактов на начальной стадии процесса. Из рисунка 1 и данных, представленных в таблице, видно, что одинаковая степень концентрирования экстракта 1 достигается в два раза быстрее, чем экстракта 3.

Представляют интерес данные по фильтрации нефлокулированного экстракта (рис. 1, кривая 2). Эксперименты показали, что этот процесс имеет достаточно высокую производительность, сопоставимую с таковой для осветленного флокуляцией экстракта 3. Это свидетельствует о том, что для крупнопористой мембраны УАМ 500П процесс блокировки пор на начальной стадии не является лимитирующим, в отличие от используемой ранее мембраны УАМ 150 [4].

Результаты ультрафильтрационного концентрирования и очистки экстрактов АГ от примесей дигидрокверцетина (ДКВ) приведены в таблице. Из табличных данных следует, что самая высокая степень концентрирования и очистки раствора в сочетании с оптимально высокой скоростью фильтрации достигается для разбавленного экстракта 1.

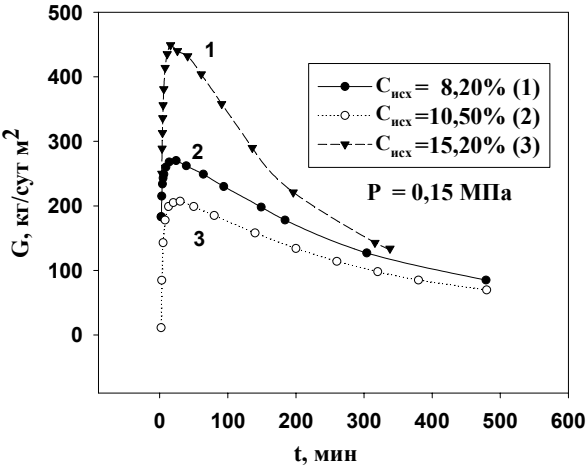


Рис. 1. Зависимость производительности мембраны УАМ-500П от времени фильтрации и концентрации экстрактов (1, 3 – осветвленные флокуляцией экстракты; 2 – неосветвленный экстракт)

Ультрафильтрационное концентрирование и очистка экстрактов АГ от ДКВ на мембране УАМ 500П (ΔР = 0,15 МПа; температура 25 °С)

№ экстракта	Сухой остаток, %			Степень концентрирования, $C_{конц.}/C_{исх.}$	Время УФ, ч	Содержание ДКВ в сухом остатке, %		
	исходный экстракт ($C_{исх.}$)	концентрат ($C_{конц.}$)	фильтрат			исходный экстракт	концентрат	фильтрат
1	8,20	34,66	1,27	4,23	5,6	0.93	0,41	5,90
2	10,50	31,80	1,32	3,03	8,0	1,45	0,59	7,97
3	15,20	32,26	2,37	2,12	8,0	0,90	0,49	4,40

Таким образом, проведенные исследования показали, что применение крупнопористой мембраны УАМ 500П позволяет увеличить производительность ультрафильтрационного концентрирования с одновременной очисткой экстрактов от ДКВ.

Нами исследован еще один вариант интенсификации стадии ультрафильтрации. Известно, что макромолекулы АГ в водных растворах образуют прочные самоассоциаты. Для снижения степени ассоциации макромолекул полисахарида в исходный водный экстракт арабиноga-

лактана вводили электролит. Концентрация электролита составляла 0,1–0,5 %. Исследования проводили на опытно-промышленной установке. Представленные на рисунке 2 результаты свидетельствуют о том, что скорость ультрафильтрационного концентрирования экстракта с добавкой электролита существенно повышается.

Для удаления из экстрактов механических примесей и смолы в технологическую схему очистки экстрактов АГ введена стадия микрофильтрации. При проведении опытно-промышленных испытаний использовалась каскадная микрофильтрационная установка производительностью 250 л/ч, состоящая из трех последовательно соединенных сменных фильтрующих элементов, снабженных полипропиленовыми микрофильтрами с размером пор 5,0 1,0 и 0,5 мкм. Микрофильтрация позволяет предотвратить загрязнение мембран на стадии концентрирования и очистки АГ ультрафильтрацией. Установлено, что после микрофильтрации экстракты АГ пригодны для концентрирования ультрафильтрацией. Количество перерабатываемого на УФ установке экстракта после микрофильтрации, до промывки мембраны, увеличивается в 2–2,5 раза.

По усовершенствованной схеме на опытно-промышленной установке наработана опытная партия продукта с влажностью 6,0% и содержанием ДКВ 0,43 %. Средняя молекулярная масса полученного арабиногалактана (по данным ГПХ) составляет 18600; молекулярно-массовое распределение $M_w/M_n = 1,69$.

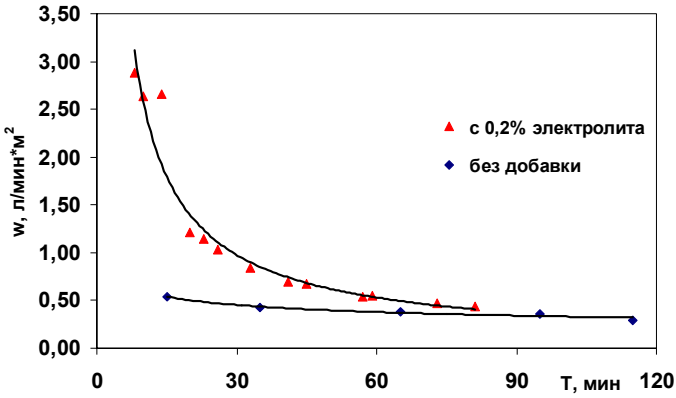


Рис. 2. Скорость ультрафильтрации экстрактов АГ на мембране УАМ-500П при 25 °С, Р = 0,2 МПа (опытно-промышленные испытания)

Литература

1. Патент РФ №2256668. Способ получения арабиногалактана / В.А. Бабкин, Л.Г. Колзунова, Е.Н. Медведева, Ю.А. Малков, Л.А. Остроухова / Опубл. 20.07.2005. БИ. №20.
2. Бабкин В.А., Малков Ю.А., Медведева Е.Н., Бабкин Д.В. и др. Технология выделения из древесины лиственницы арабиногалактана и исследование его биологической активности // Матер. IX Междунар. съезда «Phytopharm 2005» СПб, 22–25 июня 2005. С. 165–168.
3. Медведева Е.Н., Макаренко О.А., Бабкин В.А., Николаев С.М. и др. Получение высокочистого арабиногалактана лиственницы – основы лекарственных средств и биологически активных добавок // Химия и применение природных и синтетических биологически активных соединений: труды междунар. науч. конф. Алматы, 2004. С. 51–55.
4. Колзунова Л.Г., Бабкин В.А., Медведева Е.Н., Золотарь Р.Н. и др. Ультрафильтрация экстрактов арабиногалактана, выделенных из древесины лиственницы сибирской // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы Всерос. конф., Барнаул, 2005. Т. 2. С. 610–615.

К ВОПРОСУ О КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ ЛЕСОЗАГОТОВКИ ЛИСТВЕННИЦЫ

Э.Е. Нифантьев, М.П. Коротеев, Г.З. Казиев

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

Лиственница является наиболее распространенным хвойным деревом восточной части России. В настоящее время она заготавливается и поступает на рынок главным образом в виде «круглого леса». В последние годы иркутские химики – Н.А. Тюкавкина с учениками и сотрудниками, В.А. Бабкин, а в дальнейшем А.А. Уминский и другие начали работы по извлечению из лиственницы флавоноида дигидрокверцетина, являющегося важным биоантиоксидантом.

В нашей лаборатории был поставлен вопрос о комплексной переработке древесины лиственницы, в частности ее комлевой части. С этой целью были использованы дезинтеграционные устройства и в первую очередь технически доступный аппарат – кавитатор. В настоящем

докладе дается анализ проводимых работ, и высказываются суждения о перспективах их развития.

Идея дезинтеграции древесины является прогрессивной. Она открывает путь к разделению макромолекулярных конструкций, созданных природой в процессе роста дерева. Эти конструкции очень сложны и включают в себя главным образом конъюгаты двух видов природных полимеров – целлюлозы и лигнина. В древесине также находятся разнообразные лигнаны, гемицеллюлозы, другие сахара и сложнейший набор неполярных либо малополярных соединений, которые в обобщенном виде именуют смолами или растительными фенолами.

Нами установлено, что при дезинтегрировании древесины методом кавитирования происходит существенное нарушение жесткой структуры древесины. Это приводит к «вскрытию» полостей, содержащих низкомолекулярные компоненты. Необходимо отметить, что кавитирование древесины проводится в воде, которая является реагентом (осуществляет гидролиз) и экстрагентом полярных веществ.

Полученная масса разделяется при центрифугировании на твердую субстанцию и водный раствор (А). Твердая субстанция обрабатывается подобранным органическим растворителем и сушится. Таким образом получается первый продукт процесса, названный квитированной древесиной. Водный раствор А экстрагируется подобранным растворителем. Образовавшиеся растворы в двух выше описанных процедурах объединяются. После отгонки растворителя остается смола. Эта смола в настоящее время делится на фракции и исследуется в процессах с фосфорсодержащими реагентами.

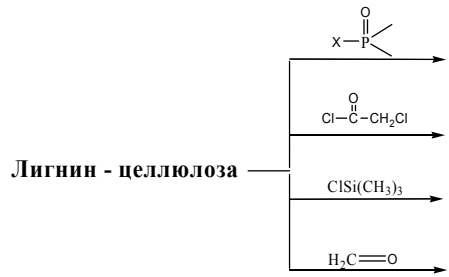
Водный раствор после первичной экстракции вторично экстрагируется метилтретбутиловым эфиром. Затем эфир отгоняется и в остатке собирается дигидрокверцетин.

Значительные усилия последнего периода были направлены на решение аналитических проблем, результатом чего стала полная идентификация структуры дигидрокверцетина.

Кавитированная древесная масса

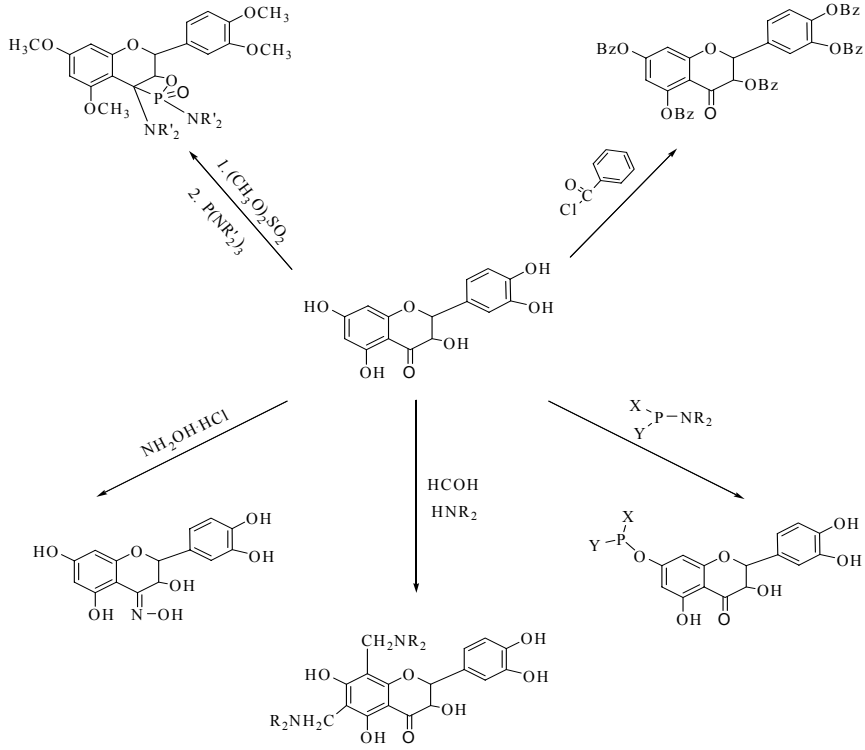
Перспективным материалом для практического промышленного использования является композит, остающийся после отделения низкомолекулярных соединений из древесной массы. Его важнейшими компонентами являются целлюлоза, сопутствующие полисахариды и лигнин. Нами проводятся работы по использованию данного продукта в процессах фосфорилирования реагентами трех- и пятивалентного фосфора. Предпринятое исследование привело к созданию сорбентов ряда тяжелых металлов. К настоящему времени осуществлено ацилирование, си-

лилирование кавитированной древесной массы и синтез на ее основе аналогов карбоксиметилцеллюлозы и фенолоформальдегидных смол:



Химическая модификация дигидрокверцетина

На кафедре органической химии проводятся системное исследование реакционной способности дигидрокверцетина. Показано, что он обладает высокой и разносторонней химической активностью:



Кроме того, исследованы реакции дигидрокверцетина с $(PhO)_2POH$, H_3PO_2 и другими реагентами, приводящие к интересным и ценным продуктам. Установлено, что ряд соединений обладает ингибирующим действием на рост злокачественных клеток.

Таким образом, на основе комплексной переработки отходов лесозаготовки лиственницы предложены синтезы новых материалов, биорегуляторов и лекарственных средств.

О НЕОБХОДИМОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВИЗУАЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНОГО КОНТРОЛЯ СОСУДОВ И АППАРАТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

З.М. Кащеева, С.В. Гиннэ

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

В настоящее время, в эпоху ограниченности природных ресурсов, многочисленных нарушений нормальных экологических условий, изощренных (высокоэффективных, но и опасных) технологических процессов большое значение придается экономической эффективности и экологической безопасности любого промышленного производства, в том числе и в химической отрасли промышленности.

Еще в середине прошлого столетия Р. Бредбери отмечал: «Сами машины – это пустые перчатки, но их надевает человеческая рука, которая может быть хорошей или плохой» [цит. по 1. С. 84]. Иными словами, влияние современных технологий химической переработки природных ресурсов на окружающую среду настолько велико, что при разработке новых технических объектов и технологий химической переработки растительных материалов необходимо учитывать не только экономичность, но и экологический эффект от применения создаваемых техники и технологий. Таким образом, ориентация на создание экологически безопасных химических технологий переработки растительного сырья все чаще становится одним из критериев оценки качества раз-

рабатываемых и создаваемых технических объектов химической переработки природных ресурсов.

Обращаясь к решению данной проблемы, в химическом машиностроении большое внимание уделяется неразрушающим методам контроля производства и эксплуатации технических объектов химической переработки растительных материалов и их компонентов. В этой связи особенно остро стоит вопрос о создании новых и модернизации уже имеющихся методов неразрушающего контроля сосудов и аппаратов химической переработки растительного сырья.

Наиболее широко используемым методом неразрушающего контроля в химическом машиностроении является визуально-измерительный контроль качества сосудов и аппаратов химической переработки растительного сырья в процессе их создания, эксплуатации и технического обслуживания. Обязательное проведение данного вида контроля на всех этапах изготовления и эксплуатации сосудов и аппаратов химической переработки растительных материалов и их компонентов обеспечивает высокий уровень не только экологической безопасности всего производства, но и безопасности условий труда на заводах химической отрасли промышленности.

Рассматривая обозначенную проблему в общей форме, остановимся на характеристике оценки качества сосудов и аппаратов химической переработки растительных материалов и их компонентов по результатам визуально-измерительного контроля.

Следует отметить, что визуально-измерительный контроль сосудов и аппаратов химической переработки растительного сырья предусматривает два вида осмотра:

– визуальный осмотр наружной и внутренней поверхностей в доступных местах;

– осмотр наружной и внутренней поверхностей с помощью зеркал, технических эндоскопов в недоступных местах.

При оценке качества сосудов и аппаратов химической переработки растительного сырья по результатам визуально-измерительного контроля не допускаются следующие виды дефектов [2; 3]:

- трещины всех видов и направлений;
- выход геометрических параметров шва за пределы допуска;
- поры, свищи;
- подрезы, непровары, несплавления;

– наплывы, прожоги, незаплавленные кратеры;
– перелом осей и смещение кромок.

В настоящее время в нормативно-технической литературе сосуды и аппараты химической переработки растительного сырья, подвергаемые в процессе изготовления и эксплуатации визуально–измерительному контролю, в зависимости от исполнения их цилиндрической части классифицируются на следующие типы:

– кованые, изготовленные из одной кованой обечайки;
– ковано-сварные, изготовленные из однослойных кованых обечаек, сваренных кольцевыми швами между собой и концевыми элементами (днищами, фланцами, горловинами);
– многослойные рулонированные, изготовленные из нескольких рулонированных обечаек, сваренных между собой кольцевыми швами, а также вместе с однослойными частями (трубными досками, обечайками, патрубками) и концевыми элементами;
– вальцовосварные, у которых обечайки изготовлены методами вальцовки из толстолистовой стали с последующей сваркой продольными швами, а затем соединены кольцевыми сварными швами между собой и концевыми элементами;
– штампосварные, обечайки которых изготовлены из толстолистовой стали методом штамповки полуобечаек с их последующей сваркой продольными швами между собой и концевыми элементами.

Объектами визуально-измерительного контроля всех выше перечисленных типов сосудов и аппаратов химической переработки растительного сырья являются: материалы, элементы корпуса и сварные соединения. К материалам, подвергаемым визуально-измерительному контролю при изготовлении сосудов и аппаратов химической переработки растительных материалов и их компонентов, относятся: листовая сталь, в том числе двухслойная, а также сортовой прокат, кованые и штампованные заготовки. К элементам корпуса сосудов и аппаратов химической переработки растительного сырья, предполагающих проведение визуально-измерительного контроля, относятся: фланцы, крышки, обечайки, днища, горловина и патрубки (штуцера).

Многие специалисты отмечают [3–5], что наиболее тщательному визуально-измерительному контролю необходимо подвергать сварные

соединения элементов сосудов и аппаратов химической переработки растительных материалов и их компонентов. Выделяются следующие типы сварных соединений элементов сосудов и аппаратов химической переработки растительного сырья, предполагающих обязательное и систематическое проведение визуально-измерительного контроля [2, 3]:

- стыковые и узловые, соединяющие монолитные однослойные элементы сосудов и аппаратов химической переработки растительных материалов;
- стыковые и узловые, соединяющие многослойные элементы сосудов и аппаратов химической переработки растительных материалов;
- стыковые и узловые, соединяющие многослойные и однослойные элементы сосудов и аппаратов химической переработки растительных материалов.

Кроме того, перечисленные типы сварных соединений элементов сосудов и аппаратов химической переработки растительного сырья, подвергающихся визуально-измерительному контролю, по расположению подразделяются на следующие категории [2; 3]:

A – продольные сварные соединения в обечайках, сферических и эллиптических днищах и их заготовках;

B – кольцевые сварные соединения в обечайках, кольцевые сварные швы, соединяющие кованые, штампованные, рулонированные обечайки между собой и с днищами, фланцами, горловинами;

C – сварные швы, соединяющие фланцы, трубные доски с обечайками, а также фланцы с патрубками;

D – сварные соединения вварки (приварки) патрубков, горловин в обечайки и днища;

E – сварные соединения приварных элементов к корпусу;

T – сварные соединения приварки труб к трубной решетке.

Сварные соединения категорий A, B, C и D должны подвергаться визуально-измерительному контролю в объеме 100% длины контролируемых швов.

При гидравлических испытаниях визуальный осмотр сварных швов корпусов сосудов и аппаратов химической переработки растительного сырья с наружной и внутренней поверхностей необходимо проводить два раза: до и после испытаний. В процессе эксплуатации сосудов и аппаратов химической переработки растительных материалов и их комплонентов визуально-измерительный контроль необходи-

мо осуществлять при всех видах технического освидетельствования, то есть после монтажа, реконструкции, периодическом и дополнительном контроле. Кроме того, предусматривается обязательное осуществление визуально–измерительного контроля тех элементов сосудов и аппаратов химической переработки растительного сырья, которые были подвергнуты ремонту.

В заключение хотелось бы подчеркнуть, что при разработке, создании, эксплуатации и техническом обслуживании сосудов и аппаратов химической переработки растительных материалов и их компонентов необходимо учитывать не только техническую сторону решаемых задач, но и экономические и экологические аспекты производственного процесса. Другими словами, сегодня становится все более очевидным, что экологическую безопасность и экономическую эффективность современных технологий химической переработки природных ресурсов может обеспечить обязательный и своевременный визуально-измерительный контроль сосудов и аппаратов химической переработки растительных материалов и их компонентов.

В свою очередь, эффективное осуществление визуально-измерительного контроля, то есть своевременное обнаружение и устранение дефектов наружных и внутренних поверхностей сосудов и аппаратов химической переработки растительного сырья предполагает совершенствование старых и создание новых, более эффективных технических средств проведения обозначенного вида неразрушающего контроля качества технических объектов химической переработки растительных материалов и их компонентов.

Литература

1. Фокин, Ю.Г. Преподавание и воспитание в высшей школе: Методология, цели и содержание, творчество: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. М., 2002. 224с.
2. Машиностроение. Энциклопедия / под ред. В.В. Клюева. М., 1955. 488 с.
3. Неразрушающий контроль и диагностика. Справочник / под ред. В.В. Клюева. М., 1995. 488 с.
4. Визуальный и измерительный контроль / под ред. В.В. Клюева. М., 1998. 248 с.
5. Измерения, контроль, испытания и диагностика / под общей ред. В.В. Клюева. М., 1995. 464 с.

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ПЕРЕРАБОТКА КОРЫ КЕДРА СИБИРСКОГО

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

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

Предложена технология комплексной переработки коры кедра с получением хвойного воска, дубильных веществ, антоцианидиновых красителей и углеродных сорбентов. Перечисленные продукты в настоящее время широко востребованы как на мировом рынке, так и в России.

При переработке 1 тонны коры кедра по предлагаемой технологии может быть получено следующее количество вышеперечисленных продуктов:

1. Хвойный воск 40–60 кг
2. Дубильный экстракт 250–350 кг
3. Антоцианидиновый краситель 140–160 кг
4. Пектин 80–100 кг
5. Активный уголь 130–140 кг

Хвойный воск по химическому составу представляет собой смесь эфиров алифатических кислот с жирными спиртами (C_{16}–C_{24}) и β-ситостерином, а также сложных эфиров феруловой кислоты и насыщенных длинноцепочных спиртов (C_{20}–C_{24}). Компоненты хвойного воска обладают широким спектром биологической активности, на их основе запатентовано много лекарственных и косметических средств. Хвойный воск также обладает биоцидными и гидрофобными свойствами и применяется для создания защитных покрытий, устойчивых к воздействию влаги, бактерий и грибков.

Кора кедра содержит до 35% полифенолов, которые в основном состоят из дубильных веществ [1]. Природные дубильные вещества широко используются в кожевенной промышленности для выработки высококачественных кож. В отличие от синтетических природные дубители являются экологически безопасными, при их использовании образуется меньше вредных отходов, а кожаные изделия, изготовленные с использованием натуральных дубителей, безопасны и гипоаллергенны.

Кора хвойных пород древесины содержит пектиновые вещества [2]. По литературным данным среднее содержание пектинов в коре сосны 4,0%, лиственницы – 4,5% и ели – 8,2%. В коре кедра содержание пектинов достигает 12%. Высокое содержание пектиновых веществ делают кору кедра перспективным сырьем для получения пектинов.

Пектин является природным полисахаридом, входящим в состав практически всех наземных растений. Пектиновые вещества оказывают на организм человека положительное воздействие, поскольку являются природным сорбентом радиоактивных и тяжелых металлов, различных шлаков. Пектин получают из вторичного сырья – яблочных и цитрусовых выжимок, свекловичного жома. Пектиновые вещества, обладая хорошими желирующими свойствами, традиционно используются в производстве фруктовых, молочных, десертных продуктов, а также в фармацевтике. В настоящее время данный ингредиент для пищевой промышленности в России не производится. Пектиновые вещества также могут быть использованы в производстве кормов с высокой усвояемостью для животноводства и птицеводства.

Антоциановые пищевые красители (Е163) являются природными колорантами, вырабатываемыми из различных антоциансодержащих растений и используемых в фармацевтической и пищевой промышленностях. Источником антоцианидиновых красителей является растительное сырье, в том числе и отходы его переработки. Это сырье является сезонным и скоропортящимся. Кора кедра является стабильным и дешевым сырьем для производства антоцианидинового красителя. Выход антоцианидинового красителя из коры кедра составляет 14–16%. В его состав входят те же вещества (цианидинхлорид, дельфинидинхлорид), что и в красители, получаемые из черной смородины, черноплодной рябины, темных сортов винограда.

Остатки коры после экстракционной переработки тремя предложенными способами могут быть переработаны не только в активные угли, но и в органоминеральные грунты и компосты.

Активный уголь, получаемый из остатка коры, после выделения ценных веществ обладает высокими сорбционными свойствами и пригоден для очистки промышленных стоков и объектов, загрязненных нефтепродуктами и фенолами.

Технологический процесс переработки коры кедра включает следующие основные стадии.

Кора со склада измельчается до частиц размером от 1 до 3 мм.

Первая стадия процесса – извлечение хвойного воска обработкой коры бензином или другим неполярным растворителем. В зависимости от сроков хранения коры выход хвойного воска составляет от 4 до 6% для коры, срок хранения которой до 1 года и менее 1–2% для коры с большим сроком хранения.

На следующей стадии процесса из коры получают либо антоцианидиновый краситель, либо дубильный экстракт.

Для получения антоцианидинового красителя используют обработку обессмоленной коры этиловым спиртом, содержащим 3–4% соляной кислоты.

Для получения дубильного экстракта используют обработку обессмоленной коры водно-спирто-щелочным раствором, содержащим 15–20% спирта и 1% щелочи.

На последующей стадии извлекают пектиновые вещества обработкой коры 0,5%-ным раствором щавелевокислого аммония. Выделение пектинов проводят методом настаивания при температуре 100 °С и гидромодуле 1 : 30.

Заключительный этап – термическая переработка остатка коры, который образуется после выделения из нее дубильных веществ или антоцианидиновых красителей, а также пектинов в активные угли. Характеристики получаемых активных углей, получаемых из остатков коры, близки к древесному углю марки БАУ. Их адсорбционная активность по иоду составляет 74–88%, а по метиленовому голубому 140–158 мг/г.

Литература

1. Ярцева Н.А., Долгодворова С.Я., Степень Р.А. Дубильные вещества коры кедра Сибирского // Растительные ресурсы. 1971. Т. VII. Вып. 4.
2. Ярцева Н.А., Пермякова Г.В., Степень Р.А. Характеристика пищевых пектинов из коры хвойных пород Сибири // Продовольственные и кормовые ресурсы лесов Сибири. Красноярск, 1983. С. 122–129.

ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННАЯ БИОМОДИФИКАЦИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ЛЬНЯНОГО СЫРЬЯ В ТЕКСТИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

С.В. Алеева, С.А. Кокшаров

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

Отдельные этапы работы выполнены при финансовой поддержке грантами Президента РФ молодым ученым кандидатам наук № МК-8178.2006.3 и РФФИ № 06-08-00600.

В докладе обобщены результаты многолетних исследований, направленных на создание научно-обоснованных биохимических технологий для текстильного производства. Продемонстрировано различие технологических задач ферментативной обработки на последовательных стадиях переработки технического льняного волокна и полуфабрикатов, а также пути их решения за счет гармонизации состава используемых полиферментных систем и рационального сочетания био- и хемокатализируемых превращений в волокнистом материале.

Технологические требования к специализированному ассортименту ферментных препаратов для переработки льняной ровницы определяются в соответствии с основной задачей ее подготовки, связанной с обеспечением равномерного дробления технического волокна на более тонкие комплексы при последующих механических воздействиях на прядильном оборудовании. При этом нужно максимально сократить потери массы волокна и его прочностных характеристик.

Преимущества применения ферментативного катализа для повышения дробимости комплексных волокон поясняет схема, представленная на рисунке 1.

Равномерному дроблению волокна в процессах прядения препятствуют, прежде всего, крупные межклетники (2) и инкрустирующий слой гумми-веществ покровного слоя (3). Для обеспечения их эффективной деструкции весьма существенными преимуществами обладают биокатализаторы, поскольку в отличие от химических реагентов особенность действия ферментов на примеси льняного волокна заключается в

осуществлении направленной деструкции соединительных тканей в двух основных направлениях:

– *дегуммирование* поверхности комплексных волокон, т.е. удаления остатков покровных тканей (3), состоящих из гумми-веществ сложного химического состава (рис. 1 переход «а»–«б»);

– *мацерация* комплексных волокон, т.е. расщепления межклетников (2) – крупных отложений соединительных тканей (рис. 1 переход «б»–«в»).

Клеящее вещество срединных пластинок (1) ферменты не затрагивают в связи со стерическими затруднениями, что позволяет предотвратить протекание интенсивной элементаризации пучка и сократить потери отделившихся волокон с пуховыми отходами процесса прядения. Как следствие, пространственно локализованное разрушение примесей под действием специализированного ферментного препарата способствует эффективному дроблению технического волокна на более мелкие комплексы (рис. 1 переход «в»–«г»).

Вместе с тем, известно, что химическую основу покровных и межклеточных соединительных тканей составляют полиурониды и глюкопротеины, которые, благодаря взаимодействию между карбоксильными группировками первых и аминогруппами вторых, образуют поперечно сшитые сетчатые структуры, а также нейтральные полисахариды (гемицеллюлозы) и лигнин. Для обоснования направленности действия биокатализаторов на определенные виды примесей оценено влияние селективной экстракции пектиновых веществ (1%-ным раствором лимоннокислого аммония), гемицеллюлозных примесей (2%-ным раствором HCl) и лигнина (диоксаном) из льняной ровницы на свойства получаемой пряжи.

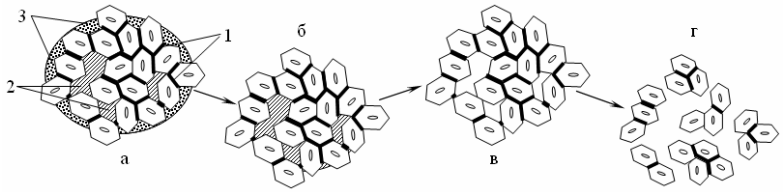


Рис. 1. Механизм целенаправленной деструкции связующих веществ в структуре комплексного льняного волокна под действием композиции биокатализаторов: 1 – срединные пластинки; 2 – межклетники; 3 – покровные остатки паренхимных тканей стебля (инкрусты)

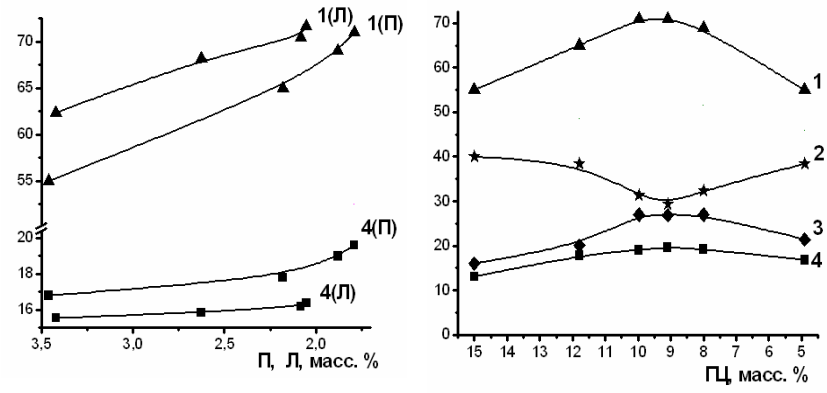


Рис. 2. Влияние состава примесей на физико-химические свойства льняной пряжи: 1 – гибкость волокна, мм; 2 – толщина волокна, мм; 3 – разрывная нагрузка, $P \times 10^{-1}$ Н; 4 – относительная разрывная нагрузка, сН/текс; П – пектины; Л – лигнин; ГЦ – гемицеллюлозы

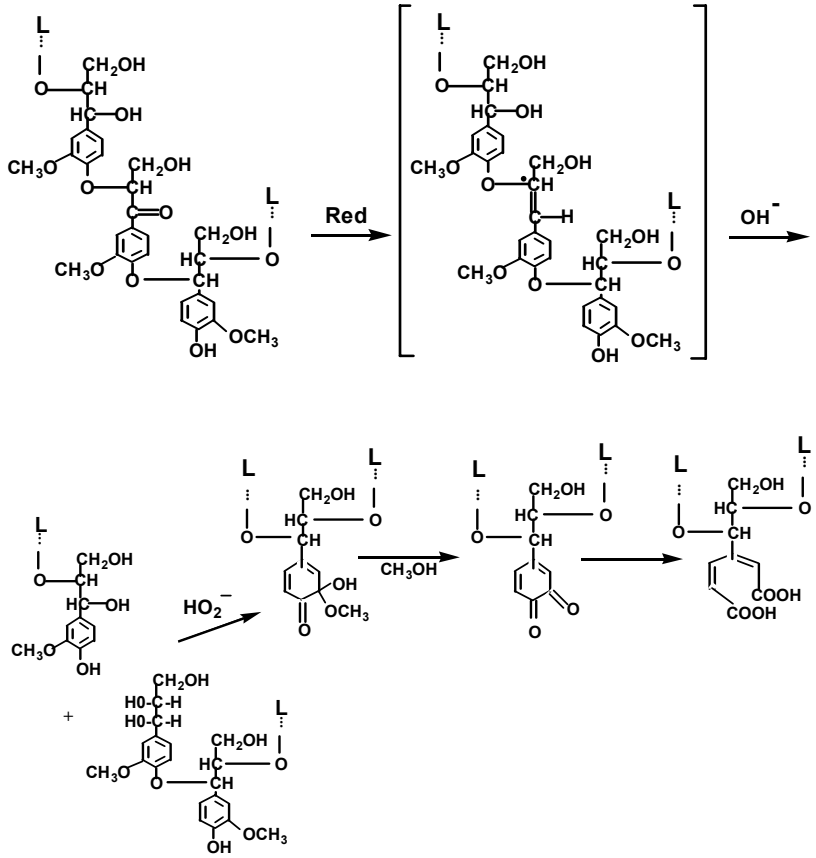
Результаты, представленные на рисунке 2, свидетельствуют что для успешного дробления и, следовательно, повышения прядильной способности льняного волокна (тонины, гибкости и прочности пряжи) необходимо обеспечить эффективное расщепление полиуронидов и глюкопротеинов углеводно-белкового комплекса массивных образований межклетников и инкрустов, а также удаление лигнина, составляющего основу одревесневших соединительных тканей в структуре лубяных пучков. При этом снижение содержания гемицеллюлоз от исходного уровня 15 до 4% масс. дает экстремальный характер зависимостей свойств пряжи с оптимумом при 8…10% масс., что обусловливает технологическую необходимость сохранения части нейтральных полиуглеводных примесей.

Для осуществления эффективной ферментативной деструкции полиуронидов следует учитывать особенности их химического строения в отечественном льняном сырье, связанные с повышенной степенью метоксилирования (в 1,4–1,6 раза относительно бельгийского льна). Разрушение высокометоксилированного пектина можно обеспечить с помощью ферментов класса лиаз, катализирующих деструкцию полиуронидов по реакции элиминирования.

Конкретизация задач биоподготовки льняного волокна к прядению позволила определить направления поиска эффективных полиферментных систем. В результате совместно с ОАО «Сиббиофарм» разработан специализированный полиферментный препарат «Полифан МЛ-2» для мацерации льняного волокна. Проведение ферментативной обработки льняной ровницы с использованием экспериментальной полиферментной композиции способствует комплексному повышению качественных показателей пряжи при увеличении ее фактического выхода на 15%. Экономический эффект технологии с применением биопрепарата составляет 12 тыс. рублей на 1 т перерабатываемой ровницы.

Действие модификации биопрепарата марки «Полифан МДЛ» направлено на устранение одного из основных недостатков льняных материалов – повышенной жесткости волокна из отечественного льняного сырья. Благодаря сбалансированному составу компонентов полиферментной композиции и оптимизации условий ее применения, наряду с селективным расщеплением клеящей основы соединительных тканей в структуре комплексного льняного волокна обеспечивают протекание ряда целенаправленных превращений в молекуле лигнина.

Экспериментально выявлено, что активация процесса извлечения лигнина из льняных текстильных материалов может происходить за счет целенаправленной ферментативной генерации мономерных продуктов расщепления полиуглеводных примесей целлюлозы льна, обладающих высокими редуцирующими свойствами в свободной альдегидной форме при окислении до альдоновых и гликаровых кислот. При обработке льняной ровницы раствором специализированной композиции ферментов величина окислительно-восстановительного потенциала системы достигает уровня минус 800 мВ, что достаточно для протекания реакции гидрирования карбонилсодержащих фрагментов с разрывом эфирных связей между фенилпропановыми звеньями полимерного лигнина. Увеличение количества свободных фенольных фрагментов способствует повышению полноты их окисления на стадии пероксидной обработки для обесцвечивания полимера:

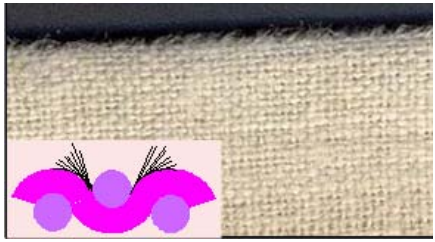


Вместе с этим генерируемые редуцирующие вещества еще на стадии ферментативной обработки разрушают хромофорную систему окрашенных полифенольных примесей и повышают их растворимость, увеличивая светлоту льняного волокна.

Использование энзимных технологий позволяет не только повысить качество полуфабриката, но и обеспечить производство текстильных материалов с новыми потребительскими свойствами. В частности, для ферментативного умягчения льняных полотен и проведения специальной отделки их поверхности для получения оригинальной ворсовых эффектов рекомендован специализированный препарат «Ворсолен». Пространственно локализованное действие группы ферментов на при-

меси элементарных волокон позволяет нарушить монолитность клеточной стенки и расщепить ее на макрофибриллярные пучки. Это способствует повышению гибкости волокна, появлению извитости, а также возможности поперечного разрушения при воздействии гарнитуры ворсовального оборудования части волокон, выступающих на опорную поверхность тканого полотна. Распушенные срезы волокон формируют на поверхности ткани равномерный слой неориентированного ворса. В зависимости от структуры ткани и применяемого переплетения можно получать следующие эффекты ворсования:

«*персиковая кожа*» – легкая бархатистость, устранение ощущения холодности ткани, улучшение ее гигроскопичности, комфортности при соприкосновении с телом человека; предпочтительно для изнаночной стороны костюмных тканей;



«*замшеподобный вид*» – маскирует переплетение, создавая впечатление сплошной поверхности; кондиционирующая способность за счет сочетания ощущения прохладной поверхности льняных волокон и уменьшения теплопроводности полотна; предпочтительно на лицевой стороне тканей для верхней одежды.



Таким образом, изучение закономерностей ферментативного регулирования процессов избирательной деструкции примесей и биомодификации волокнистых материалов открывает новые перспективы для повышения конкурентоспособности льняных текстильных изделий и покупательского спроса на отечественную продукцию.

СНИЖЕНИЕ СМОЛИСТОСТИ ЛИСТВЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Р.Р. Хакимов

Пермский государственный технический университет,
ул. Ласьвинская, 18, Пермь, 614113 (Россия)

В процессе бисульфитной варки происходит разрушение анатомического строения древесины. Смола, содержащаяся в смоляных ходах и разрушенных клетках паренхимы, переходит в щелок в виде эмульсии и адсорбируется затем на поверхности волокон.

До настоящего времени остается нерешенным вопрос предотвращения и устранения смоляных затруднений, возникающих на целлюлозных заводах и бумажных фабриках на разных стадиях обработки целлюлозной и бумажной массы. Липкая часть смолы откладывается по всему потоку, начиная от мельниц, кончая накатом машин; она засмоляет также сукна и валы прессов. Забивание сетки смолой снижает производительность бумагоделательной машины, ухудшает качество бумаги и повышает издержки производства. Смоляные пятна на сетке и сукнах приводят к выщипыванию волокна на полотне и образованию отверстий в бумаге. Сама бумага также иногда имеет смоляные пятна. Повышенная смолистость ухудшает впитывающую способность целлюлозы.

Объясняется это наличием в целлюлозно-бумажном производстве огромного числа переменных факторов, влияющих на свойство и поведение смолистых и жировых веществ, содержащихся в древесине, при ее переработке в целлюлозу и бумагу. Перед технологами целлюлозно-бумажной промышленности по-прежнему возникают задачи по профилактике и устранению смоляных затруднений в конкретных условиях отдельных предприятий. Поэтому исследователи продолжают поиски методов и средств для устранения смоляных затруднений в каждом отдельном случае, а также путей для полного разрешения этой проблемы.

Все вышесказанное подтверждает необходимость продолжения поиска эффективных способов снижения смолистости целлюлозы.

Проблема устранения смоляных затруднений и достижения низкого содержания смол и жиров в целлюлозе является особенно трудно решаемой при переработке лиственной древесины.

Нами исследовано снижение смолистости бисульфитной целлюлозы из осиновой древесины на одной из начальных стадий технологического процесса – во время варки целлюлозы, т.е. именно на той стадии процесса, где возникает основной потенциальный очаг будущих осложнений в виде коллоидно-диспергированной в варочном щелоке смолы, которая извлекается из щепы в основном на этапе пропитки и первой стоянки.

В качестве препарата для обессмоливания целлюлозы было использовано отечественное ПАВ (Неонол), представляющее собой оксиэтилированные моноалкилфенолы на основе тримеров пропилена (технологическую смесь полиэтиленгликолевых эфиров моноалкилфенола) следующего состава:

$$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_nH,$$

где C_9H_{19} – алкильный радикал изононил, присоединенный к фенолу преимущественно в *пара*-положении к гидрооксильной группе; n – усредненное число молей окиси этилена, присоединенное к одному молю алкилфенолов.

Мы использовали Неонол АФБ-12, усредненная степень оксиэтилирования которого соответствует 12, массовая доля присоединенной окиси этилена – 70%.

ПАВ водорастворимое, неионогенное, обладает повышенной биоразлагаемостью.

Бисульфитные варки проводили в лабораторных условиях, используя осиновую щепу и варочную кислоту Камского ЦБК. Режим варки принят из технологического регламента Камского ЦБК.

В ЦБП различают два понятия: общую смолистость и «вредную» смолистость целлюлозы. Общая смолистость имеет значение в производстве лишь постольку, поскольку она предопределяет «вредную» смолистость, способную давать липкие мажущие образования, вызывающие смоляные затруднения. Характерным признаком «вредной» смолы является ее липкость и способность к агрегированию в крупные частицы, между тем ни один из компонентов смолы в отдельности этим свойством не обладает. А смесь смолы и жиров, особенно в присутствии даже незначительных количеств терпенов, обладает всеми признаками «вредной» смолы. Таким образом, возникновение «вредной» смолистости является результатом смешения между собой отдельных компонентов смолы, которые в исходной древесине между собой разобщены, и варка является тем

первым производственным процессом, при котором это смешение становится возможным. В результате появляется «вредная» смола в целлюлозе.

Для изучения влияния ПАВ, добавляемого при варке, на смолистость получаемой целлюлозы в полученных образцах целлюлозы определяли содержание общей и «вредной» смолы. Процент обессмоливания и снижения «вредной» смолистости рассчитывали по отношению к содержанию этих веществ в целлюлозе, полученной из аналогичного сырья без использования ПАВ.

Результаты бисульфитных варок осиновой древесины с использованием ПАВ Неонол представлены в таблице.

Варки всех образцов целлюлозы проведены по одному графику и при одинаковых условиях. Как следует из данных таблицы, добавки Неонола при варке осины значительно ускоряют процесс делигнификации, о чем свидетельствуют значения степени провара целлюлозы (в перманганатных единицах): например, в случае варки с добавкой Неонола в количестве 1,5% от а. с. древесины жесткость целлюлозы на 1/3 меньше, чем в случае варки при тех же условиях без добавки (сравнение варок 1 и 4). Поэтому при варках с добавками Неонола выход целлюлозы из древесины ниже, чем при варках без добавок. Причем, с увеличением расхода Неонола выход целлюлозы снижается, т. е. выход целлюлозы изменяется в соответствии с изменением ее жесткости.

Массовая доля в целлюлозе смол и жиров весьма значительна (1,6% при варке без добавок ПАВ). Добавки ПАВ Неонол при варке осиновой древесины приводят к снижению содержания как экстрактивных веществ, так и «вредной» смолы. Однако обессмоливание целлюлозы происходит в большей степени, чем снижение в целлюлозе «вредной» смолы.

Из приведенных данных следует, что с целью снижения в осиновой бисульфитной целлюлозе массовой доли смол и жиров, а также «вредной» смолы можно использовать добавки при варке осины ПАВ Неонол, однако расход его немалый – для достижения обессмоливания целлюлозы на 44% и снижения «вредной» смолы на 34% расход Неонола должен быть 1,0% от а. с. древесины.

Однако Неонол отличается от других обессмоливающих веществ большей технологичностью при использовании в производственных условиях. Неонол поставляется на предприятия в жидком виде и дозировка его не может вызывать каких-либо затруднений.

Результаты бисульфитных варок осиновой древесины с добавками ПАВ Неонол.

Показатели	Номера варок			
	1	2	3	4
Расход ПАВ, % к а. с. древесине	–	0,5	1,0	1,5
Выход, % от а. с. древесины:				
целлюлозы	55,5	54,8	54,2	54,0
непровара	0,4	0,4	0,5	0,4
общий	55,9	55,2	54,7	54,4
Степень провара целлюлозы, п.е.	96	81	71	66
Массовая доля в целлюлозе смол и жиров, %	1,60	1,06	0,90	0,69
Обессмоливание целлюлозы, %	–	33,8	43,8	56,9
Массовая доля в целлюлозе «вредной» смолы, мг/100 г	19,0	15,1	12,5	10,9
Снижение «вредной» смолистости, %	–	20,5	34,2	42,4
Механические показатели (60°ШР, 75 г/м^2):				
разрывная длина, м	9790	8980	8810	8510
сопротивление:				
продавливанию, кПа	370	320	300	280
излому, ч.д.п.	610	460	360	300
раздиранию, мН	580	710	540	510

Обессмоливающий эффект использования ПАВ при варке целлюлозы обусловлен следующим:

– ПАВ способствует диспергированию смолы, а чем более дисперсна смоляная эмульсия, тем она более устойчива и в меньшей степени смола оседает на целлюлозное волокно;

– ПАВ, присутствующее в варочном растворе, образует защитные слои, препятствующие сближению и слипанию мелких частиц смолы, перешедших в варочный раствор на начальной стадии варки, в крупные флокулы и снижает вероятность оседания этих флокул на волокне и оборудовании.

Все это способствует меньшему оседанию смолы на целлюлозное волокно и эффективному отмыванию мелких частиц смолы от волокна при промывке целлюлозы, а в конечном итоге снижает содержание смолы в целлюлозе после варки и устраняет потенциальную возможность смоляных затруднений.

Из данных таблицы следует также, что добавки при варке Неонола практически не влияют на механические показатели целлюлозы. Все показатели механической прочности находятся в соответствии со степенью провара целлюлозы.

Таким образом, для обессмоливания осиновой бисульфитной целлюлозы может быть рекомендовано использование на стадии варки отечественного ПАВ Неонол, расход которого (с массовой долей присоединенной окиси этилена 70%) 1,0% от а. с. древесины обеспечивает снижение общей и «вредной» смолистости целлюлозы на 44 и 34% соответственно.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА НЕПРЕРЫВНОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БУМАГИ

Д.С. Набиев, А.Д. Тихоновецкая, А.А. Атаханов, Ф.И. Рузиев

Институт химии и физики полимеров АН Руз, ул. А. Кадыри, 7б, Ташкент, 700128 (Узбекистан) E-mail: nabievdoniyor@yandex.ru

Интенсивное развитие промышленности, требования к рациональному использованию природных ресурсов ставят перед учеными и производственными предприятиями определенные задачи по разработке новых и усовершенствованию существующих технологических процессов, созданию химической продукции, обладающей принципиально новыми свойствами, повышению требований к качеству выпускаемой продукции и сырья, которые должны быть конкурентоспособными на мировом рынке.

С вводом в производство Янгиюльской целлюлозно-бумажной фабрики (ЯЦБФ) в Республике Узбекистан налажено производство целлюлозы из линта для бумаги различного назначения. Проектная мощность технологической линии – 20000 т/год целлюлозы. Способ получения хлопковой целлюлозы (ХЦ) – непрерывный и осуществляется на специальных аппаратах «Бивис».

Производство вышло на проектную мощность, однако имеются проблемы технического и технологического характера, решение которых способствовало бы существенному повышению качества, как ХЦ, так и бумаги на ее основе. К указанным проблемам относятся относительно низкие показатели белизны целлюлозы и степени полимеризации ХЦ.

Целью данной работы является оптимизация процесса непрерывного способа получения ХЦ ЯЦБФ и получение целлюлозной продукции с высокими показателями степени полимеризации и белизны.

Существующая технология на фабрике состоит из следующих стадий: сухая механическая очистка, варка в аппарате «Бивис-1», отлежка, отбелка в аппарате «Бивис-2», отлежка, промывка и отжим.

Для получения качественной ХЦ основное внимание всегда уделяется на способы разрушения и удаления нецеллюлозных примесей, содержащихся в хлопковом линте (ХЛ) на различных стадиях его переработки, т.к. неравномерное протекание процесса получения ХЦ приводит к получению неоднородного продукта недостаточно высокого качества.

Высокая чистота ХЦ достигается, как правило, за счет ужесточения режимов ее получения. Обработка ХЛ щелочью, кислотой, сильными окислителями ведет, в силу развития таких процессов как гидролиз, окисление, деполимеризация, к структурно- химическим, физико-механическим изменениям целлюлозы, накоплению пылевой фракции, что приводит в свою очередь к ухудшению таких показателей как прочность, относительное удлинение. При мягких условиях обработки эти изменения не существенны, при жестких – возможны глубокие изменения и как результат этого – низкое качество ХЦ.

Непрерывный способ получения ХЦ в силу своих особенностей позволяет изменять ограниченное число параметров технологического процесса, а в условиях ЯЦБФ – еще меньше, т.к. все стадии процесса получения ХЦ компьютеризированы и управление осуществляется автоматически. Так температура варки и отбелки ХЦ поднимается самопроизвольно за счет процессов сжатия и трения при прохождении волокна через шнеки аппарата. Время процесса, т.е. время нахождения линта (бученной целлюлозы) в аппарате зависит от его конструкции и не может регулироваться извне.

Таким образом, нами отрабатывались приемы по повышению чистоты конечного продукта в условиях ЯЦБФ за счет изменения расхода химикатов, а также времени отлежки целлюлозы.

Опытные образцы были наработаны из хлопкового линта Гузарского и Чиракчинского хлопкоочистительных заводов (Узбекистан).

Расход раствора щелочи составил 1, 3 и 5% от массы сухого волокна. При сравнении полученных данных выявлено, что качественные показатели образцов ХЦ, полученных при обработке растворами щелочи при расходе 3 и 5% отличаются незначительно. Этот фактор можно

учитывать на производстве при использовании линта высшего класса засоренности и среднего класса с засоренностью до 8%. Для ХЛ, имеющих невысокую засоренность, с целью экономии химикатов и повышения рентабельности производства, при варке можно использовать щелочь с расходом 3%. Качественные показатели ХЦ полученной при обработке 1%-ным раствором щелочи значительно хуже показателей предыдущих образцов.

Обработка линта раствором щелочи в Бивисе-1 осуществляется в течение 13 сек. Далее щелочная масса подается на выдержку (отлежку) в течение часа. Нами было изучено влияние продолжительности отлежки после варки на качественные показатели целлюлозы.

Время отлежки после варки изменяли в следующем порядке: 30, 60, 90 мин. Увеличение времени отлежки на 30 мин незначительно увеличивает массовую долю альфа- целлюлозы и чистоту, поэтому увеличение продолжительности выдержки ХЦ невыгодно.

Уменьшение времени отлежки на 30 мин не обеспечивает достаточную чистоту целлюлозы. Таким образом, оптимальным временем выдержки целлюлозы после варки является 60 мин.

Отбелка целлюлозной массы пероксидом водорода производится в одну стадию. При повышении концентрации массы резко возрастает скорость отбелки. Преимуществом отбелки массы высокой концентрации являются меньшие производственные площади, сокращение времени обработки массы.

Известно, что увеличение концентрации отбеливающего реагента приводит к росту степени белизны. В основном зависимость между степенью белизны и количеством пероксида водорода не является линейной. Необходимо в каждом конкретном случае решать вопрос о целесообразности повышения расхода пероксида водорода для увеличения белизны.

Расход пероксида водорода составил 1, 3, 5 % от веса волокна. Максимальные значения белизны наблюдались у образцов ХЦ, отбеленных раствором пероксида водорода максимальной концентрации. При концентрации пероксида водорода выше 3% наблюдается более заметное увеличение белизны.

Пероксид водорода очень чувствителен даже к незначительным количествам ионов тяжелых металлов, органических соединений и различных загрязнений, которые всегда имеются в наличии в волокне, химикатах, технологической воде и которые являются катализаторами разложения пероксида водорода.

На ЯЦБФ не предусмотрено технологией добавление стабилизатора пероксида водорода. Поэтому нами были проведены исследования по возможному увеличению степени белизны введением в отбеливающий раствор стабилизатора пероксида водорода.

В нашем случае стабилизацию пероксидного раствора осуществляли разработанным в ИХФП АН РУз стабилизатором. Стабилизатор добавляли в отбеливающий раствор в количестве: 0,1; 0,2; 0,4 % от массы целлюлозы.

Использование стабилизатора пероксида водорода приводит к повышению степени белизны на 4–5% для целлюлозы, полученной из линта с Гузарского хлопкоочистительного завода, на 3–4% для целлюлозы полученной из линта Чиракчинского хлопкоочистительного завода по сравнению с образцами, отбеленными без стабилизатора пероксида водорода. При этом значения м. д. α-целлюлозы и СП практически не изменяются.

Далее нами были получены отливки бумаги из полученных образцов ХЦ для определения их физико-механических свойств.

Было выявлено, что присутствие стабилизатора водорода способствует увеличению степени белизны и прочности на излом у отливок почти на порядок по сравнению с образцами, отбеленными без стабилизатора пероксида водорода. При этом разрушающее усилие практически остается без изменений (несколько больше у отливок со стабилизатором).

На основании проведенных работ сделаны следующие выводы и рекомендации:

– увеличение расхода щелочи в процессе варки способствует увеличению м.д.альфа- целлюлозы и чистоте ХЦ. При использовании ХЛ с засоренностью менее 8% возможно снизить расход щелочи до 3 % вместо 5%, принятом на ЯЦБФ.

– при увеличении расхода пероксида водорода с 3 до 5% , прирост степени белизны составляет 4–7%, а СП уменьшается на 10–12%.

– при изучении времени отлежки целлюлозной массы было определено, что оптимальной продолжительностью отлежки является время 60 мин.

– использование в процессе отбелки стабилизатора пероксида водорода способствует увеличению белизны ХЦ на 4–5% и прочностных характеристик отливок целлюлозы по сравнению с целлюлозой отбеленной без стабилизатора пероксида водорода.

ПРИМЕНЕНИЕ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (*ACETOBACTER XYLINUM*) В ПРОИЗВОДСТВЕ БУМАГИ

М.В. Афанасьев, Е.Г. Смирнова

Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия им. С.М. Кирова, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия) E-mail: afanaseff@list.ru

В поисках новых материалов для производства бумаги, возможности расширения ассортимента бумажной продукции, а также для получения бумаги с новыми функциональными свойствами была исследована бактериальная целлюлоза. Бактериальная целлюлоза синтезируется бактериями *Acetobacter Xylinum* на субстратах, содержащих источники углерода, азота, витаминов и воду. Состав культуральных сред очень разнообразен – более 30 вариантов.

Использованная для исследования бактериальная целлюлоза была предоставлена Институтом высокомолекулярных соединений РАН в виде гель-пленки.

Размол бактериальной целлюлозы проводили в лабораторном ролле. Измерить степень помола бактериальной целлюлозы не представлялось возможным, так как стандартным методом определяется так называемый «мертвый помол» (100 °ШР).

Образцы бумаги изготавливали на листоотливном аппарате ЛА-2 по стандарту ISO 5269/1-79. Отлив выполнялся при концентрации волокнистой суспензии 0,016 %. Масса 1 м^2 бумаги составляла 45 г.

Свойства бумаги, изготовленной из бактериальной целлюлозы, сравнивали со свойствами бумаги из беленой сульфатной хвойной целлюлозы с разной степенью помола (35, 45 и 55 °ШР).

Поверхность бумаги, изготовленной из бактериальной целлюлозы, обладает высокой гладкостью и по структуре похожа на расплавившийся полимер. Обнаруженная некоторая неравномерность просвета бумаги обусловлена длительным отливом, в процессе которого наблюдалось флокулирование волокон этой целлюлозы, несмотря на их небольшую длину. По сравнению с бумагой, изготовленной из беленой сульфатной хвойной целлюлозы, эта бумага оказалась более эластичной и звонкой.

Были определены физико-механические показатели бумаги (табл.).

Сопротивление бумаги разрыву при расстоянии между зажимами 100 мм в первую очередь зависит от силы связей между волокнами и прочности волокон. Длина волокон, гибкость и эластичность для этого показателя имеют меньшее значение. Для бумаги из беленой сульфатной хвойной целлюлозы этот показатель увеличивается в процессе размола от 35 до 55 °ШР, а для бумаги, изготовленной из бактериальной целлюлозы, он был близок к бумаге из сульфатной целлюлозы со степенью помола 45 °ШР.

Разрушающее усилие при расстоянии между зажимами 0 мм, в основном, зависит от прочности индивидуальных волокон, и для бумаги из бактериальной целлюлозы этот показатель оказался чуть больше, чем для бумаги из беленой сульфатной хвойной целлюлозы со степенью помола 55 °ШР.

Показатель сопротивления излому зависит не только и не столько от длины волокон и их прочности, но прежде всего от эластичности волокон, так как при испытании на излом бумага не испытывает большого напряжения на растяжение. Бумага из бактериальной целлюлозы имеет очень высокий показатель сопротивления излому (15300 ч.д.п.), что свидетельствует о высокой гибкости и эластичности волокон этой целлюлозы. Этот показатель в 30 раз выше, чем у бумаги из 100 % беленой сульфатной хвойной целлюлозы размолотой до 55 °ШР.

Учитывая значения определенных показателей механической прочности, можно сделать вывод о том, что волокна бактериальной целлюлозы обладают более высокой прочностью и гибкостью, чем волокна сульфатной целлюлозы, но образуют меньшие по силе связи между волокнами, что обусловлено их эластичностью.

Физико-механические свойства бумаги

Показатели	Беленая сульфатная хвойная целлюлоза			Бактериальная целлюлоза
Степень помола, °ШР	35	45	55	–
Разрушающее усилие, Н	39,7	44,4	45,9	43,3
Разрушающее усилие (расстояние между зажимами 0 мм), Н	43,4	47,6	51,0	54,0
Сопротивление излому, ч.д.п.	350	550	510	15300
Капиллярная впитываемость, мм	33	30	26	5
Поверхностная впитываемость, с	124	112	195	∞
Воздухопроницаемость, с	4	13	23	1700

Поверхностная и капиллярная впитываемость бумаги, изготовленной из беленой сульфатной хвойной целлюлозы, по мере увеличения степени помола целлюлозы снижаются, что свидетельствует об увеличении сомкнутости бумаги. Эти два показателя трудно разграничить между собой. При нанесении жидкости на поверхность бумаги происходит не только ее движение в толщу листа, но и распространение в большей или меньшей степени по поверхности и при этом в значительной мере действует механизм капиллярной впитываемости. При рассмотрении поверхностной впитываемости следует иметь в виду как возможность перемещения жидкости между волокнами, так и внутри волокон. Бумага из бактериальной целлюлозы имеет очень низкую капиллярную впитываемость (3–5 мм) и практически не поглощает воду с поверхности. Соответственно бумага из бактериальной целлюлозы имеет очень низкую воздухопроницаемость.

Для исследования влияния бактериальной целлюлозы на свойства бумаги составляли композицию из беленой сульфатной хвойной целлюлозы со степенью помола 35, 45 и 55 °ШР и бактериальной целлюлозы в количестве от 1 до 6%.

Были исследованы физико-механические показатели образцов бумаги. Оказалось, что разрушающее усилие при расстоянии между зажимами 100 мм с увеличением содержания в композиции бумаги бактериальной целлюлозы от 0 до 6 % понижается при всех исследованных степенях помола сульфатной хвойной целлюлозы, что свидетельствует об уменьшении сил связей между волокнами.

Сопротивление бумаги разрыву при расстоянии между зажимами 0 мм имеет более слабо выраженную тенденцию к снижению по мере увеличения содержания в композиции бактериальной целлюлозы от 0 до 6%.

Сопротивление излому для бумаги, изготовленной из беленой сульфатной хвойной целлюлозы со степенью помола 35, 45 и 55 °ШР, повышается с увеличением количества вводимой бактериальной целлюлозы. Так, например, для бумаги, изготовленной из сульфатной целлюлозы со степенью помола 35 и 55 °ШР, этот показатель при введении 5% бактериальной целлюлозы увеличивался в 1,7 и 1,3 раза соответственно.

Введение бактериальной целлюлозы в композицию бумаги из беленой сульфатной хвойной целлюлозы способствует снижению поверхностной и капиллярной впитываемости и тем в большей мере, чем больше вводится бактериальной целлюлозы. При содержании в композиции бумаги 6% бактериальной целлюлозы независимо от степени помола суль-

фатной хвойной целлюлозы капиллярная впитываемость понижалась в 1,6–1,7 раза, а поверхностная впитываемость примерно в 3 раза.

Одновременно уменьшалась воздухопроницаемость бумаги, при чем тем в большей степени, чем выше степень помола сульфатной целлюлозы. При изготовлении бумаги из целлюлозы со степенью помола 55 °ШР и введении в композицию 6% бактериальной целлюлозы воздухопроницаемость бумаги уменьшилась в 7 раз. Это свидетельствует о том, что бактериальная целлюлоза, введенная в композицию бумаги из беленой сульфатной хвойной целлюлозы, образует сомкнутый лист, заполняя межволоконные пространства и снижая тем самым пористость бумаги.

Еще одним показателем механической прочности является показатель когезионной способности по расслаиванию, характеризующий прочность связи между волокнами в Z-направлении, то есть в направлении перпендикулярном плоскости бумажного листа. Когезионная способность по расслаиванию по мере увеличения степени помола беленой сульфатной хвойной целлюлозы возрастает. С введением бактериальной целлюлозы в композицию бумаги существенно увеличивается (в 1,2–1,3 раза) когезионная способность по расслаиванию относительно бумаги, изготовленной полностью из беленой сульфатной хвойной целлюлозы, достигая максимума при содержании около 3%. При дальнейшем увеличении содержания бактериальной целлюлозы до 5% когезионная способность по расслаиванию практически не изменяется.

Таким образом, можно заключить, что бактериальная целлюлоза может стать новым ценным сырьем для производства наукоемких специальных видов бумаги.

ВЛИЯНИЕ СМЕСИ ВОЛОКОН СУЛЬФАТНОЙ ХВОЙНОЙ ЦВВ С РАЗЛИЧНЫМ ЧИСЛОМ КАППА (75 И 100 ЕД.) НА СВОЙСТВА ПОЛУФАБРИКАТА

М.А. Холмова, А.В. Гурьев, В.И. Комаров

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

Сульфатная целлюлоза высокого выхода, используемая в композиции тарного картона, представляет собой смесь двух видов волокон, которые обусловливают ее физико-механическое свойства. Во-первых, это свободно отделяемое волокно (СОВ), которое образуется в основном в результате гидродинамического воздействия на полученную после варки массу при ее выдувке. Во-вторых – это принудительно разделяемое волокно (ПРВ), получаемое при дополнительном внешнем механическом воздействии в ходе горячего размола. В настоящее время отсутствует теория, позволяющая установить количественную связь между физико-механическими свойствами отдельных целлюлозных волокнистых полуфабрикатов и механическим поведением материала, приготовленного из их смеси [1–3].

Ранее нами было проведено исследование свойств волокон СОВ и ПРВ, полученных в производственных условиях, а также смесей с различным относительным содержанием волокон ПРВ в композиции полуфабриката применяемого для производства тарного картона. Однако полной оценки свойств получить не удалось, так как не было исследовано влияние степени помола (волокна СОВ и ПРВ размалывались до 20±2 °ШР) [4].

Для исследования влияния степени помола волокон СОВ и ПРВ сульфатной хвойной целлюлозы высокого выхода и относительного содержания ПРВ в композиции полуфабриката, используемого для производства тарного картона, в лабораторных условиях был проведен эксперимент с использованием методов математического планирования. В качестве модели был принят униформ-рототабельный композиционный план второго порядка [5, 6]. Уровни варьирования факторов эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1. Уровни варьирования факторов эксперимента

Факторы	$СП_{СОВ}$, ºШР	$СП_{ПРВ}$, ºШР	Относительное содержание ПРВ, %
Обозначение фактора	X_1	X_2	X_3
Основной уровень (0)	24	24	50
Шаг варьирования	11	11	29,7
Верхний уровень (+1)	30	30	79,7
Нижний уровень (–1)	18	18	20,3
Звездное плечо(α=2,0)	22	22	59,4
Максимум (+α)	34	34	100
Минимум (–α)	14	14	0

Для получения волокон сульфатной хвойной ЦВВ были проведены лабораторные варки при температуре 162 ºС, концентрации активной щелочи 45 г/л (в ед. Na_2O) и гидромодуле 4. В результате промывки целлюлозной массы на сцежах было получено СОВ. Оставшаяся в сцеже неразволокненная масса разделялась на волокна в центробежном размалывающем аппарате (ЦРА) при концентрации 6% и температуре 80 ºС в течении 15 мин. При ее промывке получено ПРВ. Число Каппа СОВ и ПРВ составило соответственно: 75 и 100 ед.

В качестве выходных параметров приняты и определены бумагообразующие свойства (средневзвешенная длина волокна (l_W), относительное содержание волокон мелкой фракции (МКФ – массовая доля волокон длиной меньше 1,2 мм), межволоконные силы связи по методу Иванова ($F_{св}$) и плотность структуры (ρ)) и физико-механические характеристики прочности и жесткости полуфабриката, в композиции которого содержится от 0 до 100 % ПРВ (табл. 2). Прочность образцов оценивали с помощью сопротивления продавливанию (П), разрывной длины (L) и разрушающего усилия при сжатии кольца (RCT).

В качестве характеристик жесткости образцов были использованы сопротивление сжатию короткого участка образца (SCT), жесткость при растяжении (S_t) и изгибе (S_b). Исследование свойств ЦВВ с различным относительным содержанием ПРВ проводили на лабораторных образцах массой 1 $м^2$ 150 г.

Таблица 2. Бумагообразующие и физико-механические свойства лабораторных образцов сульфатной хвойной ЦВВ

№	Факторы варьирования			Физико-механические характеристики						Бумагообразующие свойства			
				прочность			жесткость						
	$СП_{СОВ}$, ^{0}ШР	$СП_{ПРВ}$, ^{0}ШР	ПРВ, %	П, кПа	L, м	RCT, Н	SCT, Н	S_b, Нм	S_t, Н/м	ρ, г/см^3	l_W, мм	МКФ, %	$F_{СВ}$, МПа
1	30	30	79,7	970	8280	345	5,73	3,12	1080	0,772	2,13	14,6	1,79
2	18	30	79,7	1040	8294	392	5,78	3,08	1060	0,766	2,27	9,82	1,89
3	30	18	79,7	932	8100	361	5,54	3,76	1090	0,733	2,36	6,72	1,73
4	18	18	79,7	942	9260	359	5,32	3,95	1070	0,734	2,32	8,25	1,68
5	30	30	20,3	928	8650	465	5,79	2,88	1090	0,759	2,33	7,93	1,81
6	18	30	20,3	979	10100	351	5,94	3,44	1090	0,767	1,98	15,5	1,39
7	30	18	20,3	979	10000	363	5,80	3,42	1110	0,771	2,60	6,74	1,76
8	18	18	20,3	922	9420	349	5,42	3,31	1120	0,704	2,48	7,83	1,66
9	34	24	50	1010	8440	360	5,91	3,01	1110	0,768	2,70	3,70	1,88
10	14	24	50	803	7570	331	4,97	4,11	970	0,643	2,74	3,30	1,24
11	24	34	50	1030	8260	384	5,88	3,59	1110	0,746	2,33	8,29	2,10
12	24	14	50	820	8080	376	4,92	3,67	1040	0,680	2,58	3,87	1,22
13	24	24	100	966	8030	364	5,67	3,37	1010	0,758	2,31	7,31	1,56
14	24	24	0	702	10000	371	5,45	3,50	1040	0,760	2,35	11,2	1,95
15	24	24	50	907	7800	367	5,87	3,51	1150	0,749	2,14	12,6	1,83
16	24	24	50	1040	9430	352	5,74	3,20	1110	0,763	2,58	5,59	2,02
17	24	24	50	937	8820	372	5,42	3,26	1060	0,746	2,64	4,76	1,63
18	24	24	50	970	9290	380	5,74	3,22	1140	0,808	2,40	10,5	1,69
19	24	24	50	977	8830	358	5,77	3,33	1120	0,773	2,35	9,35	1,73
20	24	24	50	972	9340	363	5,81	3,73	1150	0,777	2,35	10,7	1,65

Таблица 3. Коэффициенты уравнения регрессии для бумагообразующих и физико-механические свойства отливок сульфатной хвойной ЦВВ

	Физико-механические свойства						Бумагообразующие свойства			
	прочность			жесткость						
	П, кПа	RCT, Н	L, м	SCT, Н	S_t, Н/м	S_b, Нм	ρ, г/см^3	l_W, мм	МКФ, %	F_{CB}, МПа
b_0	963	364	8888	5,71	1119	3,38	0,767	2,42	8,79	1,76
b_1	20,1	6,279	–43,3	0,145	19,4	–0,179	0,02	0,023	–0,351	0,114
b_2	36,3	6,48	–84,2	0,203	3,49	–0,15	0,017	–0,107	1,88	0,113
b_3	38,1	–2,69	–551	–0,015	–8,05	0,047	0	–0,029	–0,381	–0,013
b_{12}	–	12,13	–	–	–	–	–	–	–	–
b_{13}	–	–27,4	–	–	–	–	–	–	–	–
b_{23}	–	–16,6	–	–	–	–	–	–	–	–
b_{11}	–4,7	–3,8	–184	–0,054	–19,8	0,028	–0,016	0,069	–1,16	–0,058
b_{22}	1,84	8,4	–125	–0,068	–7,39	0,053	–0,014	–0,026	–0,25	–0,021
b_{33}	–30,3	3,98	173	–0,011	–19,8	–0,016	0,002	–0,07	0,872	0,013
$K_{мн.\ корр.}$	0,665	0,904	0,706	0,775	0,718	0,668	0,643	0,803	0,468	0,676
$F_{табл}$	4,74	5,05	4,74	4,74	4,74	4,74	4,74	4,74	4,74	4,74
$F_{расч.}$	4,09	4,46	1,29	2,73	1,51	2,42	2,81	1,74	0,91	0,92

Для математической обработки результатов проведенного эксперимента был использован комплекс программ для ЭВМ, включающий в себя: расчеты величин коэффициентов уравнений регрессии и оценку значимости коэффициентов по критерию Стьюдента; проверку адекватности полученной модели по критерию Фишера ($F_{расч}$) для 5% уровня значимости (при этом в полученную модель последовательно включали незначимые, но близкие к пределу значимости коэффициенты с максимальной абсолютной величиной, оставляя их, если расчетное значение критерия Фишера уменьшалось); расчет значений факторов, при которых обеспечивается максимальные значения аппроксимирующего полинома в области варьирования факторов; расчет данных для построения поверхностей отклика при попарном изменении двух факторов и фиксировании остальных на задаваемом уровне; расчет по уравнениям регрессии величин всех выходных параметров при задаваемых значениях факторов. Математическая модель, используемая на основе результатов, полученных при реализации униформ-ротатабельного композиционного плана второго порядка для трех факторов имеет вид:

$$Y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{33} \cdot x_3^2$$

Характер влияния степени помола СОВ и ПРВ и относительное содержание ПРВ на прочность, жесткость и бумагообразующие свойства целлюлозы оценивали, используя полученные уравнения регрессии в кодированной форме в качестве модели.

Анализируя величины коэффициентов уравнения регрессии (табл. 3) можно отметить, что увеличение степени помола СОВ и ПРВ приводит к росту прочности (за исключением разрывной длины), улучшается разработка поверхности, как следствие увеличиваются силы связи между волокнами (коэффициенты при x_1 и x_2 положительны) и снижению жесткости. Отрицательные значения в большинстве случаев значимых коэффициентов при x_3 свидетельствуют о снижении прочности (за исключением сопротивления продавливанию), жесткости и бумагообразующих свойств с ростом относительного содержания ПРВ в композиции полуфабриката. Смена знака коэффициентов при квадратичных эффектах при x_1, x_2 и x_3 свидетельствует о том, что на поверхности отклика имеется максимум или минимум этих характеристик. Отсутствие значимых коэффициентов парных взаимодействий (за ис-

ключением разрушающего усилия при сжатии кольца) свидетельствует о том, что существенного совместного влияния варьируемых факторов на свойства полуфабриката не было обнаружено.

Увеличение варьируемых параметров не приводит к однозначной оценке свойств полуфабриката. Причиной этого является различная физическая природа прочностных характеристик с одной стороны, и жесткостных, с другой. Поэтому для получения максимальной прочности, жесткости или упругости (в зависимости от требований к полуфабрикатам) необходимо использовать фракционирование целлюлозной массы и применять различные режимы обработки волокон сульфатной хвойной ЦВВ (табл. 4).

Таблица 4. Параметры необходимые для достижения максимальных в данных условиях прочности, жесткости и бумагообразующих свойств

Характеристики	Параметры		
	СПСОВ, ºШР	СППРВ, ºШР	Относительное содержание ПРВ, %
П, кПа	26–34	28–34	60–80
SCT, Н	28–34	28–34	*
Sb, Нм	14–18	14–18	Не менее 40
FCB, МПа	26–34	30–34	Не более 20

* – не оказывает существенного влияния.

Литература

1. Комаров В.И. Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов. Архангельск, 2002. 440 с.
2. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М., 1980. 304 с.
3. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М., 1978. 544 с.
4. Холмова М.А., Комаров В.И., Гурьев А.В. Влияние соотношения свободно отделяемого и принудительно разделяемоговолокон при развол окнении после варки сульфатной хвойной ЦВВ на свойства полуфабриката // Изв. вузов. Лесн. журн. 2007. № 3 (в печати)
5. Пен Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics. Красноярск, 2003. 246 с.
6. Богданович Н.И. Расчеты в планировании эксперимента. Учебное пособие. Л., 1978. 80 с.

ПОДГОТОВКА ВОЛОКНИСТОГО ПОЛУФАБРИКАТА ИЗ МАКУЛАТУРНОЙ МАССЫ НА УСТАНОВКЕ КОМБИНИРОВАННОГО РАЗМОЛА

А.Г. Шведов, В.В. Конюхова, Ю.Д. Алашкевич

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

Введение

На сегодняшний день момент при все более возрастающем объеме производства целлюлозно-бумажной продукции и как следствие растущем дефиците древесины хвойных пород возрастает значение других видов волокнистого сырья и в первую очередь лиственных пород и низкосортной древесины, отходов лесопиления и деревообработки, а также вторичного волокна – макулатуры [3].

В настоящее время в промышленности для роспуска волокон макулатуры используются гидроразбиватели. Для окончательного разделения комочков и пучков волокон макулатуры применяются дисковые и конические мельницы, использующие ножевое воздействие на вторичное сырье, волокна подвергаются рубке, что приводит к снижению прочностных показателей готовой бумаги и снижению доли процента добавления вторичного сырья в композицию вырабатываемой бумаги [1].

Безножевые же машины обеспечивают более мягкий, щадящий режим обработки, что особенно важно для вторичных волокон. Наиболее эффективного улучшения качественных показателей процесса размола, на наш взгляд, можно добиться с использованием установки комбинированного размола [4]. В такого рода аппаратах получается масса с более разработанными волокнами и обеспечивается глубокая степень фибрилляции практически без значительного укорочения, что особенно важно для волокон, которые уже однажды претерпевали стадию ножевого размола.

В лаборатории кафедры «Машины и аппараты промышленных технологий» СибГТУ разрабатываются технологии переработки оборотного брака (Енисейского ЦБК), позволяющие повысить долю использования макулатуры при производстве основных видов бумаг.

Экспериментальная часть

Основной задачей данной работы является исследование влияния гидродинамического размола на изменение качественных показателей оборотного брака, а также выявление наиболее эффективного режима его разработки в установке комбинированного размола.

Для проведения сравнительного анализа на рисунке 1 и 2 представлены результаты исследований размола оборотного брака с концентрацией 2% в гидроразбивателе и установке комбинированного размола.

Из графиков представленных на рисунках 1 и 2 видно, что качественные зависимости имеют одинаковый характер изменения, однако количественный зависимости существенно отличаются. Так, например, продолжительность разработки оборотного брака в гидроразбивателе значительно выше, чем при разработке массы в комбинированной установке. Это объясняется тем, что интенсивность обработки волокнистой суспензии в комбинированной установке выше за счет удара струи суспензии о преграду, где происходит безножевое воздействие на волокна, далее суспензия подвергается дополнительной обработке между дисками ножевой гарнитуры.

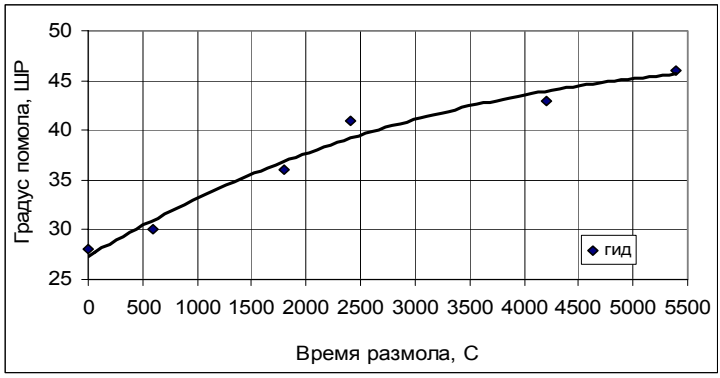


Рис. 1. Зависимость градуса помола от времени размола (гидроразбиватель).
♦ – размол оборотного брака в гидроразбивателе, концентрация 2%

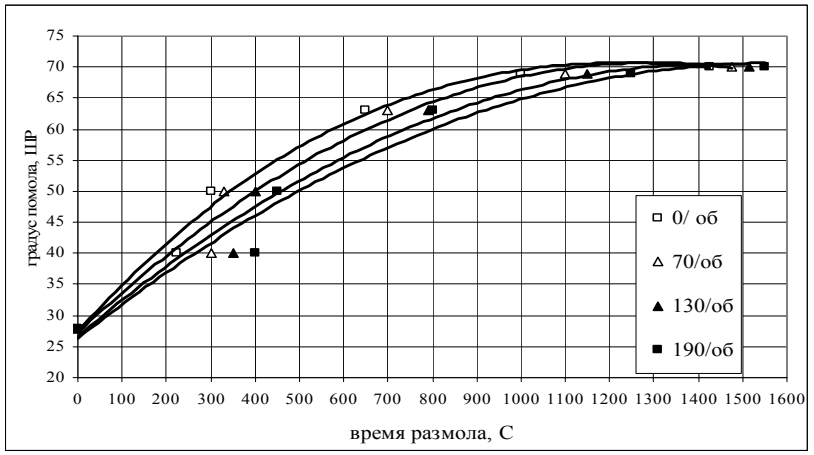


Рис. 2. Зависимость градуса помола от времени размола (Установка комбинированного размола). □ – размол оборотного брака в комбинированной установке с частотой вращения ротора 0 об/мин, концентрация 2%; Δ – размол оборотного брака в комбинированной установке с частотой вращения ротора 70 об/мин, концентрация 2%; ▲ – размол оборотного брака в комбинированной установке с частотой вращения ротора 130 об/мин, концентрация 2%; ■ – размол оборотного брака в комбинированной установке с частотой вращения ротора 190 об/мин, концентрация 2%

Продолжительность размола массы в комбинированной установке с различными частотами вращения ротора значительно отличаются друг от друга. Например, при градусе помола 50 °ШР при размоле оборотного брака в комбинированной установке с частотой вращения ротора n=0 об/мин продолжительность составляет 300 с, при частоте вращения ротора n=130 об/мин продолжительность составляет 400 с, при частоте вращения ротора n=190 об/мин продолжительность составляет 450 с.

Следовательно, для разработки оборотного брака следует применять комбинированную установку.

На основании экспериментальных данных построен график зависимости числа двойных перегибов от прироста градуса помола (рис. 3).

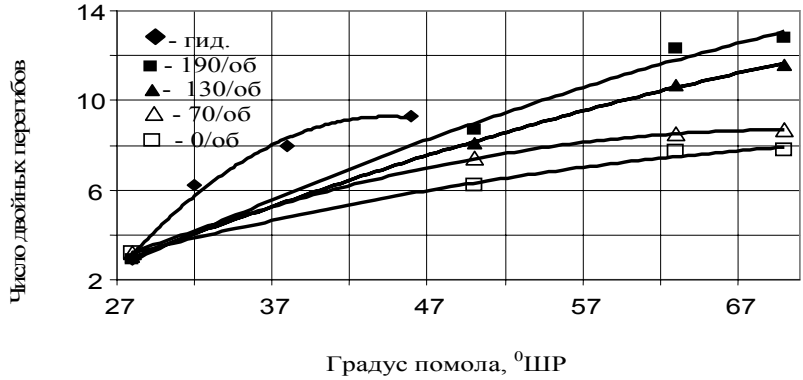


Рис. 3. Зависимость числа двойных пергибов от прироста градуса помола. ♦ – роспуск оборотного брака в гидроразбивателе, концентрация 2%; ■ – размол в безножевой установке оборотного брака, 190 об/мин, концентрация 2%; ▲ – размол в безножевой установке оборотного брака, 130 об/мин, концентрация 2%; Δ – размол в безножевой установке оборотного брака, 70 об/мин, концентрация 2%; □ – размол в безножевой установке оборотного брака, 0 об/мин, концентрация 2%

Из графика (рис. 3) видно, что качественные зависимости числа двойных перегибов при обороте вала узла гидродинамического размола 0, 70, 130, 190 об/мин имеют одинаковый характер. Количественные зависимости сопротивления бумаги излому при размоле и роспуске оборотного брака отличаются друг от друга. Так при размоле в безножевой установке при градусе помола 40 °ШР с оборотом вала 0 об/мин число двойных перегибов составляет 5, при 190 об/мин равно 7, а при роспуске волокнистой суспензии в гидроразбивателе – 9, и далее идет тенденция к снижению этого показателя. Следовательно с увеличением градуса помола в гидроразбивателе идет наибольшее укорочение волокон, что приводит к снижению показателя числа двойных перегибов значительно раньше, чем в комбинированной установке.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие **выводы**:

1. На интенсивность размола волокнистого полуфабриката значительное влияние оказывает способ обработки, а также режимы работы оборудования.

2. Физико-механические характеристики бумажных отливок, в частности, число двойных перегибов имеет лучшие показатели при размо-

ле оборотного брака в установке комбинированного размола при вращение вала 0 об/мин, чем при вращении вала 190 об/мин, следовательно механическая прочность при размоле волокнистой суспензии в безножевой установке имеет лучшие показатели, чем в гидроразбивателе.

3. Доказана целесообразность использования установки комбинированного размола для разработки вторичных волокон.

Литература

1. Смоляницкий Б.З. Переработка макулатуры. М., 1980. 176 с.
2. Агеев М.А. Флотационное облагораживание газетной и писчее-печатной макулатуры: дис. … канд. техн. наук. Екатеренбург, 1999. 271 с.
3. Анализ мировых тенденций в использовании макулатуры для производства газетной и др. видов печатной и писчей бумаги. М., 1991. Вып. 1. 28 с.
4. Гидродинамические явления при безножевой обработке волокнистых материалов: монография / Ю.Д. Алашкевич, Н.С. Решетова, А.И. Невзоров, А.П. Барановский; под. ред. Ю.Д. Адашкевича. Красноярск, 2004. 80 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ПРОКЛЕЙКИ БУМАГИ ИЗ ВТОРИЧНОГО ВОЛОКНА КЛЕЯМИ НА ОСНОВЕ АЛКИЛДИМЕРКЕТЕНОВ

И.Н. Ковернинский[1], Д.А. Дулькин[2], О.И. Блинушова[2]

[1]ОАО по производству и переработке бумаги «Караваево», п. Караваево, Ногинский р-н, Московская обл., 142438 (Россия) E-mail: inform@karavaevo.ru

[2]ООО «Сухонский ЦБК», ул. Советская, 129, Сокол, Вологодская обл., 162135 (Россия) E-mail: com-paper@yandex.ru

Для придания ограниченной впитываемости по отношению к воде большинство видов бумаги и картона проклеиваются. Эта технологическая операция исторически всегда оказывала большое влияние на об-

щий технологический процесс и до настоящего времени остается одним из главных факторов качества бумаги и картона [1–4].

В качестве проклеивающих средств используются ряд основных химикатов, динамика потребности которых представлена в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, проклейка синтетическими химикатами (АКД и ASA), проводимая в нейтральной и слабощелочной среде (нейтральная проклейка – pH бумажной массы 6,8–8,5), доминирует (50%) и отличается положительной динамикой, включая производство бумаги и картона из макулатуры. К достоинствам нейтральной проклейки относятся: возможность использования мела ($CaCO_3$) в качестве наполнителя; повышение прочности бумаги; снижение расходов клея и коагулянта (квасцов, сульфата алюминия); повышение долговечности бумаги; снижение коррозии оборудования; улучшение экономических и экологических показателей производства.

Нейтральная проклейка АКД и ASA имеет также существенные недостатки. Для обоих химикатов характерна склонность к существенному гидролитическому распаду активного вещества в водной среде, причем ASA – в очень сильной степени. Кроме того, проклейка с помощью АКД имеет отрицательное свойство обнаруживать результат через достаточно существенной промежуток времени, т.е. имеет период созревания. Исследованию этого важного вопроса посвящена данная работа.

Таблица 1. Химикаты для проклейки и динамика потребности в них

Вид проклейки и химикаты	Доля в мировом рынке, %	Динамика развития	Примечания
Поверхностная проклейка	12	рост	
Проклейка в массе	88		
Канифоль и ее модификации	38	снижение	Проклейка в кислой или псевдонейтральной среде
АКД	42	стабильно	Нейтральная проклейка синтетическими проклеивающими материалами - димерами алкилкетенов (АКД)
ASA	8	рост	Нейтральная проклейка синтети-ческими проклеивающими материалами - ангидрид алкенил янтарной кислоты (ASA).

Исследование проводилось на бумаге для гофрирования марки «ГОТЭК», массой 125 г/м^2. Велась сравнительная характеристика процесса созревания АКД марки «Райсофоб» (БДМ №1) и АКД марки «Аквапел J215»(БДМ№2). Отслеживался процесс созревания клея в выработанной бумаге на складе и в цехе по производству бумаги: 2 рулона бумаги – первый с БДМ№1, а второй – с БДМ№2 хранились на складе готовой продукции; 2 рулона – первый с БДМ№1, а второй с БДМ№2 хранились в цехе по производству бумаги. Результат созревания (проклейки) определялся по показателю впитываемости бумажного полотна. Расход АКД, марки «Райсофоб», на БДМ №1 составил 3,1 кг/т, расход АКД, марки «Аквапел J215»), на БДМ №2 – 3,4 кг/т.

Параметры технологического режима изготовления бумаги даны в таблице 2.

Температурные графики сушки бумаги на БДМ №1 и БДМ №2, даны на рисунках 1–2.

Показатели бумаги после наката и созревания представлены в таблице 3.

Таблица 2. Параметры технологического режима

Показатель	БДМ №1	БДМ №2
Давление на спрыски, кгс/см^2:		
сетка формующая	23	23
1 пресс	15	10
2 пресс	15	15
Разряжение, кгс/см^2 :		
отсасывающие ящики	0,1	0,2
камера гауч-вала	0,4	0,5
камера 1 пресса	0,46	0,5
сукномойки 1 пресс ½	0,15/0	0,1
сукномойки 2 пресс ½	0,9/0,5	0,1
Давление прижима валов:		
1 пресс лицо	1,4	3,4
1пресс привод	4,5	3,4
2 пресс лицо	1,7	4,1
2 пресс привод	4,6	4,1

Таблица 3. Показатели бумаги после наката

Показатель	БДМ№1	БДМ№2
Впитываемость бумаги до созревания в печи, г	225	230
Впитываемость бумаги после созревания (выдерживание в печи, при 105 °С в течение 10 мин), г	78	78

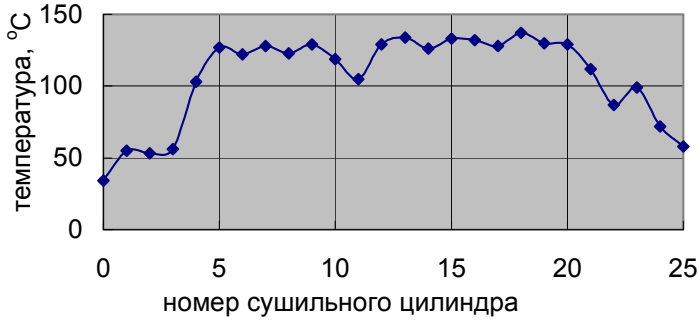


Рис. 1. Режим сушки бумаги БДМ 1



Рис. 2. Режим сушки бумаги БДМ №2

Таблица 4. Физико-механические показатели бумаги

Показатель	БДМ №1	БДМ №2
Разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении, Н	117	117
Удельное сопротивление разрыву в машинном направлении, кН/м^2	7,7	7,6
Удельное сопротивление продавливанию, кПа	337	378
Поверхностная впитываемость воды, г	78	78
Влажность, %	6,4	7,0
Влажность, %	6,4	7,0

В результате работы можно сделать следующие выводы:

1. Созревание АКД в помещении бумажного цеха наступило после 11 дней хранения. Впитываемость бумаги, полученной на БДМ№1 («Райсофоб») составила 85 г, на БДМ №2 («Аквапел») 79 г. При дальнейшем хранении бумаги в БЦ впитываемость бумажного полотна стала увеличиваться, предположительно, в результате гидролиза АКД в бумажном полотне, из-за увеличения влажности бумаги.

2. Минимальное значение впитываемости бумаги на складе было достигнуто на 13 день хранения и составило 120 г с БДМ №1 и 110 г с БДМ №2. При дальнейшем хранении на складе впитываемость бумаги стала расти.

3. Созревание бумаги, проклеенной исследованными АКД, происходит через примерно равные промежутки времени – на 11 день хранения в помещении бумажного цеха и на 13 день на складе.

4. Созревание в печи при температуре 105 °С в течение десяти минут эквивалентно выдерживанию бумаги на складе или в цехе в течении 11–13 дней. Это говорит о том, что температурный режим сушки бумаги оказывает определяющее действие на результат проклейки, чем выше температура и продолжительность сушки, тем интенсивнее созревание проклейки.

5. Учитывая данные исследований, следует продолжить исследования направленные на интенсификацию созревания проклейки АКД, что может сделать приоритетным именно этот вид проклейки.

Литература

1. Крылатов Ю.А., Ковернинский И.Н. Проклейка бумаги. М., 1987. 288 с.
2. Осипов П.В., Пфоль З. Современная инновационная программа концерна «BASF» в бумажном производстве**:** синергизм процессов и партнерство // PAP-FOR RUSSIA 2002. Седьмая международная научно-техническая конференция. – Информационные сообщения. – 18–19 ноября 2002 г. СПб. С. 112–121.
3. Смолин А.С. Современные тенденции химизации бумаги, картона, гофротары // Международная научно-практическая конференция Новое в химии бумажно-картонного произ-водства и полиграфии: Тезисы докладов. – 16–18 мая 2006. СПб., С. 6–11.
4. Осипов П.В. Повышение продуктивности машин оптимизацией процесса проклейки в массе клеями на основе АКД // Целлюлоза. бумага, картон. 2002. №9–10. С. 22–26.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОБРАБОТКИ МАКУЛАТУРНОЙ МАССЫ В УСТАНОВКЕ «СТРУЯ – ПРЕГРАДА»

В.В. Конюхова, А.Г. Шведов, Ю.Д. Алашкевич

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

Введение

Одним из перспективных экологически и привлекательных экономически путей наращивания производства бумаги является использование в ее композициях вторичных волокон (макулатура). Применение целлюлозосодержащих отходов позволяет уменьшить расходы древесины, первичных волокнистых полуфабрикатов и снизить себестоимость бумаги [1–4].

Резкое увеличение использования макулатуры в композиции большинства видов бумаги открыли для бумажной промышленности широкий источник новых сырьевых материалов. Но для этого требуется дополнительно большая исследовательская работа в области технологии, классификации и стандартизации, прежде чем доля макулатуры будет сравнима с уровнем потребления первичных волокнистых полуфабрикатов.

Экспериментальная часть

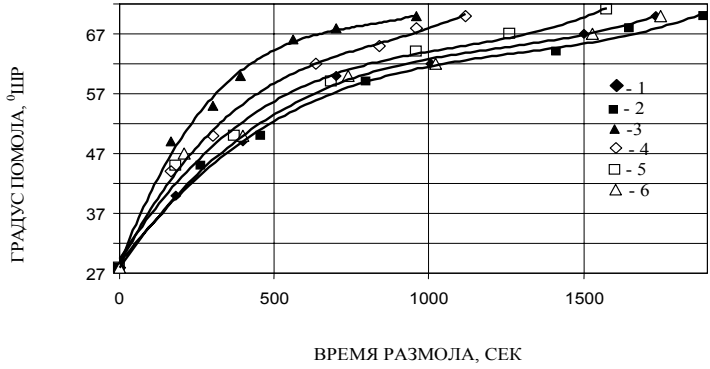
В лаборатории «Оборудования для размола волокнистых материалов» кафедры «Машины и аппараты промышленных технологий» Сибирского государственного технологического университета разрабатываются технологии переработки оборотного брака, позволяющие повысить долю использования макулатуры при производстве различных видов бумаг.

Основная задача проводимой нами работы является исследование влияния безножевого способа размола на процесс разработки макулатуры, изменение бумагообразующих и физико-механических свойств показателей, а так же выявление наиболее эффективного режима ее разработки в установке типа «струя – преграда».

Проводился размол оборотного брака концентрацией 2% в безножевой установке типа «струя – преграда» с использованием неподвижных преград различной формы.

На основании полученных экспериментальных данных построен график зависимости градуса помола от продолжительности обработки оборотного брака в установке типа «струя – преграда».

Из графика, представленного на рисунке 1, видно, что при размоле оборотного брака в установке «струя – преграда» при использовании неподвижных преград различной формы на процесс обработки волокнистой массы меньшее количество времени затрачивается при размоле с использованием лопатки с глухим отверстием, дольше всего процесс размола идет при использовании наклонной несимметричной преграды. Например, при размоле оборотного брака концентрацией 2% до градуса помола 70 °ШР на процесс размола затрачивается 960 сек., при размоле с использованием наклонной несимметричной преграды при прочих равных условиях на процесс обработки затрачивается 1890 сек.



◆ - размол оборотного брака в установке «струя – преграда» с использованием наклонной симметричной преграды, концентрация 2%;

■ - размол оборотного брака в установке «струя – преграда» с использованием наклонной несимметричной преграды, концентрация 2%;

▲ - размол оборотного брака в установке «струя – преграда» с использованием преграды с глухим отверстием, концентрация 2%;

◇ - размол оборотного брака в установке «струя – преграда» с использованием плоской преграды, концентрация 2%;

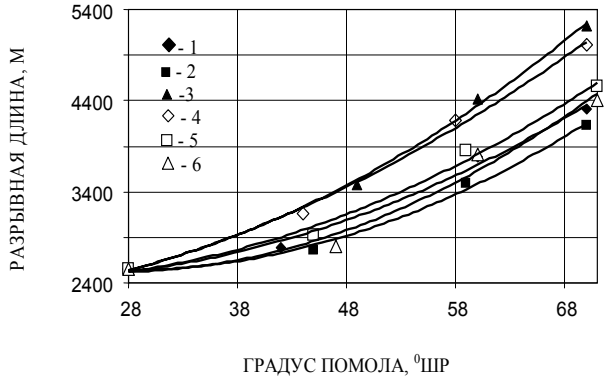
□ - размол оборотного брака в установке «струя – преграда» с использованием преграды со сквозным отверстием, концентрация 2%;

△ - размол оборотного брака в установке «струя – преграда» с использованием омегообразной преграды, концентрация 2%;

Рис. 1. Зависимость градуса помола от продолжительности обработки оборотного брака в установке «струя–преграда»

На рисунке 2 представлен график зависимости разрывной длины от градуса помола.

Из графика (рис. 2) видно, что качественные зависимости изменения разрывной длины от градуса помола в процессе разработке оборотного брака имеют классический вид и не отличаются при использовании преград различной форм. А количественные зависимости отличаются друг от друга, при использовании неподвижных преград различных форм. Из графика видно, что при размоле оборотного брака в установке «струя – преграда» значение показателя разрывной длины выше при использовании преграды с глухим отверстием и плоской преграды, чем при размоле волокнистой массы с использованием преград других форм.



◆ - размол оборотного брака в установке «струя – преграда» с использованием наклонной симметричной преграды, концентрация 2%;

■ - размол оборотного брака в установке «струя – преграда» с использованием наклонной несимметричной преграды, концентрация 2%;

▲ - размол оборотного брака в установке «струя – преграда» с использованием преграды с глухим отверстием, концентрация 2%;

◇ - размол оборотного брака в установке «струя – преграда» с использованием плоской преграды, концентрация 2%;

□ - размол оборотного брака в установке «струя – преграда» с использованием преграды со сквозным отверстием, концентрация 2%;

△ - размол оборотного брака в установке «струя – преграда» с использованием омегообразной преграды, концентрация 2%;

Рис. 2. Зависимость разрывной длины от градуса помола

Вывод

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующее заключение:

1. На процесс размола в установке типа «струя – преграда» значительное влияние оказывает форма преграды.

2. При использовании неподвижной преграды с глухим отверстием и плоской преграды значительно снижается время, затрачиваемое на процесс обработки, что приводит к снижению энергозатрат установки безножевого размола.

3. Наиболее высокие качественные показатели получаются при размоле оборотного брака в установке «струя – преграда» при использовании преграды с глухим отверстием и плоской преграды.

Литература

1. Смоляницкий Б.З. Переработка макулатуры. М., 1980.440 с.
2. Дулькин Д.А., Южанинова Л.А., Миронова В.Г., Спиридов В.А. // Лесной журнал. 2005. №1–2. С. 104–123.
3. Дулькин Д.А., Коверницкий И.Н. // Журнал целлюлоза, бумага, картон. 2000. №7–8. С. 32–34.
4. Агеев М.А. Дисс…. канд. техн. наук. Екатеренбург, 1999. 184 с.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В НОЖЕВЫХ РАЗМАЛЫВАЮЩИХ МАШИНАХ

Ю.Д. Алашкевич

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

Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия)

Процесс предварительной обработки волокнистых суспензий в отраслях промышленности, связанных с глубокой химической переработкой биомассы дерева оборонной промышленностью, производством

химических волокон и другими отраслями химического производства, представляет крупную технико-экономическую проблему.

В технологическом цикле получения бумаги и производстве древесноволокнистых плит операция размола является одной из важнейших. Рост производства и улучшение качества большинства видов бумаги, в основном, определяется производительностью и видом используемого размольного оборудования.

В подавляющем большинстве случаев для этой цели используются, в основном, ножевые размольные машины непрерывного действия (дисковые и конические мельницы различных конструкций).

Однако, несмотря на значительный прогресс в технике размола и совершенствовании оборудования, многие явления, происходящие в машинах, остаются недостаточно изученными. До настоящего времени нет единого мнения о механизме процесса размола в ножевых размалывающих машинах, не выявлены качественные и количественные показатели размола, а в связи с этим нет достаточно четкого обоснования конструктивных параметров машин. Объясняется это тем, что до настоящего времени исследователи, да и практики, в производственных условиях не уделяют должного внимания гидродинамическим явлениям, имеющим место при течении волокнистой суспензии в рабочих органах машин. При исследовании же механических воздействий ножевой гарнитуры на отдельные волокна и на их скопления (пучки), до настоящего времени нет стройной теории, подтвержденной практикой конструктивного построения отдельного ножа гарнитуры и заданного рисунка гарнитуры в целом на основе математического подхода, с учетом основных технологических факторов процесса размола и гидродинамики течения волокнистой суспензии по шероховатой поверхности.

На основании наших исследований впервые разработана методика теоретического обоснования построения единичных ножей прямолинейной формы и геометрия их распределения на рабочей поверхности гарнитуры, с учетом скоростных и силовых характеристик при воздействии рабочих поверхностей гарнитуры на размалываемое волокно.

Полученное выражение позволяет определить взаимосвязь между углами построения ножа α и β, осмысленно подойти к построению всех ножей на рабочей поверхности гарнитуры и найти аналитическую зависимость радиуса окружности, проходящей через точку скрещивания ножей

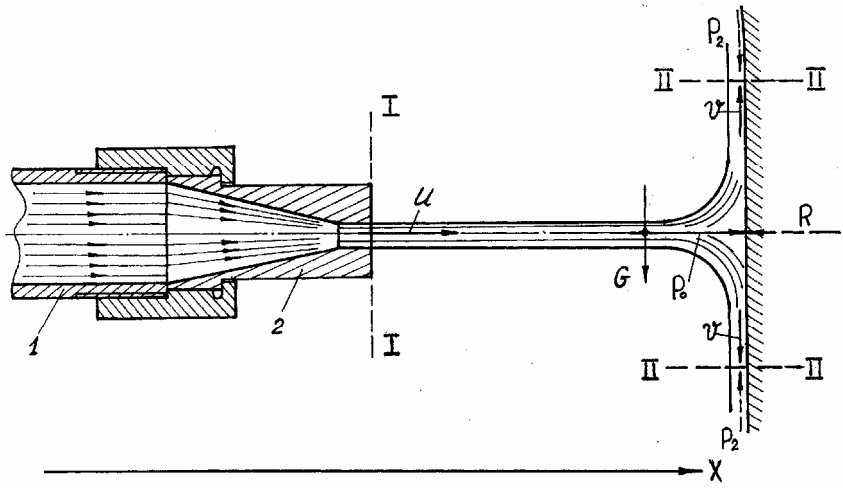
$$r_x = r \cdot \sqrt{\sin^2 \alpha_c + [\frac{\sin\beta \cdot \cos(\alpha_p - \frac{\beta}{2})}{\cos\frac{\beta}{2} \cdot \sin(\alpha_p - \alpha_c - \beta)} + \cos\alpha_c]^2} \qquad (1)$$

где r – радиус внутренней окружной кромки ограничивающей входной контур в рабочую кольцевую междисковую полость; R – радиус наружной окружной кромки ограничивающей выходной контур из рабочей кольцевой междисковой полости; α – угол наклона режущей кромки единичного ножа к радиусу r внутренней окружной кромки; β – угол наклона режущей кромки единичного ножа к радиусу R наружной окружной кромки.

Теоретический анализ скоростных и силовых характеристик при воздействии кромок ножей на волокно позволил впервые вывести: коэффициент скольжения и коэффициент использования рабочей зоны гарнитуры.

Несмотря на значительные позитивные сдвиги в технике размола и совершенствовании оборудования, многие явления этого процесса изучены недостаточно, особенно это касается безножевых способов размола. В результате, аппараты, основанные на безножевых способах размола, имеющие неоспоримые преимущества перед ножевыми по качеству помола, имеют значительно более высокие энергозатраты.

Для решения поставленной задачи требуется глубокое изучение механизма обработки волокнистых материалов в безножевых установках, что позволит активно влиять как на технологические показатели размола, так и на снижение удельных энергозатрат при размоле. В качестве объекта исследования принята установка, разработанная и изготовленная авторами. Имея приоритет, защищенный авторскими свидетельствами [1] и патентами, установка, основанная на безножевом способе размола, позволяет провести теоретические и экспериментальные исследования процесса размола с изучением основных физических и гидродинамических явлений, сопровождающих процесс обработки волокон в большинстве безножевых установок. Принципиальная схема истечения волокнистой суспензии, заложенная в основу установки, представлена на рисунке.



Расчетная схема определения силы удара горизонтальной струи о преграду

К таким физическим явлениям, сопровождающим процесс размола в безножевой установке можно отнести: удар волокнистой суспензии о твердую преграду; эффект касательных напряжений сдвига за счет градиентов скоростей потоков суспензии в рабочих органах машин; эффект кавитационного воздействия на волокно при волновом движении струи суспензии; эффект появления кумулятивных струй отраженных от преграды изначальной струи суспензии и др.

Авторами данной работы сделана попытка качественной и количественной оценки вышеуказанных силовых воздействий при течении волокнистой суспензии в рабочих органах установки и влияния этих воздействий на разработку волокна.

Стремясь увеличить производительность установки «струя-преграда», улучшить качественные показатели при разработке волокнистой суспензии с одновременным снижением удельных затрат электроэнергии, была создана и изготовлена установка, включающая в себя безножевой и ножевой способы размола, так называемая установка комбинированного размола волокна.

Данная установка не имеет аналогов ни у нас в стране, ни за рубежом [2, 3]. Особенностью установки является: струя суспензии, вытекающая из насадки с определенной скоростью и контактирующая с преградой, установленной на оптимальном расстоянии от насадки,

обеспечивает, с одной стороны, безножевой размол этой суспензии, а с другой стороны, за счет кинетической энергии удара струи, она заставляет вращаться преграду, изготовленную в виде турбины.

Турбина, получившая вращательное движение раскручивает подвижный диск ножевой гарнитуры насаженный на одном валу с турбиной и масса, получившая предварительную обработку безножевым способом, дополнительно подвергается ножевому размолу, попадая между гарнитурой вращающегося и неподвижного дисков с регулируемым зазором между ними; установка обеспечивает регулирование доли воздействия ножевого и безножевого способов размола в зависимости от вида вырабатываемой бумаги; это позволяет в данной установке легко обеспечить оптимизацию процесса размола волокнистой массы.

Таким образом, исследование основных закономерностей воздействия ножевой гарнитуры на волокно в процессе размола волокнистых полуфабрикатов в ножевых размалывающих машинах, а также изучение безножевого способа обработки волокнистых суспензий, позволило получить серьезные позитивные сдвиги в улучшении технологических параметров процесса размола, в совершенствовании конструкции машин и снижении энергозатрат на этот процесс.

Литература

1. А.с. 1694748 СССР. Гидродинамический способ размола волокнистых материалов / Ю.Д. Алашкевич, Н.А. Войнов, А.Г. Лахно, Е.К. Тихонович / БИ. 1992. №44.
2. Патент №2209264 РФ. Установка для измельчения волокнистого материала / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, В.М. Ширенин / 2003.
3. Патент №2196859. Установка для измельчения волокнистого материала / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, В.М. Ширенин, А.И. Невзоров / 2003.

ОБОСНОВАНИЕ ПОСТРОЕНИЯ РИСУНКА ГАРНИТУРЫ НОЖЕВЫХ РАЗМАЛЫВАЮЩИХ МАШИН

В.И. Ковалев, Ю.Д. Алашкевич, В.Г. Васютин

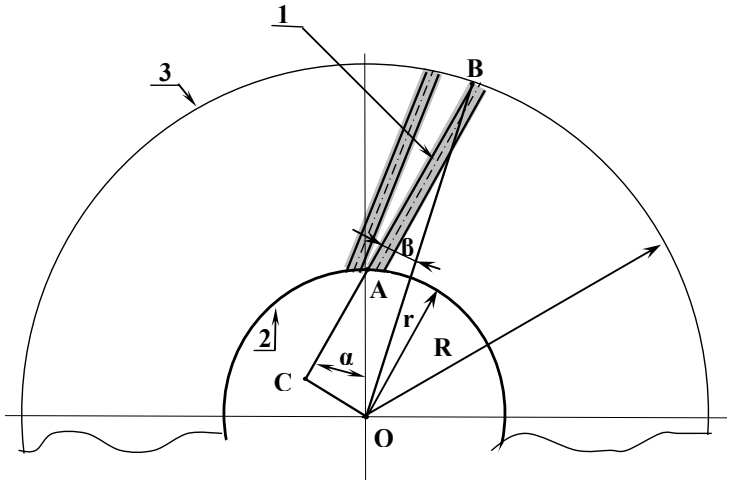
Сибирский государственный технологический университет,
пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: sibstu@sibstu.kts.ru

Вопросы, связанные с решением этой задачи, до настоящего времени остаются мало изученными, а проблема ее решения становится все более актуальной. В мировой практике разработано большое количество различных типов гарнитур, отличающихся конфигурацией рисунка рабочей поверхности.

Однако, несмотря на накопленный опыт, выбор рисунка, оптимального для данного вида размола, часто определяется эмпирическим путем [3]. При работе мельницы в режиме прокачивания, побудителем движения массы в межножевых канавках является центробежная сила, которая достигает на периферии диска максимальных значений, также как и скорость движения частиц [2]. По мнению П.А. Афанасьева, подвигающее действие активных боковых стенок межножевых канавок тем больше, чем больше угол наклона режущей кромки к радиусу [1]. Этому требованию соответствует ее прямолинейная форма, т. к., при такой форме, угол наклона к радиусу уменьшается от центра диска к его внешней окружности [1]. Цель настоящей работы – аналитическое обоснование характера изменения угла наклона режущей кромки единичного ножа к радиусу путем геометрического построения.

В качестве примера возьмем дисковую мельницу с равномерным распределением ножей на рабочей поверхности ее диска. На рисунке изображена фронтальная проекция кольцевой размалывающей поверхности диска статора и ротора с режущей кромкой AB единичного ножа прямолинейной формы. В рабочем положении, их скрещивающиеся режущие кромки всегда наклонены к радиусу *r* во взаимно противоположных направлениях под углами α, сумма которых равна углу $\alpha_{скр} = \alpha + \alpha = 2\alpha$. Для простоты изложения примем дополнительное условие, заключающееся в том, что, при данном исполнении, все ножи пересекаются с входной окружной кромкой, а точки пересечения рав-

номерно распределены на ее длине. Основными входными геометрическими характеристикам гарнитуры данного типа, не указанными на рисунке, являются: n − количество ножей, равномерно распределенных на рабочей кольцевой поверхности гарнитуры; p — ширина ножа, постоянная по всей его длине; s − ширина межножевых канавок, равномерно увеличивающаяся от входа в рабочую междисковую полость до выхода из нее, причем контур межножевых канавок приобретает форму наклонного кольцевого сектора.



Равномерное распределение прямолинейных ножей
1 – режущая кромка ножа; 2 – внутренняя окружная кромка; 3 – внешняя окружная кромка; r– радиус внутренней окружной кромки 2, ограничивающей входной контур в рабочую кольцевую междисковую полость; R – радиус внешней окружной кромки 3, ограничивающей выходной контур из рабочей кольцевой междисковой полости; α – угол наклона режущей кромки 1 единичного ножа к радиусу r внутренней окружной кромки 2; β – угол наклона режущей кромки 1 единичного ножа к радиусу R внешней окружной кромки 3

Продлим линию AB в направлении к центру O, из которого проведем к ней перпендикуляр OC. Как видно на рисунке, линия OC является общим катетом для прямоугольных треугольников AOC и BOC.

Из треугольника OC следует:

$$OC = r \cdot \sin\alpha . \quad (1)$$

Из треугольника BOC следует:

$$OC = R \cdot \sin\beta . \quad (2)$$

Сравнение зависимостей (1) и (2) позволяет сделать вывод, что входной угол α всегда больше внешнего угла β, т.к., при неизменной величине катета OC, всегда $R>r$.

Приравняв правые части выражений (1) и (2),

$$r \cdot \sin\alpha = R \cdot \sin\beta , \quad (3)$$

получим,

$$\sin\beta = r \cdot \frac{\sin\alpha}{R} \cdot \quad (4)$$

Следовательно,

$$\beta = \arcsin(r \cdot \frac{\sin\alpha}{R}) \cdot \quad (5)$$

В известных работах по теории размола, данный вопрос до настоящего времени широко не обсуждался и математически не обосновывался. В этих условиях становится понятным, почему многочисленные видоизменения, которым подвергалась геометрия рисунка ножевой поверхности гарнитуры, не давали ощутимых результатов, а подчас приводили к результатам отрицательным. Такое положение объясняется чрезвычайной сложностью процесса размола в ножевых машинах, обусловленной зависимостью его от большого количества разнообразных факторов, в частности, от характера изменения угла наклона режущей кромки единичного ножа к радиусу. Поэтому, при усовершенствовании старых и проектировании новых типов размалывающих ножевых машин, и производственник – бумажник, и конструктор – бумажник вынуждены работать в значительной степени вслепую. Аналитическое обоснование вопроса характера изменения углов наклона режущих кромок ножей к радиусу, от центра к периферии диска, может

позволить связать эту закономерность с технологической и энергетической оценками работы гарнитуры. Решение данной задачи в настоящее время является предметом дальнейших исследований, проводимых в настоящее время в лаборатории кафедры МАПТ СибГТУ. В связи с этим выяснилось, что, при установленной выше закономерности в геометрии прямолинейных ножей, отношение касательной составляющей окружного усилия к нормальной уменьшается, при движении точки пересечения режущих кромок ротора и статора от центра к периферии. С целью увеличения доли тангенциального воздействия на волокнистый материал была поставлена обратная задача. Для решения ее необходимо, чтобы произвольный угол α_x, при движении от входной окружной кромки к внешней, увеличивался, а внешний угол должен быть больше входного, т.е. $\alpha<\beta$. Можно предположить, что в недалеком будущем данному условию возможно будут найдены соответствующие конструктивные решения в геометрии построения рисунка ножевой поверхности гарнитуры и формы исполнения режущих кромок ножей. Однако на настоящий момент такой информации в известных литературных источниках не обнаружено.

Путем построения единичного ножа прямолинейной формы и последующего анализа, обнаружилась взаимосвязь углов наклона режущей кромки единичного ножа к радиусам входной и внешней окружностей диска.

Угол наклона режущей кромки к радиусу входной окружности больше угла наклона кромки к радиусу внешней окружности.

Передвижение частиц от действия активных боковых стенок ножей происходит ускореннее около входной окружности диска, а не при внешней, где оно обусловлено действием центробежных сил, за счет чего обеспечивается наиболее благоприятный режим для самопродвижения массы – прокачивание.

Литература

1. Брокгауз, Ефрон. Энциклопедический словарь. СПб. 1898. Т. X1X. С. 63.
2. Легоцкий С.С., Гончаров В.Н. Размалывающее оборудование и подготовка бумажной массы. М., 1990. С. 58.
3. Оборудование целлюлозно-бумажного производства. М., 1981. Т. 1. С. 177.

ОЦЕНКА ОСНОВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НОЖЕВЫХ РАЗМАЛЫВАЮЩИХ МАШИН В ТЕХНОЛОГИИ ЦБП

А.А. Набиева, Ю.Д. Алашкевич, Л.Н. Грошак

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

На сегодняшний день предположение о качестве бумажной массы делают по основным технологическим параметрам процесса размола, таким как поверхность размола и секундная режущая длина ножевой гарнитуры размалывающей машины, величина зазора между ножами ротора и статора, скорость вращения ротора, концентрация волокнистой суспензии. Оценку работы ножевых размалывающих машин при производстве целлюлозно-бумажной продукции осуществляют посредством выявления закономерностей влияния конструктивных параметров ножевых размалывающих машин на основные бумагообразующие свойства целлюлозы, физико-механические характеристики отливок и энергосиловые показатели работы машин.

В соответствии с поставленными целями были проведены экспериментальные и теоретические исследования по определению влияния углов установки ножей по отношению к радиусу гарнитуры ротора и статора и углов скрещивания ножей на поверхность размола и секундную режущую длину.

Известно, что параметр поверхности размола F $м^2$, позволяет направить размол волокон в сторону их фибриллирования (разрушения волокон вдоль их оси) и показывает, какая площадь ножей статора перекрывается рабочей поверхностью ротора [1]. В зависимости от углов установки ножей к радиусу гарнитуры изменяется угол скрещивания, поэтому площадь элементарного участка образованного перекрытием ножей статора ножами ротора, зависит от углов установки ножей, но при этом изменяется количество участков перекрытия. Теоретические исследования показали, что изменения углов установки ножей оказывает влияние на поверхность размола ножевой гарнитуры, увеличивая ее на 14–16%. Эффект увеличения поверхности размола за счет изменения углов скрещивания ножей при вращении ротора относительно

статора может быть мало заметным. Поэтому при вычислении поверхности размола угол установки ножей не играет значительной роли и может оказывать влияние больше на характер течения волокнистой массы в межножевом зазоре. Изменять же поверхность размола до 60% лучше оптимальным подбором соотношений ширины ножа и ширины ячейки. Анализ воздействия ножевой гарнитуры на волокно будет не полным, без рассмотрения другого важного технологического параметра ножевой гарнитуры – секундной режущей длины. Секундная режущая длина гарнитуры L_S, м/с, показывает общую длину пересечения ножей статора с ножами ротора за одну секунду и косвенно характеризует количество одновременно обрабатываемых волокон, т.е. производительность мельницы [1]. Как считают исследователи, повышение количественного значения секундной режущей длины, при всех прочих равных условиях влечет за собой повышение показателя рубки (укорочение) волокна. Но теоретических расчетов для объяснения этих зависимостей не найдено, все выводы основаны на экспериментальных зависимостях. До настоящего времени использовалась традиционная методика расчета этого параметра, однако в расчетных формулах угол установки ножей к радиусу гарнитуры учитывается косвенно, через длины ножей, а следовательно не верно определяется истинная секундная режущая длина при контакте ножей. Поэтому вычисление секундной режущей длины производили по новой методике, основанной на определении координат движущейся точки пересечения режущих кромок, образованной при контакте пары прямолинейных параллельных ножей (ротора и статора), установленных под некоторым углом к радиусу гарнитуры, до и после поворота ротора относительно статора, против часовой стрелки на малый угол dφ. Для этого зафиксировали положение статора и положение ротора в прямоугольной системе координат (рис. 1). Представленная схема решения, по определению секундной режущей длины, позволяет определить ее, в некоторый момент времени при повороте ротора относительно статора на малый угол dφ, и не учитывает динамику изменения отрезаемой длины за полный оборот, а значит, не дает полную картину формирования величины секундной режущей длины. Поэтому, на основании вышеприведенного расчета, при использовании современных машинных методов вычисления пакета программ Matlab, была составлена программа, которая позволила вычислить значение секундной режущей длины формируемой за оборот, с учетом заданной скорости вращения ротора.

Анализируя полученные теоретические зависимости установили, что угол установки ножей способен влиять на величину секундной режущей длины и в большей степени на количество одновременно движущихся точек пересечения, образованных в результате контакта ножей ротора с ножами статора, а значит существенным образом влияет на среднее значение длины «отрезаемой» парой ножей за один оборот. Таким образом, был получен технологический параметр ножевой гарнитуры «циклическая элементарная длина», Lω.эл., м, альтернативный параметру секундной режущей длины.

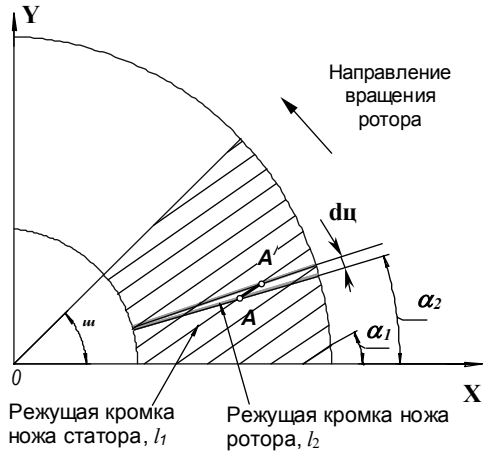


Рис. 1. Расчетная схема расположения ножевого сектора в системе координат

График зависимости циклической элементарной длины от секундной режущей длины для ножевых гарнитур с параллельным расположением ножей двух типов исполнения представлен на рисунке 2. Гарнитура 1-го типа – имеет ножи, которые всегда образуют некоторый угол скрещивания (т.е. рисунок на роторе и статоре выполнен одинаково и при наложении всегда дает пересекающиеся ножи); 2-го типа – ротор и статор выполнены зеркально (т.е. при наложении ротора на статор в некоторый момент ножи совпадают, полностью перекрывая друг друга). При общем диапазоне величин секундной режущей длины, гарнитур 1-го и 2-го типа, параметр циклической элементарной длины ($L_{\omega.эл}$) имеет более высокие значения у гарнитур 2-го типа. У гарнитур 1-го типа, с изменением углов установки ножей, величина абсолютного значения секундной режущей длины может изменяться на 20%, при этом параметр цикличе-

ской элементарной длины ($L_{ω.эл,}$) меняет свои значения от 0,7 до 2,3 м, это составляет 69%. Это объясняет различное качество получаемого продукта, при близких значениях секундной режущей длины. Показатель циклической элементарной длины хорошо коррелирует с коэффициентом укорочения [2] (рис. 3), который по литературным источникам дает достаточно объективную оценку качества помола. При сравнении показателя циклической элементарной длины с коэффициентом укорочения, выяснилось, что с увеличением численного значения технологического параметра циклической элементарной длины «$L_{ω.эл}$» происходит уменьшение коэффициента укорочения, характеризующего механическое воздействие ножевой гарнитуры на волокно. Таким образом, найден новый технологический параметр ножевой гарнитуры, «циклическая элементарная длина, «$L_{ω.эл,}$», с помощью которого, без проведения дополнительного эксперимента, можно более объективно оценивать возможности получения качественного помола. Детальное рассмотрение изменения физико-механических и бумаго-образующих параметров размолотой массы до 50 °ШР, на гарнитурах с Lω.эл.= 0,93; 1,74; 2,29; 3,5 м, показало, что с увеличением циклической элементарной длины гарнитуры, Lω.эл., происходит рост бумагообразующих показателей волокнистой массы. Изменение бумагообразующих показателей объясняется различием в механизме воздействия ножевой гарнитуры на волокно и интенсивности контактов режущих кромок.

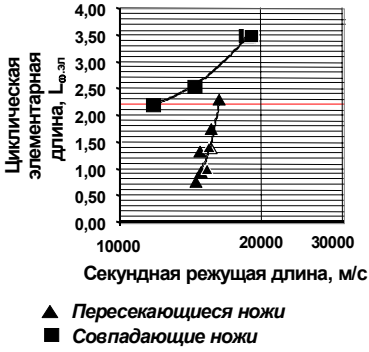


Рис. 2. Зависимость циклической элементарной длины от секундной режущей длины



Рис. 3. Зависимость расчетного показателя циклической элементарной длины ($L_{ω.эл}$), от коэффициента укорочения

Оценку степени разработки волокна и влияние характера воздействия ножевой гарнитуры на него в зависимости от конструктивных и технологических параметров машины с учетом некоторых показателей, таких как: длина волокна (b3); внешняя удельная поверхность (b8); сопротивление продавливанию (y3), можно получить из линейной зависимости с погрешностью до 15 % (рис. 4). При этом наиболее значимыми параметрами, способными влиять на качество конечного продукта являются: технологический параметр циклической элементарной длины, Lω.эл., определяемый с учетом конструктивных особенностей ножевой гарнитуры, а также величина межножевого зазора. Меньшее влияние (при определенных условиях) способны оказывать на разработку волокнистой массы ее концентрация и частота вращения ротора, при этом межножевой зазор, необходимо выбирать с учетом исходной длины волокна. Разработанный метод расчета и оценка основных технологических параметров гарнитуры ножевых размалывающих машин позволяют осуществлять подбор рисунка ножевой гарнитуры для производства конкретных видов бумаг и прогнозирования качественных показателей готовых изделий.

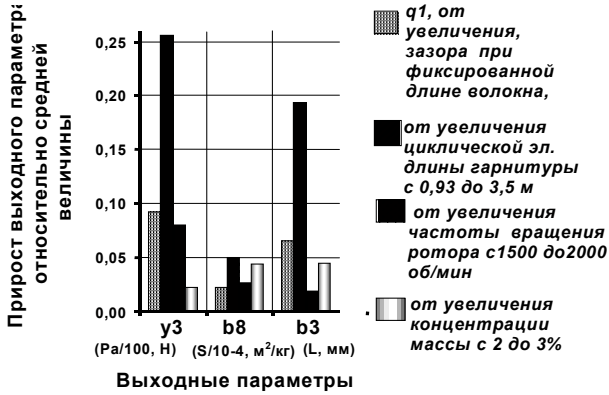


Рис. 4. Диаграмма сопоставление прироста выходных параметров при изменениях (входных) конструктивных и технологических параметров

Литература

1. Легоцкий С.С., Гончаров В.Н. Размалывающее оборудование и подготовка бумажной массы. М., 1990. 224 с.
2. Бывшев А.В., Савицкий Е.Е. Механическое диспергирование волокнистых материалов: Учеб. пособие. Красноярск, 1991. 216 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КРАХМАЛОВ В ТЕХНОЛОГИИ ТАРНОГО КАРТОНА ИЗ МАКУЛАТУРЫ

Д.А. Дулькин, О.И. Блинушова

ООО «Сухонский ЦБК», ул. Советская, 129, Сокол, Вологодская обл., 162135 (Россия) E-mail: com-paper@yandex.ru

Производство тарного картона из макулатуры – это приоритетное направление в области переработки крупнотоннажного вида волокнистого сырья. Поливариантность качества макулатуры и, соответственно, бумагообразующих свойств вторичного волокна, даже в пределах отдельных марок макулатуры, обусловливает наличие ряда технологических приемов для обеспечения конкретных значений качественных показателей вторичного волокна при производстве бумажно-картонной продукции. Из них сравнительно легко доступным и действенным является применение химических средств [1–4]. Как средство удержания гидрофобизаторов и мелкого волокна, а также связующего, широко используются крахмалы различного происхождения и функционального назначения.

В данных опытно-промышленных исследованиях была цель установить сравнительную эффективность 3 марок крахмалов на динамику улучшения качества бумаги для гофрирования и картона для плоских слоев гофрированного картона.

Основные характеристики испытуемых крахмалов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные характеристики испытуемых крахмалов*

Марка крахмала	C*bond	Б-150	Б-135
Происхождение	Картофельный	Кукурузный	Кукурузный
Ионный признак	Катионный	Катионный	Катионный
Цвет	Белый	Белый	Белый
Влажность, %	17	15	15
pH	4,5	6-8	6-8
Степень замещеня	0,056	0,048-0,05	0,048-0,05

*Крахмал марки «C*Bond» производства компании «Cerestar», а «Б-150», «Б-135» компании ОАО ГПР «Российские крахмалопродукты».

Проведены испытания эффективности крахмалов «Б-150» и «Б-135», взамен крахмала марки «С*Bond» в ООО «Сухонский ЦБК» на двух бумагоделательных машинах. Контроль технологического процесса производства и качества готовой продукции велся в соответствии с действующей технологической картой. В ходе исследований контролировались параметры работы бумагоделательных машин и физико-механические показатели продукции: скорость БДМ, расход крахмала, концентрация регистровой воды, удержание волокна в бумажном полотне, сопротивление сжатию кольца, торцевому сжатию, абсолютное сопротивление продавливанию, удельное сопротивление разрыву, впитываемость, толщина, сопротивление излому.

Фиксировались расходы химикатов, подаваемых на БДМ: расход крахмала по применяемым маркам учитывался по фактической выработке в зависимости от выпускаемой продукции.

Данные, полученные в ходе опытно-промышленных исследований расходу крахмалов и удержании волокна, представлены в таблицах 2 и 3.

Для обоснованности выводов по эффективности сравниваемых крахмалов, были проведены исследования влияния крахмалов на качество главных видов продукции по стандартным показателям качества. Испытуемая продукция: БДМ№1 (Б-150) – Б0-112; Ка125; БДМ№2 (Б-150) – Б0-112;Ка125; БДМ№1 (Б-135) – Б0-112; Ка140; БДМ№2 (Б-135) – ГОТЭК 125;Ка125.

Таблица 2. Фактические усредненные расходы крахмалов по видам продукции

Вид продукции, масса 1 $м^2$ в г.	Расход крахмала С* bond, кг/т	Расход крахмала Б-150, кг/т	Расход крахмала Б-135, кг/т
Бумага Б-0, 112	7,45	6,10	-
Картон, 125	5,45	5,60	6,77
Картон, 140	7,10	7,10	8,13
ГОТЕК, 125	7,65	-	6,50

Таблица 3. Сравнительные данные по показателю «Удержание волокна», %

БДМ	С* bond	Б-150	БДМ	С* bond	Б-135
№ 1	88,4	90,5	№ 1	91,8	93,0
№2	88,4	90,5	№2	89,3	92,5

Данные по эффективности влияния крахмалов на качество бумаги и картона представлены ниже (↑ - приращение показателя; ↓- снижение показателя).

Крахмал Б-150, при производстве:

Бумаги		Картона	
Торцевое сжатие	↓ на 3%	Сжатие кольца	↑ на 13,5%
Удельное сопротивление разрыву	↑ на 5%	Абсолютное сопротивление продавливанию	↑ на 24%
Абсолютное сопротивление продавливанию	↑ на 2,8%	Сопротивление излому	↑ на 20,9%
Впитываемость	↓ на 5,1%	Впитываемость	↑ на 27%

Крахмал Б-135, при производстве:

Бумаги		Картона	
Торцевое сжатие	↑ на 14,5%	Сжатие кольца	↑ на 11,9%
Удельное сопротивление разрыву	↓ на 3,6%	Абсолютное сопротивление продавливанию	↓ на 1,5%
Абсолютное сопротивление продавливанию	↑ на 0,7%	Сопротивление излому	↓ на 6,5%
Впитываемость	↓ на 13,9%	Впитываемость	↓ на 25,3%

Обобщенные показатели для обоих марок крахмалов Б-150 и Б-135:

Бумаги		Картона	
Торцевое сжатие	↑ на 5,3%	Сжатие кольца	↑ на 12,7%
Удельное сопротивление разрыву	↑ на 0,7%	Абсолютное сопротивление продавливанию	↑ на 11,2%
Абсолютное сопротивление продавливанию	↑ на 1,7%	Сопротивление излому	↑ на 6,7%
Впитываемость	↑ на 9,5%	Впитываемость	↑ на 1,35%

Сравнение влияния крахмалов Б-150 и С* bond, по двум бумагоделательным машинам, дало следующие результаты:

БДМ№ 1		БДМ№ 2	
Торцевое сжатие	< у С* bond	Торционное сжатие	< у Б-150
Удельное сопротивление разрыву	< у Б-150	Удельное сопротивление продавливанию	< у Б-150
Абсолютное сопротивление продавливанию	< у С* bond	Абсолютное сопротивление продавливанию	= С* bond
Впитываемость	< у С* bond	Впитываемость	< у Б-150
Сжатие кольца	< у Б-150	Сжатие кольца	< у Б-150
Абсолютное сопротивление продавливанию	= С*bond	Абсолютное сопротивление продавливанию	< у Б-150
Сопротивление излому	< у С*bond	Сопротивление излому	< у С* bond
Впитываемость	= С*bond	Впитываемость	< у С*bond

Сравнение влияния крахмалов Б-150 и С* bond, по двум бумагоделательным машинам, дало следующие результаты:

БДМ№ 1		БДМ№ 2	
Торцевое сжатие	= С* bond	Торционное сжатие	< у С* bond
Удельное сопротивление разрыву	< у Б-150	Удельное сопротивление продавливанию	< у С* bond
Абсолютное сопротивление продавливанию	< у С* bond	Абсолютное сопротивление продавливанию	< у Б-150
Впитываемость	< у Б-150	Впитываемость	< у С* bond
Сжатие кольца	< у Б-150	Сжатие кольца	= С* bond
Абсолютное сопротивление продавливанию	< у С*bond	Абсолютное сопротивление продавливанию	< у С* bond
Сопротивление излому	= С*bond	Сопротивление излому	< у С* bond
Впитываемость	< у С*bond	Впитываемость	< у С*bond

Из проведенных опытно-промышленных исследований можно сделать следующие основные выводы:

1. При испытании представленных кукурузных крахмалов, марки «Б-150», «Б-135», трудностей в приготовлении клейстера и их дозировке не наблюдалось.

2. Кукурузные крахмалы, представленные фирмой ОАО ГПП «Российские крахмалопродукты» по эффективности в основном не уступают картофельному крахмалу марки С* bond.

3. Крахмалы Б-150 и Б-135 отечественного производства в порядке импортозамещения рекомендуется использовать в производстве тарных картонов из макулатуры в качестве эффективных связующих и удерживающих средств.

Литература

1. Мировые тенденции в развитии техники и технологии переработки макулатуры / Д.А. Дулькин, И.Н. Ковернинский, В.И. Комаров, В.А. Спиридонов. Архангельск, 2002. 109 с.
2. Яблочкин Н.И., Комаров В.И., Ковернинский И.Н. Макулатура в технологии картона. Архангельск, 2004. 252 с.
3. Papermaking Science and Technology. Book 7. Recycled Fiber and Deinking. Book editor: Gottsching L., Pakarinen H. – Jyvaskyla, Finland, 2000. 649 p.
4. Яблочкин Н.И. Повышение качества тест-лайнера: дис. … канд. техн. наук. Архангельск, 2005. 176 с.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРАХМАЛА, КЛЕЙСТЕРИЗОВАННОГО В РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННОМ АППАРАТЕ

Н.Е. Кочкина, В.А. Падохин

Институт химии растворов Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново (Россия) E-mail: vap@isc-ras.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-08-01436-а).

Полимерные жидкофазные материалы на основе крахмала, получаемые путем клейстеризации, широко применяются в пищевой, бумажной, текстильной, нефтедобывающей, фармацевтической и других отраслей промышленности. Ввиду того, что структура крахмальных зерен обладает достаточно высокой устойчивостью к термическому разрушению, процесс варки занимает достаточно длительное время и является энергоемким. Одним из способов приготовления полимерных жидкофазных материалов, позволяющим сократить время и энергоемкость процесса клейстеризации крахмала, является использование для этих целей гидродинамических теплогенераторов.

Роторные кавитационные теплогенераторы (РКТ) – новое поколение тепловых машин, преобразующих механические и акустические воздействия на обрабатываемую среду в тепло. Гидродинамические теплогенераторы отличаются необычно высокой эффективностью – отношением производимой теплоты к потребляемой энергии. В роторном теплогенераторе нагрев жидкости происходит за счет физических эффектов и явлений, вызванных гидромеханическим воздействием рабочих органов ротора и статора на обрабатываемую среду. Кроме этого, роторные теплогенераторы отличаются широким спектром видов воздействий на обрабатываемую среду: механическое, заключающееся в ударных, срезывающих и истирающих нагрузках; гидродинамическое, выражающееся в больших сдвиговых напряжениях в жидкости, развитой турбулентности, пульсациях давления и скорости потока жидкости; гидроакустическое, осуществляемое за счет мелкомасштабных пульсаций давления, интенсивной кавитации, ударных волн и вторичных нелинейных акустических эффектов. Рациональное использо-

вание этих эффектов и явлений открывает возможности создания новых энергосберегающих технологий получения полимерных жидкофазных композитов для пищевой, бумажной, текстильной, нефтедобывающей, фармацевтической и других отраслей промышленности.

Цель настоящей работы заключалась в изучении принципиальной возможности снижения энергоемкости процесса клейстеризации крахмала путем нагрева его суспензии в РКТ до 95 °С. Кроме того, исследовалось влияние способа клейстеризации полисахарида на реологические свойства его водных растворов.

Реологические характеристики определяли с помощью ротационного вискозиметра «Реотест-2» с коаксиальными цилиндрами при концентрациях суспензии 3–7% (по сухому веществу), температурах 30–70 °С и градиентах скорости сдвига установившегося течения 1,5–1310 $с^{-1}$.

Прежде всего, необходимо отметить, что при использовании РКТ время нагрева суспензии крахмала до 95 °С сокращается в 3 раза сравнении с традиционным способом получения коллоидных растворов полисахарида.

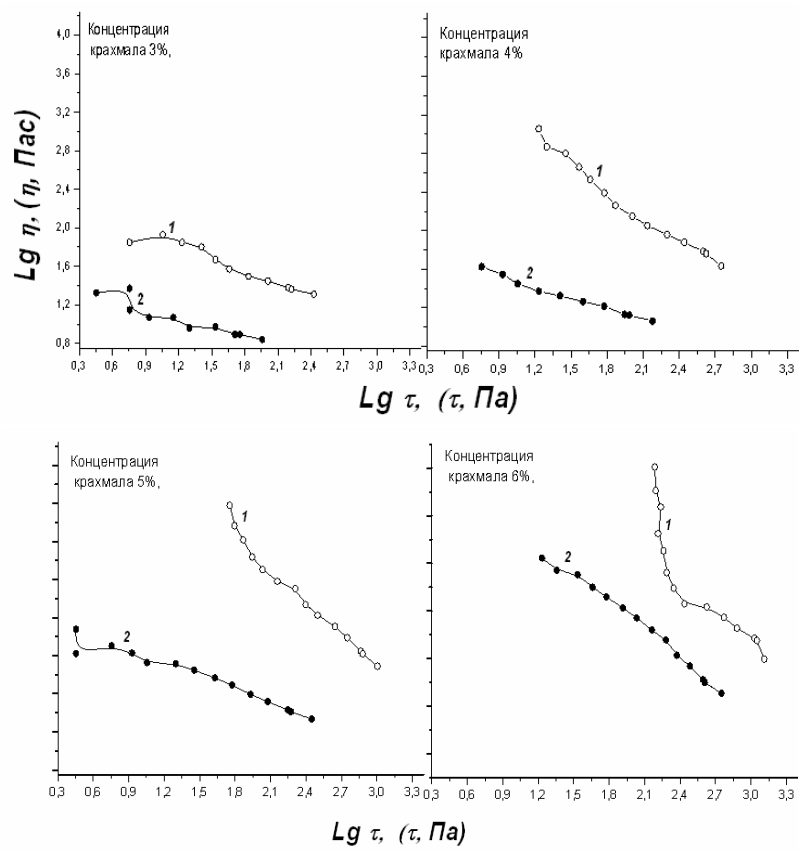
Для растворов крахмала различной концентрации по полученным значениям напряжения сдвига и вязкости были построены кривые течения (рис. 1).

Реограммы подтверждают известный факт неньютоновского течения коллоидных растворов крахмала, при котором характерно, непропорциональное снижение вязкости с увеличением скорости сдвига. Для описания кривых течения исследованных образцов было использовано известное уравнение Оствальда-де Виля:

$$\tau = K\gamma^n$$

где τ – напряжение, сдвига, Па; К – коэффициент консистенции; γ – градиент скорости сдвига при установившемся течении, $с^{-1}$, n – индекс течения.

Во всех случаях реологические кривые достаточно хорошо аппроксимируются линейной функцией (с коэффициентом корреляции не ниже 0,98).



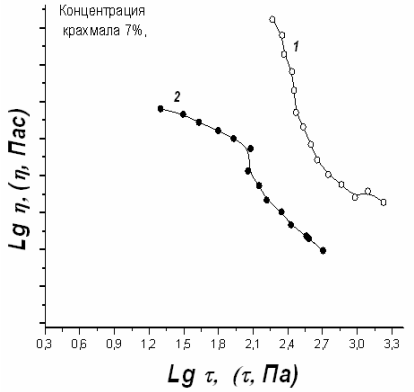


Рис. 1. Кривые течения растворов крахмала, полученных традиционной (1) и механической (2) обработкой. Температура измерения вязкости 30 °С

Прежде всего, необходимо отметить, что использование комплексных механических воздействий для клейстеризации крахмала приводит к снижению вязкости и индекса течения его растворов. Это является свидетельством существенного изменения надмолекулярной структуры, образуемой природным биополимером в воде под влиянием воздействий, реализуемых в РКТ. А именно, использование гидродинамического теплогенератора для клейстеризации крахмала приводит к снижению размеров структурных образований, формирующих пространственную сетку в коллоидных растворах полисахарида. Данный вывод подтверждают микрофотографии исследованных систем (рис. 2, 3). Средний размер частиц в растворах крахмала, нагретых в РКТ до 95 °С более, чем в 1,5 раза ниже, чем в растворах полисахарида, подвергнутого обычной клейстеризации.

Для выявления причин снижения степени структурирования коллоидных растворов крахмала под влиянием механический воздействий была оценена их характеристическая вязкость, которая, как известно, однозначно связана с молекулярным весом полимеров уравнением Марка-Хаувинка-Куна. В результате установлено, что значение характеристической вязкости для раствора крахмала, полученного традиционным способом составляет 1,03 дл/г, а клейстеризованного в РКТ – 0,76 дл/г. Следовательно, при использовании гидродинамического теплогенератора процесс нагрева суспензии полисахарида до 95^0С сопровождается его механоинициируемой деструкцией, которая к приводит уменьшению надмолекулярных фрагментов, формирующих структуру коллоидного раствора крахмала.



Рис. 2. Микрофотография раствора крахмала, клейстеризованного традиционным способом (нагрев до 95 °С)

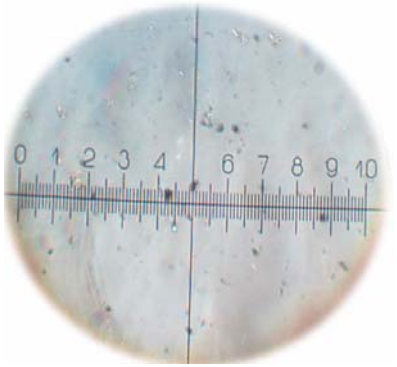


Рис. 3. Микрофотография раствора крахмала, клейстеризованного в РКТ (нагрев до 95 °С)

Выполненное исследование позволяет сделать вывод о возможности снижения энергоемкости процесса клейстеризации крахмала за счет комплексных механических воздействий, реализуемых в РКТ. Следующим этапом настоящей работы станет исследование зависимости структурно-механических характеристик коллоидных растворов полисахарида от параметров работы гидродинамического теплогенератора.

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СКИПИДАРА

А.Б. Радбиль[1,2], Б.А. Радбиль[1], Б.А. Золин[2]

[1]ООО «НВФ Лесма», Московское ш., 85, Н. Новгород, 603079 (Россия) E-mail:radlesma@sandy.ru

[2]ОАО «Лесосибирский канифольно-экстракционный завод», ул. Привокзальная, 2, Лесосибирск, Красноярский край, 662544 (Россия)

Скипидар является вторым после канифоли важнейшим продуктом лесохимии. По данным за 2006 год только в Российской Федерации произведено около 1,2 тыс. тонн живичного скипидара и около 5 тыс. тонн сульфатного скипидара. Однако, будучи продуктом природного происхождения – смесью монотерпеновых углеводородов, недоступных для получения синтетическим путем – и являясь перспективным экологически чистым и возобновляемым сырьем для химической промышленности, скипидар преимущественно используется в РФ лишь в качестве растворителя.

Одной из основных причин неквалифицированного использования скипидара является отсутствие эффективной концепции его глубокой переработки, отвечающей современным технико-экономическим и экологическим требованиям, а именно:

– максимальное использование имеющегося свободного оборудования и технологических возможностей лесохимических предприятий;

– разработка и освоение экологичных малоотходных технологий с применением доступных химикатов и вспомогательных материалов,

обеспечивающих возможность получения в едином технологическом потоке максимального количества товарных продуктов;

– возможность эффективного использования в качестве сырья скипидара различного состава и способа получения.

Только при таком подходе глубокая переработка скипидара станет экономически эффективной, поскольку в этом случае исключаются инвестиционные затраты на создание отдельных технологических установок для каждого из товарных продуктов, а объем выпуска того или иного целевого продукта будет определяться конъюнктурой потребительского рынка.

На основании выполненных нами теоретических и экспериментальных исследований, а также научно-прикладных работ в области каталитических превращений монотерпеноидов и скипидара была предложена концепция глубокой его переработки (рис.) применительно к ОАО «Лесосибирский канифольно-экстракционный завод (г. Лесосибирск, Красноярский край). Это учитывает технические возможности данного лесохимического предприятия.

ОАО «Лесосибирский КЭЗ» обладает надежной сырьевой базой – прежде всего, живичным скипидаром собственного производства, а также сульфатным скипидаром, эффективная технология очистки которого от серусодержащих соединений (до содержания общей серы не более 0.005 масс. %) освоена на данном предприятии.

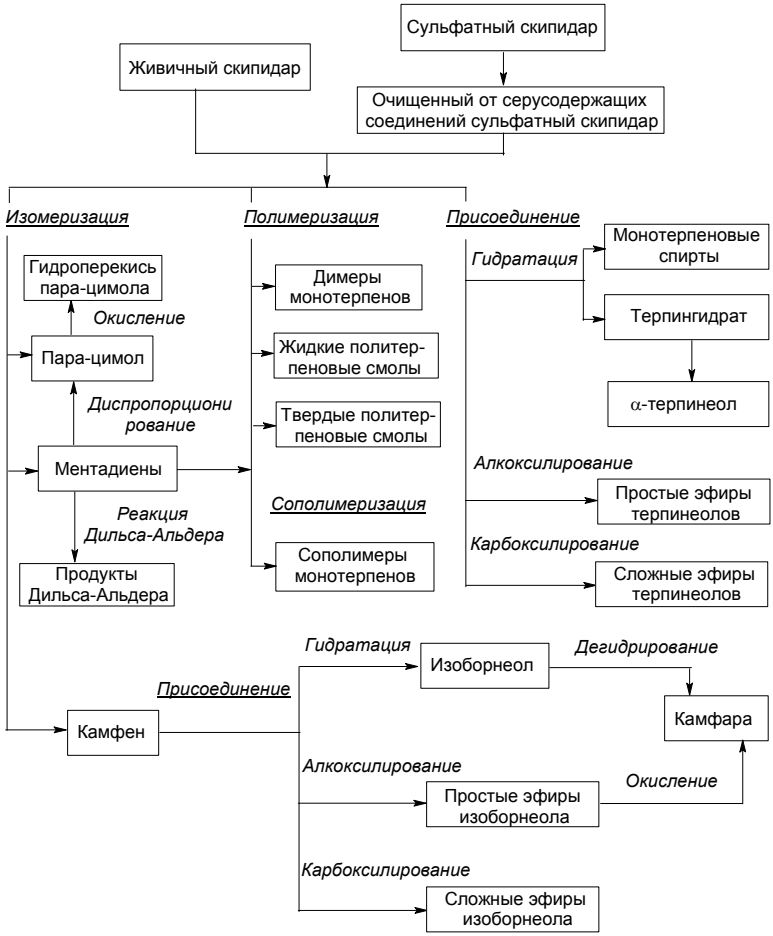
Следует особо отметить, что предложенная концепция глубокой переработки скипидара предусматривает поэтапную ее реализацию, и в настоящее время ряд вторичных скипидарных продуктов – ментадиены, *п*-цимол, жидкие политерпеновые смолы, монотерпеновые спирты, терпингидрат – уже выпускаются в промышленном масштабе в едином технологическом потоке на имеющемся действующем оборудовании ОАО «Лесосибирский КЭЗ».

В основу технологии получения всех вышеуказанных продуктов положены изомеризационные превращения α-пинена – главным образом содержащегося в скипидаре, продуцируемом отечественными хвойными (55–70 масс.%), а также β-пинена (2–7 масс.%) и Δ^3-карена (15–30 масс.%) в присутствии водного раствора хлорной кислоты. Установлено, что в определенных условиях превращения всех этих реакционноспособных бициклических углеводородов, протекающие через ряд последовательно-параллельных реакций, приводят к образованию одних и тех же конечных продуктов по трем основным направлениям:

– изомеризация α-пинена, β-пинена и Δ^3-карена, которая приводит к образованию монотерпеновых углеводородов – ментадиенов и *п*-цимола и незначительного количества камфена;

– полимеризационные процессы с участием монотерпеновых углеводородов, приводящие к образованию смеси димеров и олигомеров терпенов – так называемых жидких политерпеновых смол;

– гидратация монотерпеновых углеводородов, в результате которой образуются монотерпеновые спирты, а также терпингидрат.



Концепция глубокой переработки скипидара на ОАО «Лесосибирский КЭЗ»

Более того, выбор таких технологических параметров ведения процесса, как концентрация хлорной кислоты, объемное соотношение скипидар : водный раствор катализатора, температура и продолжительность, скорость перемешивания, позволяет осуществлять процесс в едином технологическом потоке с получением заданных целевых продуктов с высоким выходом и селективностью. При этом нецелевые побочные продукты отсутствуют, а в качестве отходов образуются только промывные сточные воды, которые легко утилизируются на очистных сооружениях предприятия. Катализатор – водный раствор хлорной кислоты – может использоваться многократно без снижения каталитической активности.

В таблице приведены варианты переработки скипидара в расчете на 1000 т, которые реализуются в промышленных условиях ОАО «Лесосибирский КЭЗ» в зависимости от конъюнктуры потребительского рынка (за исключением варианта переработки скипидара с получением терпингидрата, ежегодная потребность которого пока не превышает 50–70 т). В качестве сырья используется как живичный скипидар, так и сульфатный скипидар после его доочистки от серусодержащих соединений.

Отметим, что при переработке скипидара по варианту 2, который предусмотрен для увеличения производительности выпуска *n*-цимола, скипидар после обработки водным раствором хлорной кислоты (аналогично варианту переработки 1) подвергается диспропорционированию в присутствии йода в качестве катализатора.

Варианты переработки скипидара, освоенные на ОАО «Лесосибирский КЭЗ»

Вари-анты пере-работки	Наименование выпускаемого продукта, т						Общий объем вы-пуска, т
	монотерпеновые спирты	терпингидрат	фракция монотерпеновых углеводородов	ментадиены	*n*-цимол	жидкие поли-терпеновые смо-лы	
1	–	–	–	726	204	50	980
2	–	–	331	–	601	53	985
3	360	–	576	–	–	50	986
4*	27	58	13	–	–	–	98

* - на 100 т скипидара

Все полученные в результате вышеуказанной переработки скипидара продукты являются товарными. Однако они могут применяться не только как таковые в соответствующих отраслях промышленности, но и, что экономически целесообразней, использоваться для дальнейшей переработки на этом же предприятии, как это и предусматривается в разработанной нами схеме глубокой переработки скипидара. При этом полученные нами в результате научно-исследовательских и научно-прикладных работ в области химических превращений монотерпеноидов данные являются надежной предпосылкой для скорейшего освоения новых скипидарных продуктов на ОАО «Лесосибирский КЭЗ», что в сочетании с высоким уровнем проведения маркетинговых исследований, несомненно, позволит предложить на потребительский рынок конкурентноспособную продукцию на основе экологически чистого растительного сырья.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЛИГНИНФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ. СООБЩЕНИЕ 1. ЛФФС С СУЛЬФАТНЫМ ЛИГНИНОМ

А.А. Варфоломеев, А.Д. Синегибская, А.Ф. Гоготов

Иркутский государственный технический университет, Иркутск (Россия) E-mail: gendin@istu.edu

Братский государственный университет, Братск (Россия) E-mail: enf@brstu.ru

Вопрос модификации фенолформальдегидных резольных клеевых смол (ФФС) различными видами технических лигнинов не является абсолютно новым, о чем говорит наличие специальных обзоров [1], и каждое новое поколение исследователей вносит в решение данной проблемы свои неповторимые особенности и возможности. В данном направлении наиболее распространено использование лигносульфонатов, однако различие сырьевой базы и вариантов сульфитной делигнификации, а также постепенное вытеснение сульфитной делигнификации более экономичным и практичным сульфатным способом получения

целлюлозы заставляет обратить внимание на побочные продукты именно сульфатцеллюлозного производства. Так, нами ранее было предложено два варианта использования лигнинсодержащих продуктов сульфатного производства целлюлозы в качестве модификаторов ФФС [2, 3]. В настоящем докладе представлены результаты по замене части фенола на сульфатный щелочной лигнин в процессе синтеза лигноФФС. Синтез резольной смолы осуществляли по методике и рецептуре стандартной смолы СФЖ-3013 [4]. Разработка тех или иных направлений использования сульфатного щелочного лигнина основывается на положении, что до 10% сульфатных черных щелоков могут выводиться из оборота без ущерба для экономики регенерации щелоков производства целлюлозы [5]. Сульфатный лигнин выделен подкислением серной кислотой промышленных черных щелоков целлюлозно-картонного производства ОАО ЦКК (г. Братск).

Выполнены синтезы смолы с 20, 30 и 40%-ной заменой фенола на лигнин. В связи с пониженной реакционной способностью лигнина по сравнению с фенолом в реакции конденсации лигнин брали с избытком в 30 %. В стандартных условиях синтеза смола чаще получается жидкой, поэтому несколько увеличены стадия кипения и созревания при 85–90 °С. Некоторую сложность представляет стадия доведение смолы до требуемой вязкости. Определено, что время созревания должно быть не меньше 30 мин. Пока не обнаружено явной зависимости между содержанием лигнина и вязкостью смолы. Как показано ниже даже при большой доле лигнина качественная смола может получаться жидкой.

На смолу СФЖ-3013 разработана новая редакция ГОСТа. Согласно этой редакции ужесточены экологические и санитарно-токсикологические требования к смоле, а именно массовая доля остаточных количеств фенола и формальдегида не должны превышать 0,10% (по старому ГОСТу – 0,18%). Соблюдение этих требований представляет сложности даже при синтезе стандартной СФЖ-3013.

Ниже приведены экспериментально подобранные рецептуры ЛФФС и результаты анализа качества получаемых смол.

Время стадии кипения 10–12 мин (по исходной методике 10 мин), время последней стадии – выдерживание при 85–90 °С до достижения требуемой вязкости – 40–50 мин (исходное 10–30 мин).

В настоящее время ведется работа по синтезу ЛФФС с 50% лигнина. Так как лигнин берется в избытке, то фактически его расход больше расхода фенола. Высокая доля лигнина, используемая при варке смолы, по-видимому, понижает температуру кипения реакционной смеси (до 96–98 °С), что может отразиться на качестве продукта.

Таблица 1. Рецептура синтеза фенолформальдегидной смолы с 20% лигнина

Наименование ингредиента	Количество, г	Примечание
Фенол	21,0	80%
Лигнин	6,8	20% замены + 30%-ный избыток
Вода	21,5	100% от исходной рецептуры
NaOH 45%	12,6	то же
Формалин (ф/а), 37%		
1 + 2 –ая порции	42,6	- // -
3-я порция	4,7	- // -

Таблица 2. Показатели качества ЛФФС с 20% лигнина

Показатель качества	Норма по ГОСТ 20907-75	Результаты анализа
Вязкость по ВЗ-4, с	40-130	20-100 (до 180)
Массовая доля свободного фенола, %	не более 0,18	0,12
Массовая доля свободного формальдегида, %	не более 0,18	0,17
Массовая доля щелочи, %	4,5-5,5	4,8

Таблица 3. Рецептура синтеза фенолформальдегидной смолы с 30% лигнина

Наименование ингредиента	Количество, г	Примечание
Фенол	18,4	70%
Лигнин	10,24	30% замены + 30%-ный избыток
Вода	21,5	100% от исходной рецептуры
NaOH 45%	12,6	то же
Формалин (ф/а), 37%		
1 + 2 –ая порции	42,6	- // -
3-я порция	4,7	- // -

Время стадии кипения 10 мин, время созревания при 85–90 °С до достижения требуемой вязкости – 45 мин

Таблица 4. Показатели качества ЛФФС с 30% лигнина

Показатель качества	Норма по ГОСТ 20907-75	Результаты анализа
Вязкость по ВЗ-4, с	40-130	125
Массовая доля свободного фенола, %	не более 0,18	0,08
Массовая доля свободного формальдегида, %	не более 0,18	0,11
Массовая доля щелочи, %	4,5-5,5	3,9

Таблица 5. Рецептура синтеза фенолформальдегидной смолы с 40% лигнина

Наименование ингредиента	Количество, г	Примечание
Фенол	15,8	60%
Лигнин	13,7	40% замены + 30%-ный избыток
Вода	21,5	100% от исходной рецептуры
NaOH 45%	13,9	110% от исходной рецептуры
Формалин (ф/а), 37 %		
1 + 2 –ая порции	42,6	100% от исходной рецептуры
3-я порция	4,7	то же

Время стадии кипения 10 мин, время созревания при 85–90 °С до достижения требуемой вязкости – 45 мин

Таблица 6. Показатели качества ЛФФС с 40% лигнина

Показатель качества	Норма по ГОСТ 20907-75	Результаты анализа
Вязкость по ВЗ-4, с	40-130	75
Массовая доля свободного фенола, %	не более 0,18	0,08
Массовая доля свободного формальдегида, %	не более 0,18	0,10
Массовая доля щелочи, %	4,5-5,5	4,0

Сравнение данных таблиц 2, 4, 6 показывает, что повышение доли лигнина в рецептурах синтеза смолы приводит к понижению показателя щелочности смолы ниже требований ГОСТа. Понижение щелочности приводит с одной стороны к повышению времени жизни смолы, т.е. увеличению времени ее хранения. С другой стороны, понижение щелочности может привести к снижению прочности клеевого шва [4]. Понижение щелочности смолы при повышении дозировки лигнина можно объяснить, вероятно, недостаточной промывкой лигнина после подкисления щелоков.

Таким образом, экспериментально показано, что часть чистого фенола может быть успешно заменена на сульфатный хвойный щелочной лигнин, выделенный из отработанных черных щелоков сульфатцеллюлозного производства. При этом получаются смолы, по своим основным качественным характеристикам отвечающие требованиям ГОСТа. В ближайшее время предстоят испытания клеевых свойств полученных смол в условиях фанерного завода ОАО «ИлимБратскДОК».

Литература

1. Медведева Е.Н., Бабкин В.А. Использование лигнина для синтеза фенолоформальдегидных смол // Химия в интересах устойчивого развития. 1996. №4. С. 333–342.
2. А.с. 1249028 СССР. Способ получения модифицированной фенолформальдегидной смолы // О.П. Мартыненко Н.П. Краснятов и др. БИ., 1986, №29.
3. А.с. 1310406 СССР. Способ получения модифицированной фенолформальдегидной смолы // О.П. Мартыненко Н.П. Краснятов и др. / БИ., 1987, №18.
4. Доронин Ю.Г., Свиткина М.М., Мирошниченко С.Н. Синтетические смолы в деревообработке. М., 1979. 208 с.
5. Комшилов Н.Ф., Летонмяки М.Н., Пилюгина Л.Г. и др. Сульфатный черный щелок и его использование. М., 1969. 184 с.

ДИГИДРОКВЕРЦЕТИН – ПРОМЫШЛЕННЫЙ ИНГИБИТОР НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

А.А. Левчук, А.Ф. Гоготов, В.А. Бабкин, Л.А. Остроухова, О.И. Баранов, И.И. Батура

Иркутский государственный технический университет, Иркутск (Россия) E-mail:gendin@istu.edu

Иркутский институт химии СО РАН, Иркутск (Россия) E-mail:babkin@irioch.irk.ru

ОАО Ангарский завод полимеров, Ангарск (Россия) E-mail:BaranovOI@azp.yukos.ru

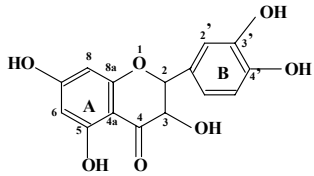
Практика использования ингибиторов в основном пиролизном производстве Ангарского завода полимеров за всю его 30-летнюю историю

основывалась большей частью на применении ингибиторов именно фенольного ряда [1–3], среди которых широко известны такие препараты как «ФЧ-16», «ПКФ», ТБПК. Ингибиторы фенольного ряды отличаются высокой эффективностью, что наиболее очевидно фиксировалось при ежегодном вскрытии оборудования в процессе планового ремонта.

Однако в связи с ужесточением экологических требований ингибиторы, полученные фракционированием техногенных фенольных фракций термической переработки угля, практически утратили свои позиции на рынке ингибиторов из-за высокой водорастворимости, несмотря на свою эффективность и относительную дешевизну.

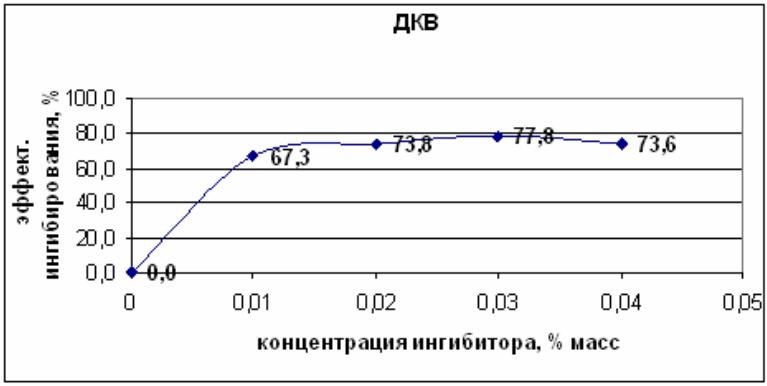
В качестве показателя эффективности ингибиторов нами рассматривался брутто-процесс образования полимера в стандартных условиях (130 °С, 1 ч), который оценивался по выходу фактических смол на приборе «ПОС-77М».

В развитие работ по применению фенольных ингибиторов нами экспериментально испытан в качестве ингибитора промышленных радикальных процессов (нежелательной термополимеризации) такой препарат как дигидрокверцетин (ДКВ) [4], представитель класса флаваноидов и класса полифенолов. ДКВ представляет собой трехядерное фенольное соединение, в котором резорциновый (или, точнее, флороглюциновый) и пирокатехиновый фрагменты соединены через кислородсодержащий пирановый гетероцикл, содержащий также гидроксильную группу:



Это природное конденсированное фенольное соединение класса флаваноидов показало в лабораторных условиях весьма высокий ингибирующий эффект при термообработке пироконденсатов установки ЭП-300 Ангарского завода полимеров. (рис.). Показатели ингибирующей активности ДКВ близки соответствующим показателям других синтетических импортных индивидуальных ингибиторов, например, ТБПК [5].

Учитывая практически неисчерпаемую именно в России сырьевую базу – древесина хвойных пород – для получения данного продукта и сравнительно несложную технологию его экстрактивного выделения из древесной ткани [6], можно считать, что открыт новый источник для получения эффективных ингибиторов для нефтехимических процессов.



Зависимость эффективности ингибирования от расхода ДКВ

Фенольные соединения растительного происхождения в сравнении с техногенными фенолами являются экологически безопасными продуктами, значительно отличающимися от них по своим органолептическим и токсикологическим свойствам, так как не обладают ни вкусом, ни запахом, а также пониженной растворимостью в холодной воде.

Литература

1. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.В., Мухина Т.Н. и др. Переработка жидких продуктов пиролиза. М., 1985. С. 59–60.
2. Гоготов А.Ф., Амосов В.В., Таюрский В.А и др. Опытно-промышленные испытания *трет*-бутилпирокатехина в качестве ингибитора полимерообразования в пироконденсатах. // Производство и использование эластомеров. 2002. №1. С. 3–9.
3. Гоготов А.Ф., Амосов В.В., Иванова А.В. и др. Промышленные испытания *трет*-бутилпирокатехина в качестве ингибитора в производствах ЭП-300 и «Пиротол» Ангарского завода полимеров // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. №3. С. 31–33.
4. Пат. 2270204 РФ. Ингибитор термополимеризации при переработке жидких продуктов пиролиза // Гоготов А.Ф., Цветков В.В., Бабкин В.А. Б.И., 2006, №5.
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. Пат. 2158598 РФ. Способ получения дигидрокверцетина // Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Бабкин Д.В., Малков Ю.А. Б.И., 2000, №31.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КОКСОХИМИЧЕСКИЕ ФЕНОЛЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ИНГИБИТОРЫ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

А.Ф. Гоготов, И.И. Батура, О.И. Баранов, Д.В. Гендин

Иркутский государственный технический университет, Иркутск (Россия) E-mail:gendin@istu.edu

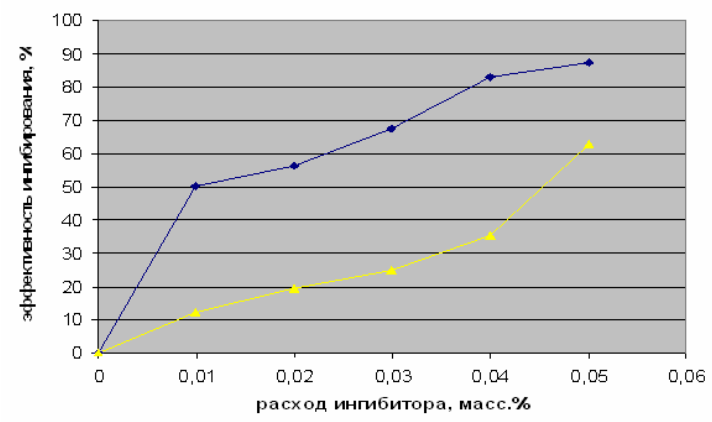
Из всего ассортимента ингибиторов процессов полимеризации – нежелательного явления, наблюдаемого при переработке жидких продуктов пиролиза и выделении и очистке различных мономеров – соединения фенольного ряда относятся к наиболее эффективным и отчасти наиболее доступным и дешевым. Последнее утверждение относится к техногенным фенольным фракциям переработки углей, весьма богатым по своему составу двухатомными фенолами – наиболее эффективными в ряду ингибиторов. Однако к настоящему времени можно констатировать, что этап использования фенолов в качестве ингибиторов без их предварительной подготовки уже остался в прошлом в связи с ужесточившимися экологическими требованиями. Поэтому, если учесть большой объем образующихся коксохимических фенолов при термической переработке углей необходимо разрабатывать такие пути предварительной обработки фенолов, которые бы компенсировали выявившиеся в процессе многолетней эксплуатации недостатки данного класса техногенных фенолов.

Целенаправленный поиск таких путей подготовки фенолов позволил нам разработать два варианта модификации коксохимических фенолов, защищенные патентами РФ №№ 2265005 (2005 г) и 2290394 (2006 г). Суть модификации коксохимических фенолов заключается в их целенаправленной олигомеризации путем либо фенолформальдегидной поликонденсации, либо путем окислительного сочетания.

Изменение молекулярной массы фенолов при олигомеризации позволяет не только устранить один из основных недостатков техногенных фенолов – их растворимость в воде, но и существенно повысить основной показатель – их ингибирующую активность. Так, при фенолформальдегидной конденсации сырых коксохимических фенолов, содержащих в среднем около 60% масс. одноатомных фенолов и около 30% фенолов двухатомных, без их предварительного энергоемкого фракционирования заметно увеличивается их ингибирующая активность, что наглядно иллю-

стрируется нижеприведенным рисунком. В настоящее время значительно упрощена технология модификации коксохимических фенолов и ведется подготовка к выработке опытной партии фенольного ингибитора с целью его дальнейших опытно-промышленных испытаний на установке ЭП-300 Ангарского завода полимеров. Необходимо отметить, что к настоящему времени на основе полученных модифицированных фенолов в лаборатории разработаны еще более эффективные композиции.

Практика показала, что для процесса переработки жидких продуктов пиролиза и для производства индивидуальных мономеров, например, стирола один и тот же ингибитор проявляет совершенно разные свойства. Так, например, описанный выше фенольный ингибитор оказался совершенно неэффективным в производстве стирола. Поэтому в дальнейшем нами была разработана совершенно иная схема получения фенольного ингибитора для производства стирола. Испытание полученного фенольного соингибитора в сочетании с основанием Манниха позволило получить композицию, по своим ингибирующим свойствам практически не уступающую ныне широко предлагаемым зарубежными фирмами композициям на основе нитроксильных радикалов и значительно превосходящую ныне используемую в данном производстве композицию на базе диоксимхинона. Результаты лабораторных испытаний новой предложенной ингибирующей композиции, приведенные в таблице, указывают на ее высокую эффективность.



Зависимость эффективности ингибирования исходных (нижняя кривая) и модифицированных (верхняя кривая) коксохимических фенолов от их расхода

Таким образом, предложенные варианты модификации техногенных коксохимических фенолов позволяют вновь целенаправленно использовать относительно доступное и дешевое сырье для получения эффективных ингибиторов полимеризации для различных нефтехимических производств.

Применяемая система % к массе стирола	Время, мин			
	60	90	120	150
	образование полимера, масс. %			
1. ОМ (0,03) + МФС (0,045)	0,08	0,12	0,23	0,35
2. ОМ (0,03)	0,88	1,51	3,68 (муть)	8,81 (муть)
3. МФС (0,045)	0,21	0,68	1,93	4, 61 (муть)
4. ОМ (0,02) + МФС (0,03)	0,19	0,29	0,41	0, 79
5. ОМ (0,025) + МФС (0,025)	0,24	0,38	0,55	0, 81
6. ОМ (0,03) + МФС (0,03)	0,35	0,63	0,79	1,00
7. ДОХ(0,006)+0,2[ОМ(0,025)+ ПНФ(0,0125)] + 0,8(ОМ+ПНФ) – 1 ч	0,33	0,66	1,35	1,91
8. ОМ (0,025) + МФС (0,05)	0,10	0,19	0,32	0,44

БИОРЕАКТОР ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНОГО ГЛУБИННОГО КУЛЬТИВИРОВАНИЯ МИЦЕЛИАЛЬНЫХ ФОРМ МИКРООРГАНИЗМОВ

О.В. Тримасова, К.А. Смирнов, А.Г. Шведов, Ю.Д. Алашкевич

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

Моделирование, расчет и конструирование новых типов биореакторов является непременным условием повышения производительности микробиологических процессов с использованием нерастворимых субстратов.

Тип биохимического реактора и его конструктивные характеристики во многом определяются спецификой ферментационного процесса, для которого он предназначен [1]. Особенности используемого сы-

рья, состава и физико-химических свойств ферментационных сред, а также применяемых культур микроорганизмов (например, наличие гиф у мицелиальных грибов) приводят к необходимости выбора ферментеров с альтернативными способами перемешивания и аэрации среды [2].

В данной работе описан лабораторный образец биологического аппарата для глубинной ферментации микроорганизмов на нерастворимых субстратах в стерильных условиях.

В последние годы значительно возросли ассортимент и количество нерастворимых субстратов (целлолигниновые природные, возобновляемые в процессе фотосинтеза материалы и др.), подлежащих трансформации при помощи микроорганизмов. В качестве доступной сырьевой базы для проведения экспериментов используются отходы целлюлозно-бумажной промышленности, такие как кора и лигнин. Последние перед загрузкой в биореактор подвергаются размолу до определенного фракционного состава, отдельно подбираемого для каждого штамма-продуцента.

Основанием для проектирования данного биореактора послужило выведение новых штаммов – продуцентов, культивирование которых эффективно лишь на нерастворимых растительных субстратах. В результате микробиологического синтеза, осуществляемого в гетерогенной многофазной системе газ – жидкость – клетка – нерастворимый субстрат, достигается получение целевого продукта в виде гриба продуцента. В качестве посевного материала используются микроорганизмы мицелиального типа – микромицеты и базидиомицеты.

В настоящее время культивирование мицелиальных форм микроорганизмов осуществляется в растильных камерах с установленными в них кюветами. При кюветном способе культивирования продуцент растет на поверхности твердофазного субстрата, что требует использования слишком больших производственных площадей [3]; возникают сложности при обеспечении стерильности; выполнение многих операции осуществляется вручную. Эта система трудоемка, малопроизводительна и неэкономична. Многочисленные варианты улучшения (за счет механизации) растильных установок не решили данную проблему [4].

В силу высокой интенсивности и производительности наибольший практический интерес представляют ферментеры для глубинного культивирования микроорганизмов [2].

По сравнению с поверхностным культивированием глубинное имеет следующие преимущества: для мицелия, растущего в толще питательной среды, создаются одинаковые условия (физические, химиче-

ские); перемешивание питательной среды и непрерывная аэрация способствует росту мицелия и накоплению продуктов обмена, так как во встряхиваемых культурах растворение и скорость диффузии кислорода выше, чем в стационарных; сокращается срок ферментации и увеличивается количество получаемого продукта за счет увеличения области контакта фаз; есть возможность использования ферментеров, позволяющих регулировать ферментационный процесс.

Глубинные системы, не смотря на необходимость специального дорогостоящего оборудования, определенных штаммов-продуцентов, специального сырья и большого количества стерильного воздуха, экономичнее поверхностных [5].

В настоящее время культивирование мицелиальных микроорганизмов глубинным методом осуществляется на жидких субстратах. Мицелиальные ферментационные среды представляют собой суспензию микроорганизмов, характеризующихся большим отношением длины к диаметру. Структура мицелия способствует образованию малоподвижных околоклеточных (-агрегатных, -мицелиальных) слоев культуральной жидкости, через которые транспорт веществ осуществляется диффузионным механизмом, искажающим кинетику роста популяции и ее биосинтетической деятельности. Согласно теории массопередачи этот процесс можно интенсифицировать перемешиванием, т. е. увеличением количества энергии, вводимой в ферментатор, применяя при этом такие системы мешалок, которые обеспечивают максимальный подвод энергии к фазовому переходу жидкость - клетка. Но в этом процессе интенсификации транспорта веществ проявляется второй аспект – мицелий чувствителен к физико-механическим воздействиям, в том числе к сдвиговым усилиям при диссипации энергии в виде микротурбулентных потоков, соизмеримых с размерами мицелиальных клеток [4].

Для культивирования мицелиальных грибов выбор аппаратов весьма ограничен. В преобладающем большинстве это герметичные стерилизуемые реакторы, изготовленные из дорогостоящих сталей, легированных цветными металлами, и снабженные мешалками [2]. Однако биореакторы с механическими мешалками обладают рядом недостатков:

1. Поверхностный массообмен в аппарате по причине хаотичного, неорганизованного перемешивания недостаточен для многих культур клеток и микроорганизмов;

2. В процессе перемешивания образуются высоко турбулентные и застойные зоны, вследствие чего подвод питания клеткам и отвод метаболитов осуществляются неравномерно;

3. Культивируемые микроорганизмы гибнут из-за механического воздействия на них лопастей мешалки и возникающих срезающих напряжений возле них;

4. Возникающие микрозоны локальных перегревов на концах лопаток перемешивающего устройства, оказывают губительное воздействие на клетки;

5. Обильное пенообразование не позволяет использовать весь объем аппарата, а применение химического пеногасителя снижает качество конечного продукта и удорожает процесс.

Эти недостатки связаны с травмируемостью клеток микроорганизмов при перемешивании, недостаточностью массообмена, высоким энергопотреблением, наличием турбулентных и застойных зон. Как известно, наличие слабоперемешиваемых застойных зон отрицательно сказывается на протекании микробиологического процесса, приводит к инфицированию культуры и снижению активности клеток [2].

Для получения гриба продуцента на растительном субстрате глубинным способом предлагается использование ферментера, в котором аэрация и перемешивание будет осуществляться за счет создания кипящего слоя среды.

Аппаратам с кипящим слоем свойственны следующие преимущества:

1) закономерное изменение скорости снизу вверх дает возможность одновременно обрабатывать твердые частицы разных размеров и в режимах различной интенсивности;

2) варьирование геометрическими и скоростными параметрами воздушных потоков позволяет псевдоожижать комкающиеся и слипающиеся материалы.

Кроме этого, аппарат с кипящим слоем, в отличие от классических установок с механическими мешалками, одновременно обеспечивает щадящие условия для роста микроорганизмов и высокие массообменные характеристики. Интенсивно движущиеся и перемешивающие частицы твердой фазы, благодаря своей высокой теплоемкости, обеспечивают хорошее выравнивание температуры по объему аппарата, что немаловажно для температурочувствительных биопроцессов.

Кипящий слой в аппарате создается осевым и тангенциальными потоками воздуха. Процесс культивирования состоит из двух регулярно чередующихся этапов. На одном этапе происходит интенсивное псевдоожижение всей биомассы, что обеспечивает высокую растворимость и скорость диффузии кислорода, активный контакт микроорганизмов с субстратом. Второй этап процесса осуществляется в фильт-

рующем режиме среды, при котором идет процесс роста как субстратного, так и воздушного мицелия (конидий). Совмещение осевого и тангенциального подвода воздуха в рабочую камеру не только интенсифицирует тепло- и массообменные характеристики процесса, но и обеспечивает равномерное перемешивание ферментативной среды, что имеет большее значение для технологии.

Кроме того, ряд продуктов тонкого микробиологического синтеза термически нестоек, что требует применения пониженных температур и быстрого проведения процессов выделения после стадии культивирования. Твердофазный глубинный способ культивирования мицелиальных форм микроорганизмов на нерастворимых природных материалах позволяет получать целевой продукт высушиванием, исключая сложные механические и физико-химические процессы отделения готового продукта от субстрата, т. к. в результате активного взаимодействия последние почти полностью перерабатываются микроорганизмами.

Проанализировав ныне действующее оборудование для культивирования мицелиальных грибов на твердофазных субстратах, можно сделать вывод о необходимости проектирования нового более производительного и экономичного биореактора, обеспечивающего выход качественного продукта в необходимых объемах. Альтернативой в данном случае может стать биологический аппарат с кипящим слоем, обеспечивающий высокие количественные и качественные показатели готового продукта.

Литература

1. Кафаров В.В., Винаров А.Ю., Гордеев Л.С. Моделирование биохимических реакторов. М., 1979. 344 с.
2. Винаров А.Ю., Гордеев Л.С., Кухаренко А.А., Панфилов В.И. Ферментационная аппаратура для процессов микробиологического синтеза / под ред. В.А. Быкова. М., 2005. 278 с.
3. Цыренов В.Ж. Основы биотехнологии: Культивирование изолированных клеток и тканей растений: учебно-методическое пособие. Улан-Удэ, 2003. 58 с.
4. Виестур У.Э., Кузнецов А.М., Савенков В.В. Системы ферментации. Рига, 1986. 174 с.
5. Логачева О.А., Сазонова В.Е., Шатурина Л.П. Введение в биотехнологию: методические указания. Красноярск, 1998. 28 с.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

И.И. Баштан-Кандыбович, М.А. Зильберглейт

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, Минск, 220050 (Республика Беларусь)
E-mail: iryna_kandy@mail.ru

Широкое использование древесины в технологиях химической переработки и одновременно возрастающие требования по охране окружающей среды обуславливают необходимость проведения исследований, конечной целью которых является разработка технологических процессов эффективного использования всей биомассы древесины. Химическая переработка древесного материала тесно связана с проблемой утилизации отходов, основным из которых является технический гидролизный лигнин.

Одним из перспективных направлений утилизации гидролизного лигнина является получение из него биологически активных препаратов (БАП) и эффективных микроэлементных удобрений для растениеводства.

Большинство применяемых в настоящее время в мировой практике биологически активных препаратов – продукты химического синтеза, которые могут представлять серьезную опасность для окружающей среды [1]. К тому же Республика Беларусь не располагает собственной базой их производства и вынуждена тратить значительные валютные средства на приобретение БАП за рубежом.

В настоящее время отсутствуют научные основы получения биологически активных препаратов из древесных отходов. Направленная биодеструкция лигноцеллюлозных материалов, которая позволяет получить продукт, содержащий гумусовые кислоты, является одним из наиболее перспективных направлений переработки крупнотоннажных отходов химической и механической переработки древесины. Учитывая потребность сельского и лесного хозяйства в малозатратных, экологобезопасных путях повышения урожайности и улучшения качества

продукции, разработка научных основ получения БАП из лигноцеллюлозных материалов является своевременной и актуальной.

Широко распространенными природными биостимуляторами являются гумусовые вещества почвы [2–4]. При образовании этих веществ активную роль играет лигнин, который постепенно превращается в гумусовые вещества, пройдя стадии окислительной деструкции. Для получения комплексообразователей из технического гидролизного лигнина кроме химической модификации возможна и его биологическая деструкция. Известно, что из биологически гумифицированного гидролизного лигнина возможно выделение водорастворимых гумусоподобных веществ [5, 6]. Поэтому нами предпринято исследование по их использованию в качестве комплексонов.

Объектом исследования служил технический гидролизный лигнин. Гумификацию гидролизного лигнина проводили в течение 60–90 сут при поддержании постоянной температуры (55 °С) и аэрации.

При исследовании химической структуры веществ гуминовой природы очень важным показателем является содержание функциональных групп и, в первую очередь, карбоксильных групп и фенольных гидроксилов, так как они в значительной мере влияют на реакционную способность и биологическую активность гуминовых кислот (ГК) [7].

Установлено, что состав функциональных групп выделенных ГК отличается от почвенных более низким содержанием карбоксильных и карбонильных групп, а также значительным увеличением содержания фенольных гидроксилов. Однако увеличение времени гумификации гидролизного лигнина способствует перераспределению кислородсодержащих групп. Причем для препаратов гидролизного лигнина наблюдается рост числа карбоксильных и карбонильных групп (табл.). Таким образом, гумификацию древесных отходов можно рассматривать как процесс окислительного кислотообразования.

Функциональный состав препаратов гуминовых кислот

Объект гумификации	Время гумификации, сутки	Содержание функциональных групп в гуминовых кислотах, мг-экв/100 г			
		$OH_{алиф.}$	$OH_{фен.}$	C=O	-COOH
Лигнин гидролизный	30	71	308	12	12
	60	281	285	11	30
	90	98	224	83	59
Почва		74–330	194–325	307–813	273–506

Установлено, что для биодеструктированного гидролизного лигнина суммарное содержание функциональных групп, ответственных за комплексообразование, оказывается выше в образцах, которые подверглись гумификации в течение 60 суток.

Были получены комплексы гуминовых кислот, выделенных из гумифицированного гидролизного лигнина с металлами (медь, цинк, железо, марганец). Константы устойчивости комплексов определяли потенциометрическим титрованием по Бьерруму.

В результате проведенных исследований установлено, что чем больше величина константы устойчивости, тем более прочный комплекс образуется, тем медленнее ион металла будет поступать в почвенный раствор. То есть действовать на растения пролонгированно. Полученные данные позволят создавать смешанные металлокомплексы для использования их в растениеводстве в качестве стимуляторов и регуляторов роста.

Литература

1. Varshal G., Velyukhanova T., Khushvakhtova S. e.a.The role of humus acids in the processes of dispersion and accumulation of heavy metals in natural waters, soils and carbonaceous rocks. // Abstr. 11th Annual International Conference on Heavy Metals in the Environment, Ann Arbor, Mich., 2001. V. 26. №8. P. 647–648.
2. 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. 82–87.
3. Martyniuk H., Wiekowska J., Lipman J. The study of influence of metal ions on thermal decomposition of humic acids // J. Therm. Anal. and Calorim. 2001. V. 65. №3. P. 711–721.
4. Наумова Г.В., Жмакова Н.А., Овчинникова Т.Ф., Пироговская Г.В. Гуминовые препараты – эффективные биологически активные добавки к новым формам минеральных удобрений // Физика и химия торфа в решении проблем экологии: тез. докл. межд. симпозиума, Минск, 2002. С. 210–211.
5. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М., 1990. 325 с.
6. Davies Geoffrey, Ghabbour Elham A., Steelink Cornelius Humic acids: Marvelous products of soil chemistry // J. Chem. Educ. 2001. V. 78. №12. P. 1609–1614.
7. Кандыбович И.И. Получение гуминовых кислот из гидролизного лигнина и их характеристика // Труды БГТУ. Сер. химии и технологии орган. в-в. 2004. Вып. XII. С. 72–77.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕССОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА

Д.В. Ершов[1], Е.В. Идельсон[2], А.В. Рудковский[3], Е.Н. Чунарев[3], В.А. Штонда[2], М.Л. Щипко[1]

[1] Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: ershov_dv@mail.ru

[2]ООО «Сибирский институт новых технологий», Красноярск (Россия) E-mail: pps2004@bk.ru

[3]Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия)
E-mail: shchipko@krsk.info

В разработке современных плитных материалов наблюдается отчетливая тенденция к сокращению применения синтетических связующих представляющих экологическую опасность. Одним из методов модификации древесины решающим эту задачу является гидротермальная обработка, в частности взрывной автогидролиз [1].

При взрывном автогидролизе древесная биомасса подвергается обработке водяным паром без введения катализаторов. Так как полисахариды гемицеллюлоз древесины частично ацетилированы, то при повышенной температуре протекают реакции деацетилирования с образованием уксусной кислоты, а при распаде сахаров генерируется муравьиная кислота. В этих условиях происходит гидролиз и деполимеризация лигноуглеводного комплекса древесной биомассы, причем по мере увеличения количества кислот, образующихся в ходе процесса, ускоряется общий гидролиз углеводов [2, 3].

В работе [3] методами оптической и электронной микроскопии установлено, что в результате парового взрыва происходит разделение несовместимых компонентов клеточных оболочек. Ламеллярное строение клеточной стенки в процессе парового взрыва сохраняется, увеличивается лишь ширина ламелл. Известно также, что активация методом взрывного автогидролиза позволяет извлекать из низкосортной древесины

осины до 12 вес.% индивидуальных моносахаров и до 28 вес.% низкомолекулярного лигнина [4]. Упомянутые факты позволяют рассчитывать, что при определенных условиях древесина осины, обработанная методом взрывного автогидролиза, будет содержать достаточное количество компонентов, выполняющих при прессовании роль связующего.

Целью данной работы являлось изучение влияния условий обработки древесины осины на механические свойства получаемых прессованных материалов.

В качестве сырья использовалась технологическая щепа древесины осины Красноярского ЦБК. Перед измельчением щепу высушивали до воздушно сухого состояния (8–10%). Измельчение осуществляли на дезинтеграторе марки «8255 Nossen» (Германия), были получены три образца: крупная фракция с размером частиц 0-4 мм, средняя фракция – 0–1,5 мм, мелкая фракция – 0–0,8 мм. Взрывной автогидролиз образцов массой 0,1 кг осуществляли на установке описанной в работе [4]. Полученные образцы вновь доводили до воздушно сухого состояния и подвергали прессованию в обогреваемой прессформе с внутренним диаметром 60 мм на штемпельном прессе, обеспечивающем давление на образце до 50 МПа. Для полученных образцов определялась твердость (ГОСТ 11843-76); влажность, плотность, водопоглощение (ГОСТ 10634-88), предельная прочность при изгибе (10635-88).

Влияние измельчения древесины осины на твердость образцов, подвергнутых обработке взрывным автогидролизом при температуре 200 °С, давлении 4,0 МПа и выдержке 30 с, а затем спрессованных при температуре 85±3°С, иллюстрируют данные представленные на рисунке 1.

Твердость образцов, полученных из сырья с крупным и средним размером частиц, различается незначительно и во всем диапазоне давлений прессования примерно в 1,5 раза меньше, чем из образцов, полученных из мелкой фракции. Следовательно, для получения прессованных материалов из древесины осины без применения дополнительного связующего целесообразно ее измельчать до размера частиц менее 0,8 мм. При исследовании влияния температуры автогидролиза на свойства получаемых образцов было установлено, что при использовании мелкой фракции древесины и температуре более 200 °С наблюдается обуглероживание обрабатываемого материала, поэтому эксперименты проводились при температуре 200 °С с варьируемыми параметрами: давление и продолжительность выдержки, результаты представлены на рисунке 2.

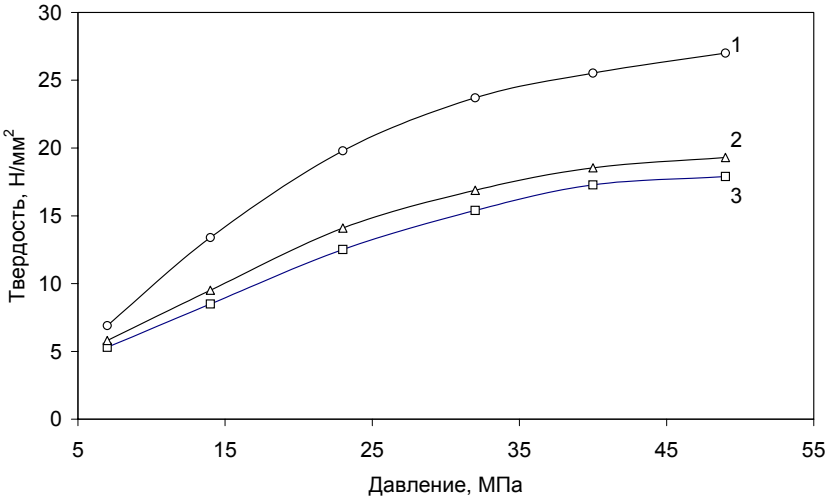


Рис. 1. Влияние степени измельчения древесины осины и давления на твердость прессованных образцов. Кривые: 1 – мелкая фракция (0–0,8 мм), 2 – средняя фракция (0–1,4 мм), 3 – крупная фракция (0–4 мм)

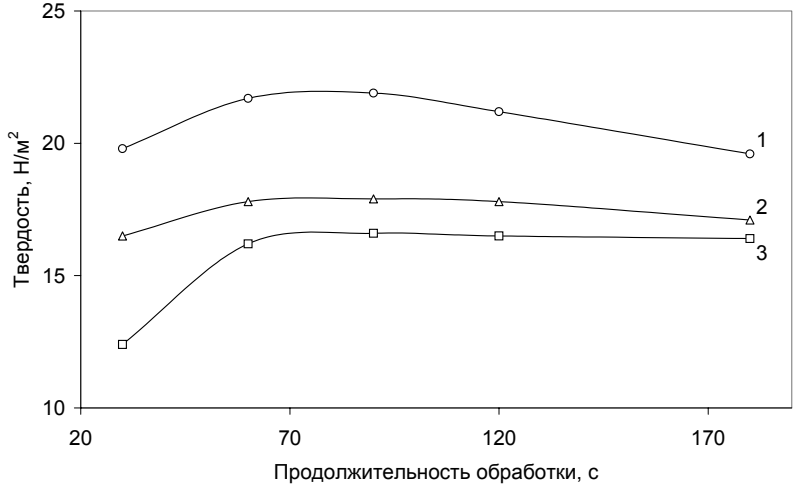


Рис. 2. Влияние режима взрывного автогидролиза при 200°С на твердость прессованных образцов. Кривые: 1 – давление 4 МПа, 2 – 3 МПа, 3 – 2МПа

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что для достижения поставленной цели оптимальными условиями взрывного автогидролиза являются: температура 200 °С, давление 4 МПа и выдержка около 60 с.

Влияние условий прессования на твердость прессованных образцов при их выдержке под давлением в течении 5 мин. приведено на рисунке 3.

Судя по полученным результатам, наиболее приемлемый диапазон условий прессования составляет 20–25 МПа при температуре 120–140 °С.

Данные о свойства прессованных материалов из древесины осины фракции – 0,8 мм, подвергнутой взрывному автогидролизу при температуре 200 °С, давлении 40 МПА в течении 60 с, с последующим прессованием при температуре 120 °С и давлении 23 МПа, приведены в таблице. Добавки, упомянутые в таблице, смешивались с древесным материалом непосредственно перед прессованием, при этом суммарная масса образца принималась за 100%.

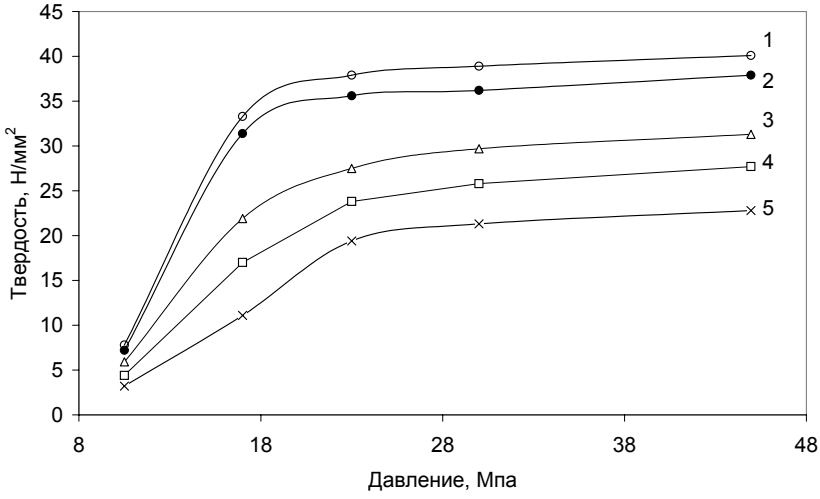


Рис. 3. Влияние условий прессования на твердость образцов. Кривые: 1 – температура прессования 140 °С, 2 – 120 °С, 3 – 100 °С, 4 – 80 °С, 5 – 60 °С

Свойства прессованных материалов на основе подвергнутой взрывному автогидролизу древесины осины

Состав образца		Плотность, кг/м^3	Твердость, Н/м^2	Прочность на изгиб, МПа	Водопоглощение, %	Водоразбухание, %
ОПА*, %	Добавка, наименование/%					
100	-	1,27	37,2	35,9	11,2	9,6
90	опилки осины/10	1,18	32,4	30,7	18,7	15,8
80	тоже/20	1,10	25,1	25,5	22,1	24,3
70	тоже/30	1,03	18,9	16,0	67,5	71,4
50	тоже/50	0,99	14,5	11,4	Образец разрушился	
90	графит/10	1,35	36,1	18,7	21,5	15,3
95	МС*/5	1,22	29,4	32,7	19,8	13,1
ДВП*		0,94	22,4	26,5	21,2	22,7

*ОПА – осина, подвергнутая автогидролизу, МС –- краситель метиленовый-синий, ДВП – промышленный образец древесно-волокнистой плиты

Представленные результаты доказывают, что обработка методом взрывного автогидролиза при соответствующем подборе технологических режимов позволяет получить из древесины осины прессованные материалы по основным показателям превосходящие древесноволокнистые плиты, выпускаемые промышленностью. При этом количество образующихся при гидротермической обработке компонентов, играющих роль связующего, достаточно для получения прочных образцов. Более того, возможно введение в сырье для прессования 10-20% твердых наполнителей, что открывает новые возможности для модификации свойств прессованных материалов.

Литература

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. Гравитис Я.А. Теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы// Химия древесины. 1987. №5. С. 3–21.
3. Каллавус У.П., Гравитис Я.А. О воздействии парового взрыва на ультраструктуру древесины // Химия древесины. 1990. №6. С.66–73.
4. Ефремов А.А., Кузнецов Б.Н., Кротова И.В., Кузнецова С.А., Винк В.А. Влияние условий термокаталитической активации древесины осины на состав водорастворимых продуктов // Химия природных соединений. №6. 1995. С. 20–25.

НОВЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕСС-МАСС НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

И.Б. Катраков, В.И. Маркин, Н.Г. Базарнова

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул (Россия) E-mail: katrakov@chem.asu.ru

Существующие в настоящее время в России технологии производства строительных материалов базируются на использовании в качестве связующего феноло- или мочевиноформальдегидных смол. Данные реагенты опасны для человека не только при их производстве, но и в процессе эксплуатации готовых изделий. И если учесть, что плитные строительные материалы – основа индустриального домостроения и мебельного производства, то проблема разработки новых экологически чистых плитных материалов переходит из обычных проблем в разряд актуальнейших.

В отношении сырья плитное производство стало доступным и многообразным – от традиционных отходов лесопиления до использования отходов переработки сельскохозяйственного производства. Структура этих производств нуждается в совершенствовании в направлении развития углубленной химической, химико-механической и биологической переработки всей биомассы растительного сырья.

Новизна предлагаемого нами исследования заключается в том, что плитные материалы изготовлены без связующих веществ, где в условиях предварительной кавитационной обработки древесная матрица сама по себе является и связующим и наполнителем. Это позволяет получить продукты, склеивающие пресс-материал, с заданными эксплуатационными характеристиками, расширить перечень наименований строительных товаров.

Достоинствами разрабатываемой технологии является экологичность эксплуатируемых продуктов, широкий спектр сочетания с различными наполнителями и связующими на основе химически модифицированной древесины, использование различного сырья, в том числе всевозможных отходов, возможность получения изделий различной формы, хорошая обрабатываемость.

Полученные материалы относятся к плитам средней плотности (1190–1350 кг/см^3) с влажностью – 3–9 %. Прочность на изгиб варьиру-

ется от 13 до 22 МПа, водопоглощение за 24 ч – 20–40%, разбухание по толщине за 24 ч – 12–35%. Данные характеристики удовлетворяют требованиям евростандартов EN-312, EN-622 и предъявляемым к ДСтП и ДВП, что позволяет рекомендовать их в качестве новых продуктов с различным спектром применения.

На данном этапе полученные материалы вполне способны выступать в качестве эффективного заменителя ДСтП, ДВП и изготовления конструкционных материалов в различных отраслях промышленности, особенно в строительстве, участвовать в национальном проекте «Достойное жилье».

ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ MDF ОТ КОНСТРУКТИВНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РАЗМАЛЫВАЮЩИХ МАШИН

В.Н. Матыгулина, Н.Г. Чистова, А.В. Рубинская, Ю.Д. Алашкевич

Лесосибирский филиал Сибирского государственного технологического университета, Лесосибирск (Россия)
E-mail: info@lfsibgtu.ru

Проблема переработки и 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 в комплексной переработке древесины [1].

С этой целью в последние годы развиваются производства, которые специализируются на переработке отходов деревообрабатывающих предприятий, а также отходов лесосек и складов сырья. К производствам такого направления можно отнести заводы по производству древесноволокнистых плит.

Производство древесноволокнистых плит является сложным технологическим процессом. На качество древесного волокна, а также готовой MDF весьма существенное влияние оказывают различные переменные факторы (породный состав и качество технологической щепы, вид и количество применяемых химических добавок, циклограмма

прессования), а также неконтролируемые переменные факторы (изменение давления пара в системах, концентрация массы и т.д.) [2]. Несмотря на то, что в настоящее время существует множество методов контроля технологических параметров, а также качественных характеристик древесного волокна и готовой древесноволокнистой плиты, на предприятиях Ангаро-Енисейского региона, выпускающих плиты различных видов, данные показатели контролируются недостаточно. Поэтому необходимо изучать данную проблему, разрабатывать и внедрять в производственный процесс новые, перспективные способы и методы оценки качественных и количественных показателей.

Наиболее перспективным лесоперерабатывающим предприятием в Лесосибирском промышленном узле является ЗАО «Новоенисейский лесохимическии комплекс». Это предприятие уже более 40 лет успешно работает как на внутреннем, так и на внешних лесных рынках. Для повышения уровня комплексного использования древесины и увеличения прибыли, в составе предприятия имеются заводы по производству древесноволокнистых плит мокрым и сухим способами, а также в ближайшем будущем планируется ввод в эксплуатацию линии по производству MDF.

Экспериментальная часть. В связи с ближайшим пуском строящейся линии по производству MDF, специалисты Лесосибирского филиала СибГТУ активно ведут исследования в области процесса получения древесноволокнистой массы, т.е. размола, как одного из основных технологических процессов получения MDF. Для чего в настоящей работе исследовалось влияние основных технологических и конструктивных параметров размалывающих машин на качество помола древесноволокнистой массы.

Для решения поставленных в работе задач был проведен ряд экспериментов на ЗАО «Новоенисейский ЛХК» непосредственно в промышленных условиях на промышленном оборудовании предприятия.

На исследуемом предприятии подготовка древесного волокна для производства плиты осуществляется на быстроходном дисковом рафинере PR-42. В результате поисковых экспериментов установлено, что на качество помола древесноволокнистой массы оказывает влияние множество конструктивных и технологических параметров размольной установки. Исследования также показали, что наибольшее влияние на качество помола оказывают износ сегментов (отношение ширины ячейки

ножа к его высоте), зазор между размалывающими дисками и число оборотов нижнего шнека, подающего щепу в размольную камеру [1].

Для более полной оценки качественных показателей древесноволокнистой массы при исследовании нами использовались различные способы: определение градуса помола массы на приборе «Дефибратор-секунда», принцип действия которого основан на определении скорости обезвоживания массы в единицу времени; определение степени помола на лабораторной установке, спроектированной и изготовленной на базе Лесосибирского филиала СибГТУ, принцип действия которой основан на изменении сопротивления навески массы различной степени помола при прохождении через нее потока воздуха с постоянной скоростью фильтрации; определение фракционного состава волокна на лабораторном гирационном фракционаторе.

На предприятии при производстве древесноволокнистых плит сухим способом степень помола древесноволокнистой массы не определяется. Качество помола оценивается лишь визуально, в связи с чем качественные показатели готовой плиты в процессе ее производства меняются и их трудно выдержать постоянными.

Программа экспериментальных исследований реализована комплексом активных многофакторных опытов. Для получения регрессионных зависимостей был спланирован и реализован композиционный униформ-рототабельный план, в основе которого лежит регрессионный анализ, включающий метод наименьших квадратов и статистическую обработку данных. Данный план позволяет построить модель, с одинаковой точностью предсказывающую значение отклика в точках равноудаленных от центра плана и с наибольшей точностью в точках, расположенных в его окрестности. На наш взгляд, реализация такого плана исследований наилучшим образом подходит для обработки результатов представленного эксперимента [3].

Обработка результатов эксперимента осуществлялась в пакете программы «STATISTICA-6». Расчет производился по Квази-Ньютоновскому методу.

Обсуждение результатов. В результате обработки экспериментальных данных получена зависимость показателя размола (Fr) от конструктивных и технологических параметров размольной установки. Уровни и интервалы варьирования исследуемых факторов представлены в таблице 1.

Уровни и интервалы варьирования исследуемых факторов

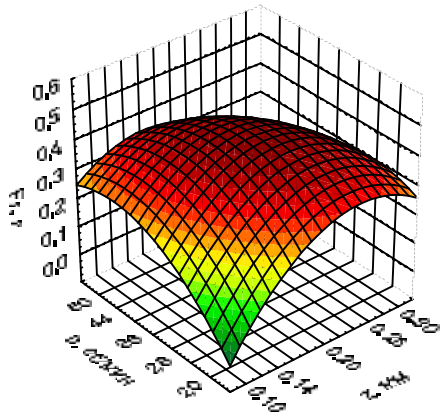
Наименование фактора	Обозначения		Уровни варьирования факторов				
	натурал.	нормализ.	–1,682	–1	0	+1	+1,682
Износ сегментов	*L/h*	X_1	1,15	1,58	2,2	2,86	3,29
Зазор между дисками, мм	σ	X_2	0,1	0,14	0,2	0,26	0,3
Обороты нижнего шнека, об/мин	*n*	X_3	20	28	36	44	50

В результате реализации схемы регрессионного анализа и оценки степени влияния каждого входного технологического фактора на выходную величину была получена следующая математическая модель

$$Fr=–0,793649–0,027804\cdot L/h+0,035325\cdot z+ \\ +5,9600005\cdot n+0,003505\cdot L/h^2–0,000319\cdot z^2–12,6111\cdot n^2– \\ 0,001221\cdot L/h\cdot z+0,423177\cdot L/h\cdot n–0,049479\cdot z\cdot n \qquad (1)$$

Коэффициенты, стоящие перед факторами, говорят о значимости входных параметров и влиянии их на исследуемые факторы, а также их парное взаимодействие на выходную величину.

Графические зависимости, представленные на рисунке, представляют собой поверхности отклика, построенные в трехмерной системе координат для натуральных обозначений факторов. Для построения таких графиков один из факторов фиксируют, и изменяют значения двух других факторов, поэтому представленные поверхности отклика позволяют увидеть не только влияние отдельного фактора на отклик, но и взаимодействие двух факторов [1].



Зависимость качества помола массы от зазора между размалывающими дисками и числа оборотов нижнего шнека

Из графика, представленного на рисунке, хорошо видно, как изменяется показатель фракционного состава волокна (Fr) при изменении величины рабочего зазора между сегментами и числа оборотов нижнего шнека, а износ сегментов фиксировался на среднем уровне (L/h = const = 2,22). Так, при увеличении значения зазора до 0,20 мм, величина показателя размола максимально увеличивается до значения 0,48 г. При тех же значениях зазора при увеличении числа оборотов нижнего шнека от 20 до 36 об/мин, наблюдается тенденция к увеличению Fr, соответственно результаты обработки данных показали, что наилучшие показатели достигаются при значениях z=0,20 мм, n=36 об/мин.

Выводы. Таким образом, на основании проведенных исследований найдены зависимости основных качественных характеристик древесного волокна от конструктивных и технологических параметров размольной установки, что позволяет наметить пути улучшения качественных показателей плиты и обеспечить прогнозирование наиболее эффективного способа подготовки волокнистого материала в производстве MDF.

Литература

1. Чистова Н.Г. Размол древесноволокнистой массы на промышленных установках при производстве ДВП: дис. … канд. техн. наук. Красноярск, 2000. 193 с.
2. Пижурин А.А., Розенблит М.С. Исследование процессов деревообработки. М., 1973. 119 с.

МОДИФИКАЦИЯ БИОДЕСТРУКЦИИ ДОРОЖНЫХ ВЯЖУЩИХ И ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ СМЕСЕЙ РАСТИТЕЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

В.П. Киселев, В.С. Филимонов, М.Б. Бугаенко, А.А. Ефремов

Сибирский федеральный университет, Институт архитектуры и строительства, пр. Свободный, 82, Красноярск, 60074 (Россия)

Строительные материалы, приготовленные на органических вяжущих (гудронах, битумах), используются для приготовления гидроизоли-

рующих мастик, кровельных материалов, но в основном для устройства асфальтобетонных покрытий. Все они в процессе эксплуатации подвергаются воздействию факторов «старения», что приводит вначале к их локальным повреждениям, а в конечном итоге к полному разрушению.

В текущей литературе широко обсуждается изменение свойств органоминеральных смесей при воздействии механических, физических и химических факторов [1–3]. В работах [4–6] показано, что строительные материалы и изделия на неорганических вяжущих: цементных, полимер – цементных, серных, гипсовых и других подвержены интенсивному биологическому разрушению. Процессы биологического разрушения таких материалов изучены в лабораторных и производственных условиях, предложены фунгицидные добавки, повышающие долговечность композитов пенобетонов и серобетонов [5–6]. Это позволяет использовать накопленный опыт и для оценки биологического сопротивления асфальтобетона.

В связи с этим в данной работе изучена устойчивость к действию микроорганизмов и плесневых грибов дорожных органоминеральных смесей, компонентов смесей и уложенного в покрытие асфальтобетона, а также защита материалов от биокоррозии путем введения в их состав фунгицидных добавок растительной природы.

Определение грибостойкости асфальтобетонных смесей и их компонентов проводилось по ГОСТ 9.049 –91.

Данные, полученные нами при изучении грибостойкости использованных в работе образцов асфальтобетона и основных компонентов органо-минеральных смесей представлены в таблице 1.

Иследования показали, что на всех образцах асфальтобетона преобладал рост грибов *Aspergillus niger*, *Trichoderma viride*, *Cladosporium resinae*. Образцы асфальтобетона при испытании в лабораторных условиях по методу 2 (когда изделие без очистки от внешних загрязнений заражают водной суспензией спор грибов и выдерживают в условиях, оптимальных для их развития в течении 28 суток) и методу 4 (когда изделие без очистки от внешних загрязнений заражают суспензией спор грибов в питательной среде Чапека-Докса в условиях, оптимальных для их развития, в течении 28 суток) все начинают поражаться грибами на 7–14 сутки после начала эксперимента. При испытаниях в природных условиях через 12 месяцев на образцах стандартного асфальтобетона при микроскопировании также отмечался рост микроорганизмов. На образцах асфальтобетона, взятых из мест, богатых различной микрофлорой, за такое же время отмечался рост грибов и бактерий, видимый невооруженным глазом.

Таблица 1. Грибостойкость аафальтобетона и его компонентов, определенная согласно ГОСТ 9.049–91

Наименование материала	Степень биологического обрастания в баллах			Характеристика по ГОСТ 9.052-75
	Метод 1	Метод 2	Метод 4	
*Свежеприготовленный асфальтобетон	0	2	5	Грибостойкий по методу 1
*Асфальтобетон после 3 лет эксплуатации	2	4	5	Негрибостойкий
Песок	3	5	5	Негрибостойкий
Гравий	0	3	4	Грибостойкий по методу 1
Щебень	0	4	5	Грибостойкий по методу 1
Битум марки БНД $_{90/130}$	0	0	3	Грибостойкий по методам 1 и 2

*Средние данные из 6 проб

Данные таблицы 1 показывают, что наиболее подвержены биодеструкции образцы старого асфальтобетона. Они полностью зарастали плесенью даже без дополнительного источниеа питания, то есть грибы могли использовать такой материал в качестве источника как органического, так и минерального питания. С целью выяснения причин отсутствия грибостойкости у асфальтобетона были проведены исследования стойкости к плесневым грибам компонентов органоминеральных смесей. Песок как материал, содержащий повышенное количество глинистых примесей с органическими остатками, из всех компонентов поражался грибами в первую очередь. Все минеральные компоненты могут быть источником питания для грибов, поскольку могут содержать примеси. Следовательно, одной из основных возможных причин поражения плесенью асфальтобетона является наличие в его составе неорганических компонентов, загрязненных в том числе органическими примесями, доступными для питания плесневых грибов. Для значительного роста грибов на гравии, щебне и свежеприготовленном асфальтобетоне необходим дополнительный источник минерального питания, то есть они могли быть для грибов в основном только источником органического питания. Наиболее стойким к грибам был исходный битум, который не служил для них источником питания и значительно поражался плесенью лишь в присутствии минерального и органического субстратов. В свежеприготовленном асфальтобетоне гидрофобный битум полностью изолировал минеральную часть асфальтобетона от про-

никновения микроорганизмов. При введении добавок в асфальтобетон наблюдается изменение его грибостойкости, которая приведена в таблице 2. Наибольший эффект оказали отстойные смолы пиролиза древесины кедра, фторид натрия и отработанная угольная футеровка электролизеров с различной степенью связывания в ней фторидов.

Из таблицы видно, что стойкость к воздействию плесневых грибов у исследованных нами образцов асфальтобетона неодинакова. Наиболее доступным для плесневых грибов оказался асфальтобетон, эксплуатируемый в течении длительного времени в зараженной микроорганизмами территории. На асфальтобетоне полностью отсутствовал рост грибов при испытании по методу 1 (без дополнительного источника питания) или по методу 2 в том случае, когда он свежеприготовлен, или после введения в него 3,0% следующих биозащитных добавок: фторида натрия, отработанной угольной футеровки электролизеров, отстойныех смолы пиролиза древесины кедра или гидролизного лигнина.

Таблица 2. Грибостойкость асфальтобетона с некоторыми добавками

Наименование образца	Фунгицидная добавка	Количество добавки (%)	Степень биологического обрастания в баллах			Характеристика по ГОСТ 9.052-75
			Метод 1	Метод 2	Метод 3	
1	2	3	4	5	6	7
*Старый	Без добавки	0	5	5	5	Негрибостойкий
Свежеприготовленный	Без добавки	3,0	0	2	5	Грибостойкий по методу 1
**Старый после 3 лет эксплуатации	Основания Шиффа***	3,0	2	4	5	Негрибостойкий
**Старый после 3 лет эксплуатации	Смола пиролиза ДК	3,0	0	4	5	Грибостойкий по методу 1
Свежеприготовленный	Фторид натрия	3,0	0	0	5	Грибостойкий по методам 1и2
Свеже-приготовленный	Угольная футеровка	3,0	0	0	5	Грибостойкий по методам 1и 2
Свеже-приготовленный	Смола пиролиза ГЛ	3,0	0	0	5	Грибостойкий по методу 1

Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7
Свеже-приготовленный	Смола пиролиза ДК	3,0	0	0	5	Грибостойкий по методам 1и 2
*Старый	Угольная футеровка	3,0	1	3	5	Негрибостойкий
*Старый	Смола пиролиза ГЛ	3,0	0	4	5	Грибостойкий по методу 1
*Старый	Смола пиролиза ДК	3,0	0	3	5	Грибостойкий по методу 1
*Старый	Фторид натрия	3,0	1	5	5	Негрибостойкий

∗ Старый после 3 лет эксплуатации на площадках с повышенным риском биозаражения (площадки выгула животных, баки с пищевыми отходвами, свалки – среднее из 12 проб).

∗∗ Старый после 3 лет эксплуатации на автодорогах.

∗∗∗ Другие фунгицидные добавки (тетраметилтиурамдисульфид; основания Шиффа – п-хлор-(1), п-бром-бензилиден-2-нафтил (2), м-нитробензилиден-2-нафтиламин (3); тетрахлорфенилмонохлорацетат) оказали аналогичное действие. ГЛ – гидролизный лигнин, ДК – древесина кедра.

Литература

1. Илиополов С.К., Мардиросова И.В., Углова Е.В. Развитие процессов старения битумов в асфальтобетонных покрытиях асфальтобетонных дорог // Изв. вузов. Строительство. 1994. №3. С.48–52.
2. Углова, Е.В., Илиополов С.К., Мардиросова И.В. Старение асфальтобетона в условиях юга России // Автомобильные дороги. 1993. №4. С. 26–28.
3. Schmidt H., Schnidtke M. Veränderunq des bitumens durch oxidation underhitzunq // Forsch. Strassenbau und Strassenverkehrtechn. 1994. 685. S. 1–191.
4. Соломатов В.И., Ерофеев В.Т., Смирнов В.Ф. Биологическое сопротивление материалов. Саранск, 2001. 196 с.
5. Ерофеев В.Т., Баргов Е.Г., Смирнов В.Ф. Биодеградация и биологическое сопротивление пенобетонов // Изв. вузов. Строительство. 2002. №6. С. 30–35.
6. Ерофеев В.Т., Смирнов В.Ф., Яушева Л.С., Смирнова О.Н. Биологическое сопротивление серобетонов // Изв. вузов. Строительсьво. 2002. №11. С. 29–33.

ТОНКАЯ СТРУКТУРА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ИЗ СКОРЛУПЫ ОРЕХА СОСНЫ СИБИРСКОЙ

М.Ю. Угай[1], Т.Н. Поборончук[2], А.О. Еремина[1], В.С. Петров[2]

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

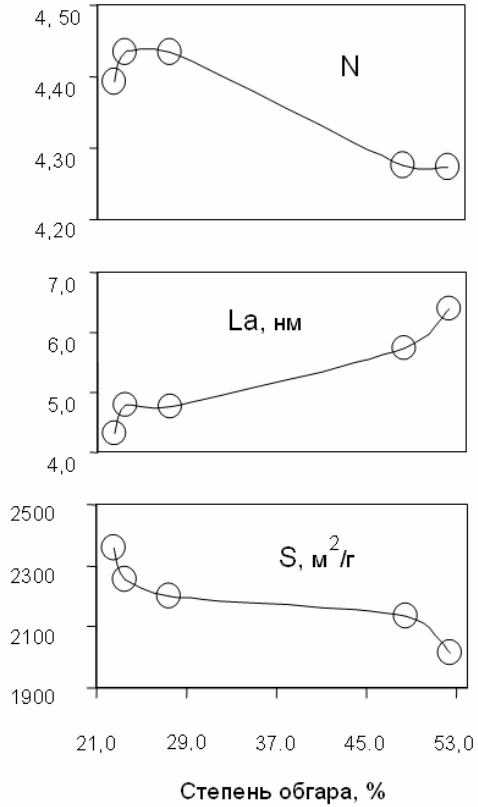
[2]Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: re@sibstu.kts.ru

Запасы кедра – или, точнее, сосны сибирской кедровой Pinus *Sibirica Du Tour* – в Восточной Сибири огромны: чистые кедровые леса (кедрачи) простираются на территории Тывы, Красноярского края, Алтая, Бурятии и составляют 18,7 млн. га. Семена кедра – ядро кедрового ореха – представляют собой уникальный и ценнейший по своим характеристикам продукт, обладающий не только питательными, но и целебными свойствами. В Сибири ежегодно заготавливают более 1 млн. тонн кедрового ореха, и объемы заготовок постоянно растут. В настоящее время в экологически чистых регионах Сибири, таких как Республика Тыва, Саяны, южные районы Красноярского края, Алтай дополнительно создаются новые производства по переработке кедрового ореха, максимально приближенные к сырьевым источникам [1]. В местах промышленной переработки ореха накапливается большое количество отходов в виде скорлупы, которая составляет 51–59% от массы самого ореха. Отметим, что вопросы утилизации такого крупнотоннажного отхода как скорлупа кедрового ореха (СКО) до сих пор не решены, что представляет известную экологическую угрозу.

Перспективным и технически достаточно проработанным направлением утилизации СКО является пирогенетическая переработка, позволяющая замкнуть технологическую цепочку переработки кедрового ореха и сделать ее практически безотходной. Твердым продуктом пирогенетической переработки СКО является уголь-сырец, перерабатываемый в последующем в активные угли для медицинских и экологических целей, имеющие устойчивый рынок сбыта в России.

В данной работе приведены результаты исследования изменений тонкой структуры активных углей из СКО при прогрессирующей паро-

газовой активации, позволяющие объяснить формирование их сорбционных свойств. Для получения угля-сырца пиролиз СКО проводили в щелевидной реторте с наружным обогревом и регулируемой скоростью подъема температуры. Реторта представляла собой камеру размером 0,25×0,05×0,3 м, выполненную из огнеупорной стали. Обогрев осуществляли карбид-кремниевыми стержнями, температуру замеряли в центре реторты. Пиролиз проводили до 550 °С при скорости нагрева 2 град/мин, с последующей выдержкой угля-сырца при конечной температуре в течение 60 мин. При пиролизе в реторте поддерживалось избыточное давление 0,1–0,2 кПа. Полученный уголь-сырец активировали во вращающейся печи перегретым водяным паром при температуре 850 °С до различных степеней обгара.



Изменения рентгеновских параметров со степенью обгара

Для изучения структурных изменений активированных углей использовали метод дифракционного рассеяния рентгеновских лучей. Дифрактограммы активных углей в интервале углов 2Θ = 5...60 град. получены на приборе ДРОН-3 с использованием Cu Kα-излучения (Ni-фильтр) по рутинной методике, в качестве внешнего стандарта использовали хлорид натрия. Обработка дифрактограмм производилась компьютерными методами в рамках традиционной модели турбостратного упорядочения углеродного вещества. Рассчитывались следующие параметры тонкой структуры [2]: межплоскостное расстояние d002 пакета ламелей, протяженность ламелей La в базисной плоскости, толщина пакета ламелей Lc, количество ламелей в пакете N, рентгенографическая плотность ρ и удельная поверхность S упорядоченных областей рассеяния и др. На рисунке представлены некоторые из рассчитанных параметров.

Отметим, что изменения параметра d002 незначительны, составляют около 2% отн. и находятся в пределах ошибок определений (3% отн.). Изменения рентгенографической плотности ρ по определению антибатны изменениям параметра d002 и, соответственно, так же незначительны. Поскольку изменения параметра d002 незначительны, то и параметр N фактически отображает изменения толщины пакета ламелей Lc – в нашем случае в пределах от 1,28 до 1,21 нм (~ 6% отн.). Малый диапазон изменений параметра Lc и постоянство рентгеновской плотности ρ в процессе активации можно отчасти объяснить достаточно высокой структурной однородностью вещества исходного угля-сырца. Такое предположение вполне возможно, поскольку вещество СКО и в морфологическом отношении более однородно, чем какое-либо другое древесное сырье.

Однако монотонные и контрастные изменения параметров La и S (около 33 и 15% отн. соответственно) – в виду результатов работы [3] – позволяют предложить другое объяснение полученным результатам. Углеродное вещество исходного угля-сырца в физико-химическом отношении представляет собой гетерогенную систему, состоящую из значительного количества аморфной фазы и нескольких турбостратных фаз различной степени упорядоченности и, соответственно, термоустойчивости. Аморфная фаза на дифрактограммах проявляется в виде искажений линии фона, и при парогазовой активации частично трансформируется в турбостратные фазы, внося определенный вклад в изменения тонкой структуры. Однако бóльшая часть аморфной фазы «выгорает», обуславливая преимущественное формирование макропористо-

сти на ранних этапах парогазовой активации. «Выгорают» также и менее стабильные турбостратные фазы, обуславливая формирование мезо- и микропористости на более поздних стадиях активации.

Поскольку рентгеновские параметры имеют статистический характер, то явление изменения фазового состава находит отражение прежде всего в изменениях линейных параметров, в частности межплоскостного расстояния d002. Тот факт, что в нашем случае изменения межплоскостного расстояния незначительны, говорит не столько о высокой структурной однородности исходного сырья, сколько об однородности вещества углей в исследованном диапазоне степени активации. Разнонаправленность, монотонность и значительность изменений параметров La и S говорит о том, что в исследованном диапазоне степени активации в основном происходит не структурная трансформация фаз, а преимущественно изменение распределения фаз по линейным размерам вследствие выгорания менее термоустойчивых составляющих турбрстратного углерода [3]. Т.е. в исследованном диапазоне степени активации происходит формирование мезо- и микропористости.

Литература

1. Репях С.М., Невзоров В.Н., Сурпаев В.Х. Билогически активные вещества и их применение // Здоровье общества и безопасность жизнедеятельности: мат-лы Всеросс.конф. Красноярск, 1997.
2. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск, 1995. 518 с.
3. Беседина И.Н., Угай М.Ю., Петров В.С. Сорбционные свойства и тонкая структура активных углей из коры лиственницы сибирской // Химия растительного сырья. 1999. №4. С. 113–117.

РЕКТИФИКАЦИЯ СМЕСИ ЭТАНОЛ–ВОДА ПОД ВАКУУМОМ

Н.А. Войнов, В.А. Кустов

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

Этанол, получаемый на основе гидролизата растительной массы, как нельзя лучше подходит для организации технологии получения

топлив из возобновляемых источников сырья. Использование спиртов в составе бензинов, помимо чисто технических задач, связанных с получением композиций, имеющих соответствующие октановые числа, позволяет существенно улучшить и экологические показатели топлива за счет уменьшения содержания бензола и ароматических углеводородов, что приводит к снижению содержания токсичных веществ в продуктах сгорания.

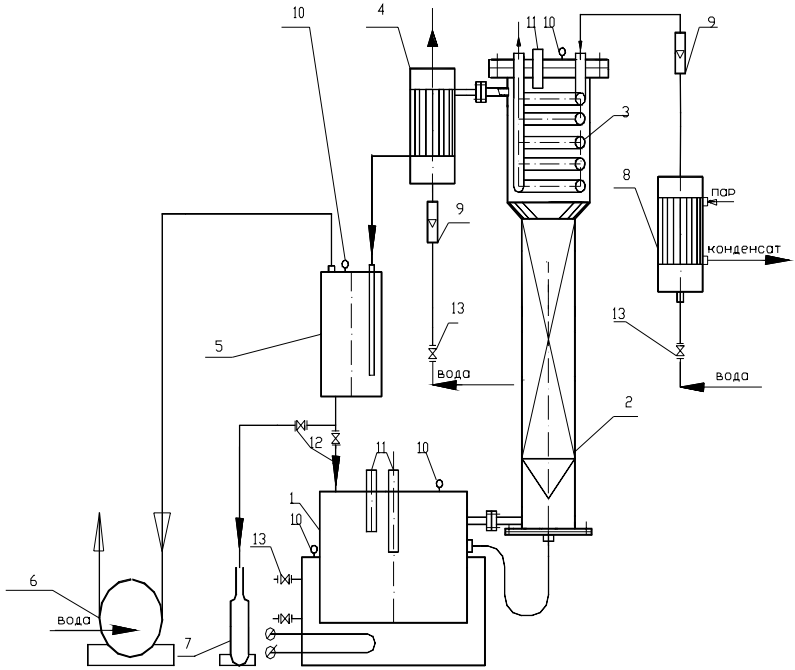
Основной технической проблемой, связанной с использованием этанола в бензине, является присутствие в нем воды, которая способна приводить к разрушению гомогенности раствора с образованием двух равновесных фаз: водно-спиртовой и углеводородно-спиртовой.

Практика потребления автомобильных бензинов показывает, что при использовании топливного этанола, содержащего 4–5% воды, при температуре окружающей среды ниже +20 °С наблюдается разрушение гомогенности раствора. В этой связи для обеспечения агрегатной устойчивости товарного бензина требуется использование этанола концентрацией не менее 99,5% об. основного вещества, тогда как промышленный этиловый спирт содержит 96,4–96,7% об. этанола.

Для получения безводного этанола разработаны различные методы разделения: азеотропный; экстрактивный; солевой; адсорбционный; химический; мембранный; вакуумный. Для промышленной практики, на наш взгляд, наибольший интерес представляют методы ректификации при пониженном давлении, а также процесс мембранного разделения, при котором жидкая смесь приводится в контакт с одной стороны селективно проницаемой мембраны, а проникающие через мембрану компоненты удаляются в виде пара с ее обратной стороны. В виду недостаточной изученности указанных процессов требуются всесторонние их исследование.

В этой связи был реализован процесс ректификации смеси этанол-вода под вакуумом при начальной концентрации этанола 96,2% об. в колонне (рис. а) насадочного типа, которая позволяет обеспечить высокую эффективность разделения при сравнительно низком гидравлическом сопротивлении. В качестве насадки использовалась спирально призматическая насадка (рис. б), выполненная из нихромовой проволоки размером 4,0×3,0×0,18 мм. Внутренний диаметр колонны составил – 80 мм, высота слоя насадки – 1,75 м. Дефлегматор был изготовлен из медных трубок изогнутых в виде спиралей Архимеда. Кубовая часть колонны емкостью 0,1 м^3 снабжена рубашкой и встроенными в ней электронагревателями, мощностью 1–5 кВт.

а)



б)



Схема экспериментальной ректификационной установки: 1 – куб; 2 – колонна; 3 – дефлегматор; 4 – конденсатор; 5 – сепаратор; 6 –вакуум насос; 7 – емкость; 8 – подогреватель воды; 9 – ротаметр; 10 – вакуум манометр; 11 – гильза под термометр; 12 – струбцина; 13 – вентиль

Для создания вакуума использовался водокольцевой насос мощностью 5 кВт. Расход подаваемой воды в дефлегматор составил 0,04-0,08 $м^3$/час при ее начальной температуре 10 °С. Максимальная величина вакуума – 98 %.

При величине вакуума в верхней части колонны 96% и флегмовом числе 3–4 концентрация этанола в дистилляте составила 98,3% об. При этом температура пара на выходе из дефлегматора оказалась равной (29,5–29,7) °С, температура пара в кубе – (32,5–32,8) °С. Стабильная работа колонны при указанной величине вакуума наблюдается при факторе разделения

$$Ф = \omega\sqrt{\rho_п} = (0{,}36 - 0{,}45)\frac{м}{с}\left(\frac{кг}{м^3}\right)^{0,5}.$$

Величина слоя насадки, эквивалентная одной теоретической тарелке, при ректификации этанола составила равной 90 мм.

Как показал анализ экспериментальных данных, для достижения в исследуемой колонне концентрации этанола 99,5% об. необходимая высота насадки должна составлять 3,5 м. Согласно полученным данным гидравлическое сопротивление такой колонны составит равным 600 мм вод. ст., что обеспечивает величину абсолютного давления в кубе достаточную для устранения точки азеатропа.

Вследствие того, что эффективность насадочной колонны снижается с увеличением ее диаметра, для промышленной реализации более приемлема вихревая контактная тарелка Смирнова В.И. (патент № 2198012), которая легко масштабируется, менее металлоемка, имеет низкое гидравлическое сопротивление 10–30 мм вод. ст. высокую эффективность 0,95 при межтарельчатом расстоянии (60–80) мм.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША В КОЛОННОМ РЕАКТОРЕ С СУСПЕНДИРОВАННЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

В.И. Дробышевич[1], О.П. Жукова[1], Е.Ф. Стефогло[2]

[1]Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН, Новосибирск (Россия)

[2]Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия)
zhukovolga@yandex.ru

Существует принципиальная возможность получать биосинтезгаз из органических отходов сельского хозяйства, решая таким образом и экологические проблемы. В настоящее время по экономическим причинам усиливается интерес к разработкам, позволяющим осуществлять синтез жидкого топлива из биосинтезгаза. Биосинтезгаз получают при газификации отходов растительного происхождения. Состав получаемого биосинтезгаза представлен в таблице.

Состав биосинтезгаза [1]

Компонент	λ=0,38.	λ=0,30.
H_2	5.9	12.8
CO	10.1	12.3
CH_4	3.3	3.5
N_2	63.3	53.4
Ar	1.4	1.2
CO_2	12.8	14.7
C_xH_y	3.1	2.2

Экспериментальными исследованиями доказана правомерность использования закона Генри в условиях осуществления синтеза Фишера-Тропша. При растворении: $c^*_{l,i} = c_{g,i} / He_i$, где, а константы Генри определяются выражениями [2, 3]:

$$He_{H_2} = 8{,}8073 \cdot 10^6 \exp(769{,}491/T)/P,$$

$$He_{CO} = 1{,}366 \cdot 10^7 \exp(424{,}565/T)/P,$$

$$He_{CO2} = 4{,}8502 \cdot 10^7 \exp(-636{,}999/T)/P,$$

$$He_{H2O} = 10^5 \exp(H_{H2O} - n\ 0{,}0181705)/P,$$

$$H_{H2O0} = 8{,}44317 + 49{,}5974/T - 0{,}278896 \ln T - 1{,}30377\ 10^{-6}\ T^2 - 4378.02/T^2$$

$$He_{CH_4} = 10^5 \cdot \exp(H_{CH0} - 28 \cdot 0.0190354)/P$$
$$H_{Cн0} = 0{,}300209 - 114{,}655/T + 1{,}02385 \cdot \ln T - 2{,}53913 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 4257{,}18/T^2$$

$$He_{Ar} = 16.52\ 10^7 \exp(2253/8.31\ T)/P$$

и испарении: $c^*_{g,i} = c_{l,i} P_i / P$, а кажущееся парциальное давление определяется по формулам:

$$He_{H2O} = 10^5 \cdot \exp(H_{H2O0} - 28 \cdot 0.0605329)$$
$$H_{H2O0} = 7.88232 + 14.4370/T - 0.0648305 \cdot \ln T - 465952/T^2$$

$$He_{C_nY_{2m}} = 1.7838 \cdot 10^7 \exp(-427.218(1/T - 1.0298 \cdot 10^{-3})n)/P$$

Поскольку реакция синтеза и сопровождающая ее реакция сдвига протекают в жидкой фазе на суспендированном катализаторе, необходимо учитывать скорости фазовых переходов газ-жидкость всех реагентов и изменение этих скоростей с температурой. Наиболее полная с этой точки зрения модель синтеза Фишера-Тропша, по нашему мнению, разработана Радосом и др [4]. Однако эта модель не учитывает реакцию сдвига и обратный переход продуктов реакции из жидкой в газовую фазу.

Разработанная нами математическая модель синтеза Фишера-Тропша предполагает идеальное вытеснение по газовой и продольное перемешивание по жидкой фазе.

Введем следующие обозначения: X_i ,Y_i весовые доли [кг/кг] в газе и жидкости

$X_1 – H_2$, $X_2 – CO$, $X_3 – CO_2$,

Y_1 – растворенный H_2, Y_2 – растворенный CO, Y_3 – растворенный CO_2,

X_4 – инертные газы, X_5– пары H_2O, X_6 – пары C_nH_{2m},

Y_4– растворитель, $Y_5 – H_2O$, $Y_5 – C_nH_{2m}$,

Введем также моли и мольные доли:

$C_{l,i}, C_{g,i}$ – [Kmol/m^3] в жидкости и газе, $c_{l,i}, c_{g,i}$ – [mol/mol]

Учитывается две реакции:

Собственно синтез Фишера-Тропша:

$$CO+(1+m/n)H_2 \Rightarrow \frac{1}{n}C_nH_{2m}+H_2O$$

Реакция сдвига:

$$CO+H_2O \Leftrightarrow CO_2+H_2$$

Уравнения баланса массы имеют вид:

В газовой фазе (X_i) и жидкой фазе (Y_i)

$$\frac{\partial}{\partial l}(\rho_1 u_1 X_i) = -R_i, i=1,4 \quad [\text{kg}/(\text{m}^3\text{sec})] \tag{1}$$

$$R_i = \beta_1 \frac{P}{RT} M_i \left(\frac{1}{He_i} c_{g,i} - c_{l,i}\right), i=1,4, \quad [\beta_1 = 1/\text{sec}]$$

Если $SX = \sum X_i / M_i$ $SY = \sum Y_i / M_i$, то

$$R_i = \beta_1 \rho_g \left(\frac{1}{He_i} X_i - Y_i \frac{SX}{SY}\right), i=1,4, \quad [\beta_1 = 1/\text{sec}]$$

$$\frac{\partial}{\partial l}(\rho_2 u_2 Y_i) - D\frac{\partial}{\partial l}\left(\rho_2 \frac{\partial Y_i}{\partial l}\right) = R_i + \sum_k \nu_{ik} M_i W_k, i=1,4 \tag{2}$$

Здесь учитывается растворение газовых компонент в жидкой фазе (i=1,2,3,4)

$$\frac{\partial}{\partial l}(\rho_1 u_1 X_i) = R_i,\ i = 1{,}4\ \text{[кг/(м}^3\text{сек)]} \tag{3}$$

$$R_i = \beta_1 \frac{P}{RT} M_i \left(\frac{P_i}{P} c_{l.i} - c_{g,i}\right)\ i = 5{,}6$$

$$R_i = \beta_1 \rho_g \left(\frac{P_i}{P} Y_i \frac{SX}{SY} - X_i\right)\ i = 5{,}6$$

$$\frac{\partial}{\partial l}(\rho_2 u_2 Y_i) - D\frac{\partial}{\partial l}\left(\rho_2 \frac{\partial Y_i}{\partial l}\right) = -R_i + \sum_k \nu_{ik} M_i W_k,\ i = 5{,}6 \tag{4}$$

Здесь учитывается испарение жидких компонент в газовую фазу (i=5,6)

Баланс массы в газе и жидкости

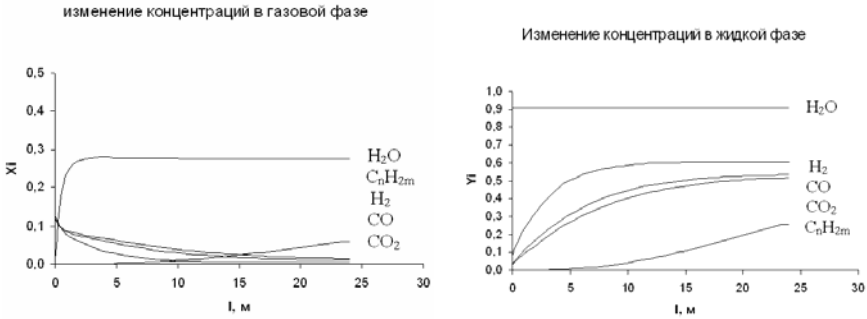
$$\frac{\partial}{\partial l}(\rho_1 u_1) = -(R_1 + R_2 + R_3 + R_4) + (R_5 + R_6)$$

$$\frac{\partial}{\partial l}(\rho_2 u_2) = +(R_1 + R_2 + R_3 + R_4) - (R_5 + R_6) \tag{5}$$

$$\rho_l u_l + \rho_g u_g = const$$

На рисунке представлено изменение концентраций компонентов реакции по длине колонны в изотермическом процессе.

Кривые, представленные на графике адекватно отражают изменение концентраций компонентов в газовой и жидкой фазах – растворение газа в жидкости, реакцию с образованием новых компонентов и испарение в газовую фазу по длине реактора в изотермических условиях.



Изменение концентрации компонентов синтеза Фишера-Тропша по длине колонного реактора

Литература

1. Abatzoglou N., Gagnon M., Valsecchi B. ed al. The Biosyngas-Estrie Pilot Project for the Gasification of Sorted Municipal Solid Waste // Enerkem Technologies Inc., Sherbrooke, Canada, 2003
2. van Vuuren D.S., Hunter J.R., Heydenrych M.D. The solubility of various gases in Fischer-Tropsch Reactor Wax // Chem. Eng. Sci. 1988. V. 43. №6. P. 1291–1296.
3. Marano J.J., Holder G.D. Characterization of Fischer-Tropsch liquids for vapor-liquid equilibria calculations // Fluid Phase Equilibria. 1997. V. 138. P. 1–21.
4. Rados N.S., Al-Dahhan M.H., Dudukovic M.P. Dynamic modeling of the Fischer-Tropsch synthesis in slurry bubble column reactors // CAMURE 4 Conference, Lausanne, Switzerland, 2002.

ЧАСТЬ IV. ЭКОЛОГИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

КРАХМАЛСОДЕРЖАЩИЕ ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЗЕРНА – ПЕРСПЕКТИВНОЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ БИОСИНТЕЗА ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

Т.А. Позднякова, Н.Ю. Шарова, Т.В. Выборнова

Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых ароматизаторов, кислот, красителей, Литейный пр., 55, Санкт-Петербург, 191104 (Россия) E-mail: vniipakk@peterlink.ru

До сих пор основным сырьем для производства лимонной кислоты в России и странах ближнего зарубежья является меласса. Недостатки данного вида сырья уже неоднократно были отмечены в литературе. Основными являются сравнительно невысокое содержание сбраживаемых углеводов, сложный непостоянный состав и подготовка мелассы к ферментации с применением токсичных химических реагентов.

В связи с повышенными требованиями к охране окружающей среды давно существует проблема поиска доступных, экологически безопасных источников сырья.

На современном уровне развития биотехнологии можно сформулировать основные критерии выбора сырья для биосинтеза лимонной кислоты: возобновимость, наличие углеводов в доступной для продуцентов лимонной кислоты форме; нетрудоемкость технологии подготовки сырья к ферментации; экологическая безопасность.

Наиболее перспективным видом такого сырья являются крахмал и крахмалсодержащие продукты переработки зерна.

Состав крахмалсодержащего сырья зависит от его происхождения. В таблице 1 представлены усредненные показатели химического состава зерен, используемых в качестве сырья для производства крахмалопродуктов.

Цель работы – анализ различных крахмалопродуктов, как потенциального сырья для производства лимонной кислоты.

Сотрудниками ГУ ВНИИПАКК были исследованы в качестве сырья для биосинтеза лимонной кислоты кукурузный, пшеничный, ржаной крахмалы, рисовая и ржаная мука.

Анализ потенциальных источников сырья для биосинтеза в лимонную кислоту был начат с изучения их физико-химического и микробиологического составов. Усредненный состав исследуемых субстратов в расчете на сухое вещество представлен таблице 2.

К преимуществам исследуемого потенциального сырья для лимонной кислоты можно отнести высокое содержание углеводов, низкий уровень солей железа и кальция и отсутствие буферности. Данные характеристики позволяют использовать в технологическом процессе концентрированные по углеводам питательные среды в отличие от традиционного сырья для производства лимонной кислоты – мелассы.

Результаты микробиологического анализа показали, что все субстраты обсеменены микроорганизмами в количестве 1000–3000 м.о. в 1 г, т.е. в пределах норм, предъявляемых к сырью для производства лимонной кислоты.

Для анализа потенциальных возможностей использования исследуемого сырья в производстве лимонной кислоты необходимо было перевести его в усвояемую грибом – продуцентом форму, т.е. гидролизаты.

Обобщая литературные данные и результаты проведенных в ГУ ВНИИПАКК экспериментов по выбору способа гидролиза крахмалопродуктов, было отдано предпочтение ферментативному. Ферментативный способ гидролиза крахмала, как известно, состоит из двух стадий: стадии разжижения и стадии осахаривания. Учитывая то, что гриб – кислотообразователь *Aspergillus niger* продуцирует комплекс амилолитических ферментов, которые могут гидролизовать уже разжиженный крахмал, при приготовлении ферментативных гидролизатов была исследована первая стадия – разжижение.

По результатам работы было установлено, что оптимальная массовая концентрация крахмальной суспензии при приготовлении гидролизатов – 300 г/ дм^3 , мучной суспензий – 200 г/дм^3 .

Таблица 1. Химический состав крахмалсодержащего сырья

Показатели, % от СВ	Культуры			
	Пшеница	Рожь	Кукуруза	Рис
Крахмал	65	65	70	75
Азотистые вещества	17,5	14,1	12,1	8,8
Растворимые углеводы	5,0	3,5	4,0	2,0
Клетчатка	2,3	1,9	1.8	8,5
Пентозаны	4,2	4,4	3,3	2,5
Жир	2,0	1,6	5,9	2,2
Минеральные вещества	1,8	1,7	1,5	6,2

Таблица 2. Физико-химические и микробиологические показатели крахмалсодержащих субстратов, ферментируемых в лимонную кислоту

Показатели	Кукурузный крахмал	Пшеничный крахмал	Ржаной крахмал	Ржаная мука	Рисовая мука
Массовая доля сухих веществ, %	87,1	88,20	86	86	86
Массовая доля углеводов,%	93,0	96,0	92	60	74
Доброкачественность	93,0	96,0	92	60	74
Массовая доля азотсодержащих соединений, %	0,22	0,60	0,19	1,4	1,2
Массовая доля фосфорных со-единений в пересчете на P_2O_5, %	0,05	0,09	0,07	0,189	0,097
Массовая доля зольных элементов,%	0,23	0,49	0,25	1,2	0,7
pH	6,5	6,3	6,3	6,6	6,5
Массовая доля солей железа в пересчете на F_2O_3, %	след.	след.	след.	0,001	0,001
Массовая доля солей кальция в пересчете на CaO, %	0,027	не опр.	0,035	0,062	0,12
Количество мезофильных и факультативно-анаэробных микроорганизмов, КОЭ в 1 г	$1 \cdot 10^3$	$2{,}4 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$2{,}2 \cdot 10^3$

Все виды крахмала в основном состоят из углеводов, поэтому для их гидролиза использовали только ферментный препарат Амилосубтилин. В процессе работы было установлено, что в гидролизатах крахмала соотношение моно-, ди- и полисахаридов, обеспечивающее наиболее

продуктивный биосинтез лимонной кислоты, составил 1: 6 : 22. Для получения гидролизатов различного вида муки индивидуально были подобраны композиции ферментов, обладающих в первую очередь амилолитической и целлюлитической активностью, такие как протолихетерм, амилопроторизин, амилосубтилин, целловиридин и ксиланаза.

Экспериментально для гидролизатов каждого вида сырья были определены оптимальные условия гидролиза и соответственно декстрозные эквиваленты, при которых в процессе биохимических опытов по ферментации в глубинных условиях исследуемых гидролизатов в лимонную кислоту были получены наилучшие результаты. Биохимические процессы были проведены в колбах вместимостью 750 $см^3$ на встряхивающем аппарате типа АВУ–50Р с частотой колебаний 180±40 $мин^{-1}$, а также в биореакторах вместимостью 30 $дм^3$ при температуре 32 ± 1 °С в течение 6 сут.

Для основной ферментации были использованы питательные среды с исходной массовой долей сахара, равной 15%. Наилучшие результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Усредненные результаты опытов по ферментации в лимонную кислоту различных видов крахмалсодержащего сырья с оптимальным декстрозным эквивалентом

Наименование сырья	Декстрозный эквивалент, %	Наименование показателей ферментации					
		Биомасса сухая,г/$дм^3$	Массовая доля органических кислот в конце процесса, г/$дм^3$	Конверсия сахаров в лимонную кислоту, %	Массовая доля органических кислот , %		
					лимонная	глюконовая	щавелевая
Гидролизат кукурузного крахмала	18–25	10,5	130–142	86,0–88,2	95,6	4,4	отсутствует
Гидролизат пшеничного крахмала	26–30	11,2	130–142	86.4 – 88,0	95,3	4,7	отсутствует
Гидролизат ржаного крахмала	23–26	11,0	124–132	85,7–87,7	94,2	5,3	отсутствует
Гидролизат ржаной муки	30–33	23,1	55–61	61,2–63,6	93,1	5,8	1,1
Гидролизат рисовой муки	33–39	20,3	106–118	85,7–87,7	93,2	6,2	0,6

Биохимическую активность различных субстратов оценивали в основном по показателю конверсии углеводов в лимонную кислоту. У большинства исследуемых видов сырья данный показатель значительно выше, чем у мелассы.

Анализируя данные таблицы, можно с уверенностью сказать, что гидролизаты крахмалсодержащих продуктов переработки зерна являются перспективным экологически чистым сырьем для биосинтеза лимонной кислоты.

ОЧИСТКА ФЕНОЛСОДЕРЖАЩИХ ВОД АДСОРБЕНТАМИ ИЗ КОРЫ ПИХТЫ И ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ

А.О. Еремина, М.Л. Щипко, В.В. Головина, М.Ю. Угай, А.В. Рудковский

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

Окорка хвойных пород древесины составляет от 10 до 15% от всей массы дерева. В частности, на Красноярском ЦБК образуется более 100 тыс. тонн пихтовой окорки в год. В настоящее время эти отходы складируют в отвалы или сжигают, что приводит к значительному загрязнению окружающей среды.

В тоже время вышеуказанные отходы могут служить сырьем для получения достаточно дешевых древесных адсорбентов. Отличительной особенностью подобных адсорбентов являются стойкость в кислой и щелочной средах, низкая природная зольность, достаточно высокая адсорбционная активность в процессах очистки водных сред от неорганических и органических ингредиентов [1, 2].

В настоящей работе изучена адсорбция фенола из водных растворов на углеродных адсорбентах, полученных из отходов переработки хвойных пород древесины: коры пихты и лиственницы сибирской.

Кору пихты отбирали на Красноярском ЦБК. Кору лиственницы сибирской отбирали на специально отведенном участке в окрестностях Красноярска (использовали кору свежесрубленных деревьев на высоте не менее 1 м от комля). Кору высушивали до воздушно-сухого состояния, измельчали, отбирали класс крупности от 0,5 до 5,0 мм.

Кору подвергали пиролизу и последующей парогазовой активации в реакторе со стационарным слоем. Реактор выполнен из нержавеющей стали, имеет внутренний диаметр 43 мм, длину 500 мм. Пиролиз коры проводили в токе азота с подъемом температуры до 650 °С и выдержкой в течение 0,5 ч. Затем без охлаждения реактора осуществляли активацию карбонизованной коры, процесс проводили при температуре 800 °С в течение 0,5 ч при подаче смеси водяного пара (50 об.%) и кислорода (1 об.%, остальное – азот).

Основные свойства полученных углеродных адсорбентов приведены в таблице 1. Определение физико-химических и адсорбционных свойств углеродных адсорбентов проводили в соответствии с традиционными методиками [2, 3]. Углеродные адсорбенты из коры пихты и лиственницы сибирской обладают относительно низкой адсорбционной активностью по метиленовому го лубому (в соответствии с требованиями государственного стандарта величина этого показателя должна составлять не менее 210–225 мг/г). В тоже время эти углеродные адсорбенты имеют достаточно низкую зольность (9–14%), развитую пористую структуру (объем пор 1,4–1,6 $см^3$/г) и высокую адсорбционную активность по йоду (51–66%), могут быть использованы для очистки сточных вод от различных неорганических и органических примесей.

Таблица 1. Физико-химические и адсорбционные свойства углеродных адсорбентов

Показатель	Углеродные адсорбенты из коры	
	пихты	лиственницы сибирской
Влажность, мас.%	2,4	7,2
Зольность, мас.%	13,8	8,8
Насыпная плотность, кг/$м^3$	176	110
Объем пор, $см^3$/г	1,6	1,4
Адсорбционная активность по		
йоду, %	65,7	51,1
метиленовому голубому, мг/г	80,3	40,5
pH водной вытяжки	8,4	8,8

Проведено испытание углеродных адсорбентов при очистке водных растворов от фенола. Перед испытанием углеродные адсорбенты подсушивали при температуре 105–110 °С в течение 2 ч, охлаждали в эксикаторе над осушителем и взвешивали образцы активных углей (массой от 0,1 до 10 г) с точностью до 0,2 мг. Проводили насыщение углеродных адсорбентов парами воды. Для этого образцы углеродных адсорбентов помещали в емкость с влажностью воздуха 98–99% (над насыщенным раствором карбоната натрия) при температуре 40 °С и выдерживали при данных условиях в течение 3 ч. Образцы углеродных адсорбентов помещали в колбы с притертыми пробками со 150 мл водных растворов фенола, встряхивали с малой интенсивностью в течение 48 ч. Водный раствор отделяли центрифугированием. Исходная концентрация фенола в растворе составляла 50 мг/л. Содержание фенола в исходном растворе и остаточное содержание фенола в очищенных водах определяли по традиционной фотометрической методике [4].

На рисунке 1 приведены изотермы адсорбции фенола из водных растворов на углеродных адсорбентах, полученных из коры пихты и лиственницы сибирской. Изотермы существенно различаются по величинам адсорбции при одинаковой равновесной концентрации, но могут быть отнесены ко II типу по классификации БЭТ [5]. Это свидетельствует о наличии в углеродных адсорбентах наряду с микропорами значительного количества мезо- и макропор и о проявлении полимолекулярной адсорбции.

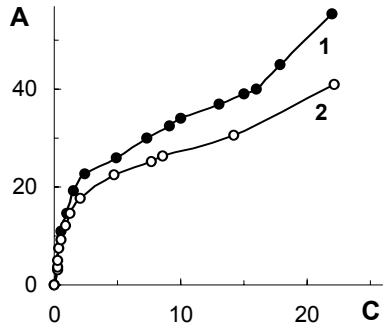


Рис. 1. Изотермы адсорбции фенола (А, мг/г) на адсорбентах из коры пихты (1) и лиственницы сибирской (2); С – равновесная концентрация, мг/л; то же для рисунка 2

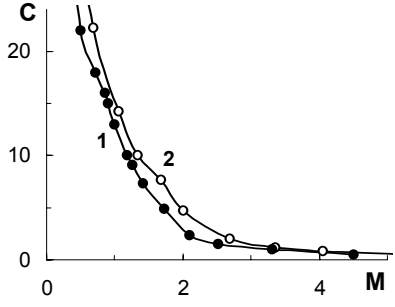


Рис. 2. Влияние удельного расхода адсорбентов (М, кг/м^3) на равновесную концентрацию фенола в растворе

Остаточная концентрация фенола в очищенных водах, а, следовательно, и степень очистки существенно зависят от удельного расхода углеродных адсорбентов (рис. 2). При степени очистки 85–90% (остаточной концентрации фенола в растворе 7,5–5,0 мг/л) расход углеродных адсорбентов составил 1,4–2,0 кг/м^3. При степени очистки 99% (остаточная концентрация фенола в растворе 0,5 мг/л) расход углеродных адсорбентов возрастает до 4,5–5,5 кг/м^3.

Известно [6], что в условиях одноступенчатой схемы очистки использование емкости адсорбента всегда очень небольшое. Как видно из изотерм адсорбции фенола (рис. 1), низким равновесным, т.е. остаточным концентрациям фенола в растворе соответствует незначительное количество вещества, адсорбированного единицей массы адсорбента. Показано, что использование емкости углеродных адсорбентов может быть значительно повышено, а удельный расход углеродных адсорбентов может быть существенно снижен при проведении многоступенчатой (двух- или трехступенчатой) очистки сточных вод в системе последовательно расположенных аэраторов-отстойников (порошкообразный адсорбент).

В таблице 2 приведен удельный расход адсорбентов при очистке от фенола при числе последовательных ступеней очистки от 1 до 3. При выполнении процесса адсорбции в две ступени была поставлена задача на первой ступени снизить концентрацию фенола в 10 раз, т.е. от 50 до 5 мг/л, а на второй - завершить процесс, снизив концентрацию фенола от 5 до 0,1 мг/л. При выполнении процесса адсорбции в три ступени была поставлена задача снизить концентрацию фенола в водном растворе от 50 до 20 мг/л, на второй – от 20 до 5 мг/л, на третьей – от 5 до 0,1 мг/л.

Таблица 2. Удельный расход адсорбентов при многоступенчатой схеме адсорбции фенола

Адсорбент из коры	Удельный расход адсорбентов (кг/м^3) при числе ступеней		
	1	2	3
пихты	6,93	2,40	1,85
лиственницы сибирской	9,60	2,94	2,40

Из приведенных в таблице 2 данных видно, что общий удельный расход углеродных адсорбентов при многоступенчатой схеме очистки снизился и составил при двухступенчатой схеме очистки 31–35%, при трехступенчатой – 25–27% от дозы угля, необходимой для достижения такого же эффекта при проведении процесса в одну ступень. Таким образом, необходимость третьей ступени требует специального экономического обоснования, так как введение каждой ступени (т.е. монтаж новых аэраторов-отстойников) сопровождается прямо пропорциональным ростом стоимости очистных сооружений.

Углеродные адсорбенты из коры пихты и лиственницы сибирской отличаются достаточно низкой механической прочностью: прочность на истирание не превышает 48–55%. Поэтому отработанные углеродные адсорбенты не следует подвергать регенерации, рекомендуется сжигать их в энергетических установках в качестве облагороженного топлива.

Таким образом, показана достаточно высокая эффективность углеродных адсорбентов, полученных из коры пихты и лиственницы сибирской, при очистке водных растворов от органических примесей на примере фенола.

Литература

1. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л., 1982. 168 с.
2. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л., 1984. 216 с.
3. Колышкин Д.А. Активные угли: Справочник. Л., 1985. 56 с.
4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М., 1984. 448 с.
5. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М., 1984. 592 с.
6. Пономарев В.Г., Иоакимис Э.Г., Монгайт И.Л. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. М., 1985. 256 с.

КОРА ХВОЙНЫХ ПОРОД КАК СОРБЕНТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

А.В. Семенович, Г.В. Пермякова, С.Р. Лоскутов

Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия) E-mail: semenovich-ang@yandex.ru

В Красноярском крае по объему лесозаготовки и переработки древесины наибольшее экономическое значение имеют хвойные породы *Larix sibirica*, *Pinus sylvestris* и *Abies sibirica*. По-прежнему остается проблема утилизации отходов окорки. Хранение коры в отвалах наносит вред окружающей среде в результате вымывания экстрактивных веществ, гниения и возможного самовозгорания. Вместе с тем существует большая потребность в недорогих сорбентах для сбора проливов углеводородов – жидких продуктов нефтепереработки.

В данной работе исследовалась возможность использования твердого остатка после экстракции коры (одубины) в качестве сорбционного материала при очистке твердой и водной поверхностей от нефтепродуктов (на примере углеводородного масла Esso Automatic Transmission Fluid D 21611 и концентрированной эмульсии м/в Экол–3). Объектами исследования служила одубина коры лиственницы, сосны и пихты после экстракции системами экстрагентов: вода–моноэтаноламин (МЭА), вода–метилцеллозольв (МЦ) и вода–МЦ–диметилформамид (ДМФА). Для повышения смачиваемости одубины неполярной жидкостью была проведена гидрофобизация ее поверхности раствором, содержащим кремнийорганическое соединение ПМС–100.

Максимальная ПС по отношению к маслу отмечена для сорбентов, полученных из коры сосны (до 5,32 г/г), по отношению к эмульсии – из коры лиственницы (до 8,2 г/г) (табл. 1). Минимальная ПС по отношению к маслу и эмульсии отмечена для сорбентов изготовленных из коры пихты – 1,86 и 4,27 г/г соответственно. Концентрированная эмульсия поглощается всеми образцами коры значительно эффективнее, чем углеводородное масло.

Влияние способа экстрагирования на поглощающую способность одубины по отношению к углеводородному маслу отчетливо прослеживается на примере результатов полученных при контактировании одубины коры сосны с эмульсией. В качестве препарата сравнения была выбрана натуральная кора сосны. Как видно из таблицы 1, поглощающая

способность коры сосны проэкстрагированной, различными растворителями увеличилась до 1,6 раз по сравнению с контрольным образцом.

Наилучшие показатели ПС по отношению к эмульсии обнаружены для препаратов коры сосны, проэкстрагированной в системе вода–2% МЭА (7,5 г/г). Следует отметить, что увеличение концентрации МЭА в системе может снижать ПС по отношению к эмульсии на 22,7%. Гидрофобизация одубины ПМС–100 в ряде случаев повышает поглощающую способность сорбентов по отношению к маслу и эмульсии до 22,24%.

Положительное влияние гидрофобизации одубины выявлено при исследовании способности сорбентов, поглощать углеводородное масло (УМ) с водной поверхности (табл. 2). Для этого образцы с размером частиц 0.3÷0.5 мм равномерно «распыляли» по поверхности воды, загрязненной маслом, отношение массы разлитого УМ на поверхности воды к массе воздушно-сухой гидрофобизированной одубины составляло 3,5 / 4,5 (г/г).

Из таблицы 2 видно, что максимальная эффективность гидрофобизации при прочих равных условиях достигается для одубины коры лиственницы и сосны, полученной после экстракции системами экстрагентов: вода–МЦ и вода–МЦ–ДМФА. Эти препараты поглощают и наибольшее количество масла с водной поверхности. Вторичного загрязнения водного слоя после контакта с сорбентами не наблюдалось. После 72-часовой экспозиции разлитое по поверхности воды масло полностью поглощалось модифицированными препаратами. Механическое удаление насыщенного маслом сорбента не приводило к повторному растеканию УМ по поверхности. Хорошие результаты по удалению масла с поверхности воды получены при использовании гидрофобизированной одубины коры сосны после экстракции вода – 2% МЭА и лиственницы вода – 1% МЭА.

Таким образом, исследование показало возможность использования в качестве сорбционного материала для сбора проливов нефтепродуктов с твердой и водной поверхностей проэкстрагированной коры хвойных древесных пород как обработанной ПМС–100, так и не подвергшейся гидрофобизации. Сорбционная очистка поверхностей предлагаемыми сорбентами может осуществляться нанесением материала по поверхности пролива, либо применением крупных блоков или матов, содержащих сорбционный материал в качестве набивки. Насыщенные нефтепродуктами (отработанные) сорбенты после механического отжима могут быть использованы в качестве топлива или без дополнительной обработки при производстве кирпича, керамзитового гравия.

Таблица 1. Поглощающая способность сорбентов, полученных из коры хвойных древесных пород по отношению к углеводородному маслу Esso Automatic Transmission Fluid D 21611 и концентрированной эмульсии Экол–3

№*	Одубина коры	Поглощающая способность, г/г			
		одубины коры по отношению к:		гидрофобизированной одубины по отношению к:	
		маслу	эмульсии	маслу	эмульсии
1	лиственницы	4,96	7,27	4,23	6,44
2		4,45	6,4	4,18	8,23
3		3,97	8,2	3,53	7,51
4		4,39	7,78	4,83	6,64
5		4,39	7,97	4,58	6,83
0	сосны	3,47	4,7	–	–
1		5,32	6,86	4,27	6,62
2		5,29	7,55	4,09	7,2
3		5,00	5,83	3,51	6,34
4		4,40	7,07	4,57	6,84
5		4,27	6,27	4,82	6,55
6		5,13	5,7	–	–
7		5,26	6,0	–	–
1	пихты	2,43	4,84	2,34	4,65
2		2,19	4,74	2,25	4,64
3		1,86	4,84	2,16	4,59
4		2,68	5,47	2,53	4,58
5		2,83	5,63	3,07	4,27

Примечание *номер способа экстракции коры системой растворителей: 0 – натуральная кора; 1 – вода–1% МЭА; 2 – вода – 2% МЭА; 3 – вода – 5% МЭА; 4 – вода – 8% МЦ; 5 – вода – 8% МЦ – 2,5% ДМФА; 6 – горячая вода (80 °С); 7 – спирто-толуольная смесь (1 : 1).

Таблица 2. Эффективность гидрофобизации сорбентов, полученных из коры хвойных древесных пород и поглощения углеводородного масла Esso Automatic Transmission Fluid D 21611 с водной поверхности

№*	Одубина коры	Эффективность, баллы гидрофобизации ПМС–100	Эффективность, баллы поглощения масла при контакте с сорбентом в течение 24 ч	Эффективность, баллы поглощения масла при контакте с сорбентом в течение 72 ч	Цвет очищенной воды
1	лиственницы	4	5	5…4	темно коричневый
2		4	4	5…4	гранатовый
3		4	4	4	гранатовый
4		5…4	5	5	бесцветный, прозрачный
5		5	5	5	бесцветный, прозрачный
1	сосны	4	4	5…4	светло оранжевый
2		4	5	5…4	темно оранжевый
3		3	5	4…3	гранатовый
4		5…4	5	4…5	бесцветный, прозрачный
5		5	5	5	бесцветный, прозрачный
1	пихты	2	2	2	светло оранжевый
2		3	2	2	светло оранжевый
3		3	2	2	темно коричневый
4		2	3	3…2	желтоватый, прозрачный
5		2	3	2	бесцветный, прозрачный

Примечание *номера способа экстрагирования коры системой растворителей те же, что и в таблице 1

ИЗУЧЕНИЕ ФИЛЬТРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Б.С. Карабаева, А.А. Атаханов, А.Д. Тихоновецкая, Д.С. Набиев

Институт химии и физики полимеров АН РУз, ул. А. Кадыри 7б, Ташкент, 700128 (Узбекистан) E-mail: nabievdoniyor@yandex.ru

В настоящее время в различных отраслях промышленности для разделения низкоконцентрированных суспензий с высокодисперсной твердой фазой, а также суспензий, твердая фаза которых представляет собой легкодеформируемый материал, широко используются различные вспомогательные фильтрующие вещества (ВФВ). Они представляют собой мелкозернистый или волокнистый материал в виде порошка, и способны образовывать фильтрующий намывной слой. В качестве таких ВФВ известны перлит, диатомит, летучая зола, порошкообразная целлюлоза, асбест и т.д. [1].

Целлюлоза по тонкости фильтрации и задерживающей способности по отношению к твердым частицам уступает диатомиту и перлиту, что объясняется более простой формой волокон целлюлозы по сравнению с формой частиц диатомита и перлита.

Но целлюлоза устойчива в щелочных и кислых средах, обладает хорошими фильтрующими свойствами [2, 3]. Кроме того, целлюлоза не загрязняет фильтрат продуктами распада.

Целлюлозу с успехом можно использовать для фильтрования винно-водочных изделий, для извлечения из суспензии ценных металлических примесей, которые в дальнейшем выделяются посредством сжигания осадка, а также для фильтрования суспензий с сильными щелочными свойствами [4, 5].

Целью данной работы является изучение очистки рассола от примесей и нерастворимых солей кальция и магния с применением в качестве ВФВ производного продукта на основе хлопковой целлюлозы – микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) в виде порошка.

Нами была изучена фильтрующая способность образцов МКЦ, имеющих различные размеры и распределение по размерам частиц.

Для очистки использовали раствор технической поваренной соли концентрацией 300 г/дм^3. Исходный рассол имел очень большую мутность, что объясняется высоким содержанием механических примесей, таких

как нерастворимые частицы глины, мелкого песка, нерастворимых солей кальция и магния во взвешенном виде.

При выборе ВФВ необходимо использовать такой сорт вспомогательного вещества, применение которого позволит получить требуемую степень осветления фильтрата при высоких скоростях процесса.

Полученные образцы МКЦ были пропущены через сита с размерами пор 56, 80, 100, 140 и 200 мкм (далее МКЦ 56, МКЦ 80, МКЦ 100, МКЦ 140, МКЦ 200).

Установлено, что в качестве ВФВ целесообразно применять порошковую целлюлозу с длиной волокон 50–300 мкм [4]. Применение ВФВ с длиной волокон более 300 мкм ухудшает качество фильтрата, а менее 50 мкм затрудняет нанесение ВФВ на фильтроткань, так как более мелкие волокна забивают поры ткани, что влечет за собой снижение производительности фильтра.

Для всех образцов было определено содержание частиц в определенном размерном интервале и рассчитан эффективный размер частиц.

Известно [6], что частицы находящиеся в одном размерном интервале, но обладающие различным распределением внутри этого интервала, способны образовывать осадки с совершенно различными свойствами.

Среднее распределение размеров частиц МКЦ представлено на рисунке 1, из которого видно, что распределение частиц по размерам носит схожий характер, но более высокодисперсным является порошок МКЦ 56, который содержит более 50% частиц меньше 50 мкм и эффективный размер частиц 34,2 мкм, а грубодисперсным является образец МКЦ 200, который содержит менее 20% частиц меньше 50 мкм и эффективный размер частиц 65,1 мкм. Для образцов МКЦ 80; МКЦ 100 и МКЦ 140 эффективный размер частиц составил 40,2; 45,4 и 52,1 мкм соответственно.

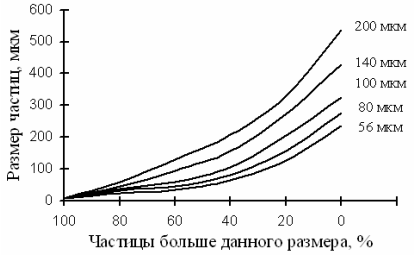


Рис. 1. Среднее распределение размеров частиц МКЦ

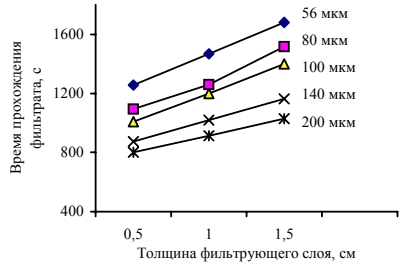


Рис. 2. Время прохождения фильтрата через фильтрующий слой МКЦ

Далее исследовали влияние толщины фильтрующего слоя МКЦ на процесс фильтрования. Для всех образцов МКЦ было определено время прохождения 100 мл рассола через различную толщину слоя ВФВ (0,5–1,5 см).

Полученные результаты (рис. 2) показали, что с увеличением толщины слоя МКЦ увеличивается время фильтрации рассола в одном размерном интервале.

С увеличением размеров частиц МКЦ уменьшается время фильтрации при одной толщине слоя, что очевидно объясняется большей пористостью фильтрующего слоя состоящего из частиц МКЦ большего размера по сравнению с пористостью фильтрующего слоя, состоящего из МКЦ меньшего размера. Другими словами анизодиаметричные частицы МКЦ 200 образуют более пористый осадок, чем частицы МКЦ-56.

Для сравнения фильтрующей способности фильтрующих слоев МКЦ был определен коэффициент светопропускания полученных фильтратов с помощью фотоколориметра ФЭК-56 М при длине волны λ=540 нм. Полученные результаты представлены в таблице.

При составлении результатов обнаруживается, что с увеличением толщины слоя в одном размерном интервале фильтрующая способность улучшается, т.к. коэффициент светопропускания увеличивается.

При сравнении фильтрующей способности МКЦ различных размеров при одинаковой толщине слоя максимальное светопропускание наблюдается для частиц МКЦ пропущенных через сито наименьшего размера.

Коэффициент светопропускания фильтратов, полученных путем пропускания их через фильтрующий слой МКЦ

Толщина слоя, см	Коэффициент светопропускания, %				
	Размер сита, мкм				
	56	80	100	140	200
0,50	80	74	65	59	52
1,00	87	80	76	69	63
1,50	89	86	85	82	79

Таким образом, показано что, увеличение размера частиц МКЦ приводит к уменьшению времени фильтрации и ухудшению фильтрующей способности, а увеличение фильтрующего слоя повышает время фильтрации, но при этом фильтрующая способность улучшается.

Литература

1. Жужиков В.А. Фильтрование. М., 1980. 398 с.
2. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев, 1981.
3. Thomas M.J. Filter aids speed up«difficult» filtration // Chem. Eng. 1961. V. 68. №6, P. 141.
4. Ткачева Л.П., Иванова Л.М., Бобров А.И. Использование порошковой целлюлозы в качестве фильтровспомогательного вещества // Труды ЦНИИИ бумаги. 1979. №18. С. 35–40.
5. Безенфлейш М.Н., Белан Ф.И., Сталоверова Э.П. и др. Намывные целлюлозные и ионитные фильтры для очистки конденсата // Водоподготовка на силовых установках. М., 1972. Вып. 4. С. 112–118.
6. Лейчкис И.М. Фильтрование с применением вспомогательных веществ. Киев, 1975. 191 с.

УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ГИДРОДИСТИЛЛЯЦИЕЙ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ТЕМНОХВОЙНЫХ ПОРОД

В.В. Лобанов, О.А. Есякова, Р.А. Степень

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира 82, Красноярск (Россия)

Несмотря на сведения о низком содержании эфирного масла в древесной зелени ели сибирской в рекомендациях Минлесбумпрома СССР указывается, что «технологическая линия комплексной переработки древесной зелени представляет собой механизированный поток переработки двух видов сырья: пихтовой и еловой древесной зелени» [1, С. 2]. Отсюда последняя из них рассматривается в качестве рядового сырья для получения эфирного масла. Упуская вопрос о целесообразности выработки товарного эфирного масла из совместного сырья, определим возможность утилизации образующихся при его паровой отгонке жидких и твердых отходов.

Комплексное использование сырья предполагает практически безотходное производство. При пихтоварении (90% пихтовой и 10% еловой древесной зелени) полезно используется 2–3% сырья – в большин-

стве предприятий лишь товарный продукт. Образующиеся при отгонке отходы выбрасываются: твердые – на «ландшафт», жидкие – в естественные водоемы, принося вред природной среде и экономически – предприятию.

Расходы, обусловленные твердыми отходами, связаны с транспортированием отработанного сырья к месту размещения, арендой территории под полигон и его поддержанием в порядке. Сброс жидких отходов, прежде всего кубового конденсата, угнетает флору и фауну водоемов, за что предприятия платят штрафы.

Твердые остатки пихтоварения составляют около 80% массы исходного сырья. Для их утилизации важно располагать данными по компонентному составу. При проведении исследований оставшиеся после обработки паром с температурой 100, 110 и 120 °С сентябрьской пихтовой и еловой древесной зелени твердые отходы анализировали по принятым в зоотехнии методикам [2]. Результаты анализов приведены в таблице.

Видно, что гидротермообработка ведет к существенному изменению состава древесной зелени. В отработанном сырье значительно сокращается содержание биологически активных веществ – хлорофилла и каротина. По сравнению с исходным, вклад первого из них снижается с 18% при протекании процесса при 100 °С до 34% – при 120 °С, второго соответственно – с 27 до 48%. Остаток обедняется липидами, золой и фосфором, которые переходят в кубовый конденсат. Вклад клетчатки в твердом продукте также уменьшается. Напротив, в отработанной древесной зелени заметно возрастает содержание протеинов и водорастворимых углеводов, повышающих ее питательную ценность. Обогащение твердого остатка этими компонентами и снижение доли клетчатки благоприятно сказывается на качестве кормов, улучшая их перевариваемость и питательность. В целом, гидротермообработка в связи с происходящим деструктурированием биологически активных веществ снижает потребительские свойства древесной зелени как кормового продукта. Одновременно, удаляя из нее эфирное масло, смолистые и дубильные вещества, делает ее благоприятнее для этой цели. Сравнение показывает, что несмотря на серьезные потери хлорофилла, провитамина А и витаминов С, Р и Е, отработанные твердые остатки особенно зимой и ранней весной по их содержанию выше лугового сена [3].

Изменение содержания компонентов сырья при разных температурных режимах

Компоненты	Исходное сырье	Температура процесса, °С		
		100	110	120
Сырой протеин, %	9,8	10,1	10,4	11,0
Сырой жир, %	14,2	13,9	13,7	13,4
Сырая клетчатка, %	26,4	24,5	23,2	21,9
Растворимые углеводы, %	8,5	10,6	11,8	13,5
Хлорофилл, мг%	210,6	172,1	159,1	138,4
Каротин, мг%	19,8	14,4	12,8	10,3
Сырая зола, %	4,5	4,2	4,1	3,9
Фосфор, мг%	10,8	9,9	9,5	8,6
Перевариваемость, %	27,9	30,1	32,9	36,3

Согласно результатам анализа, даже остающиеся при повышенной температурной обработке твердые отходы пихтоварения отвечают требованиям, предъявляемым к хвойной муке, вырабатываемой из свежей древесной зелени сосны и ели [4]. Сведения об эффективности потребления такой муки, сочетающей витаминную подкормку и традиционный грубый корм для сельскохозяйственных животных, приводятся в ряде работ [5, 6]. Для ее производства лучше использовать осеннюю древесную зелень, более богатую биологически активными веществами и протеином, хотя и обедненную сырым жиром.

Вместе с тем, переработка твердых остатков пихтоварения в хвойную витаминную муку относится к опасным производствам. Высокотемпературная сушка и образование больших объемов мелкой пыли и органических продуктов создает пожаро- и взрывоопасную ситуации. Следует также отметить, что такое производство может стать рентабельным лишь при переработке большого количества сырья.

При незначительных объемах производства экономически обоснованнее помимо непосредственного скармливания отработанной древесной зелени животным ее использование для компостирования и выращивания грибного мицелия. Протеканию процессов в обоих случаях способствует значительное снижение в сырье ингибиторов: эфирного масла, смолистых и фенольных соединений.

При компостировании не требуется больших капитальных вложений, высококвалифицированных кадров и используется широкодоступное оборудование. Микробиологическое заражение массы достигается путем внесения навоза, а потребление компоста для садово-огородных участков достаточно объемно.

Рентабельнее, хотя и трудноосуществимее выращивание на отработанном сырье грибов, в частности *Trichoderma asperellum*, обеспечивающих высокий выход биопрепарата*. Наряду с лигнином, который является приоритетным для развития данного вида, они утилизируют и углеводы. На их гетеротрофность ранее указывали Т.А. Лунева и др. [7] при выращивании этого вида на другом субстрате.

Выращивание грибов на твердом остатке ведет к увеличению содержания протеинов и тем самым значительно улучшает кормовую ценность препарата. Высокая антибиотическая и гиперпаразитическая активность штаммов указывает на возможность применения полученных продуктов как биопестицидов для защиты корневой системы культурных растений от фитопатогенов.

Кубовый конденсат, скапливающийся на дне перегонных емкостей при отгонке эфирного масла из древесной зелени, представляет собой ее растворимые в горячей воде продукты. Он содержит большое количество биологически активных и питательных веществ: сахаров, фенолов, смолистых веществ, органических кислот, минеральных соединений и других. Их сброс в природные водоемы серьезно угнетает жизнедеятельность обитателей. По аналогии с лечебным сосново-еловым экстрактом при проведении исследований его перерабатывали в хвойный экстракт.

Утилизация кубового остатка после переработки пихтово-еловой древесной зелени состояла в его концентрировании путем испарения влаги до плотности 1.220 ± 0.005 г/см^3. Изучение компонентного состава показывает, что получаемый продукт по своим показателям не уступает натуральному лечебному экстракту. Такое заключение соответствует более высокому вкладу анализируемых компонентов в пихтово-еловой древесной зелени по сравнению с их содержанием в сосново-еловых вегетативных органах [8]. Причем их вклад возрастает с повышением температуры рабочего пара.

Сопоставление результатов анализа хвойных экстрактов, полученных при концентрировании пихтово-еловых и пихтовых кубовых остатков, свидетельствует об их практическом соответствии. Близкий состав экстрактов позволяет полагать, что они обладают подобными потребительскими свойствами и могут иметь одинаковое применение. Известно, что пихтовый экстракт характеризуется низкой токсичностью и благоприятным действием на продуктивность животных и птиц [9]. Он также успешно использован в производстве тилозина и приме-

няется для оздоровительных ванн. Вероятно, таким же образом может применяться хвойный экстракт, полученный при переработке пихтово-еловой древесной зелени.

Авторы благодарны проф. Т.В. Рязановой за серьезную помощь в проведении данных исследований.

Литература

1. Рекомендации по модернизации пихтоваренных установок и увеличению производства пихтового масла на предприятиях Минлесбумпрома СССР / Г.В. Ляндрес и др. Красноярск, 1986. 54 с.
2. Разумов В.А. Массовый анализ кормов. М., 1982. 176 с.
3. Науменко З.М., Ладинская З.И. Кормовые ресурсы леса. М., 1990. 192 с.
4. Мука кормовая хвойная. ТУ 477-15-147-80.
5. Промышленное использование крон дерева / Томчук Р.И. и др. – М., 1982. Вып.12. 44 с.
6. Лобанов В.В., Степень Р.А. Древесная зелень – источник ценной продукции. Красноярск, 2004. 67 с.
7. Лунева Т.А. и др.Влияние типа субстрата на интенсивность спорообразования грибов рода *Trichoderma* // Новые достижения химии и химической технологии растительного сырья. Барнаул, 2005. Кн.2. С. 423–427.
8. Черняева Г.Н., Долгодворова С.Я., Степень Р.А. Утилизация древесной биомассы. Красноярск, 1987. 166 с.
9. Черняева Г.Н. и др. Исследование возможности утилизации конденсата пихтоваренного производства // Гидр. и лесохим. пром-сть. 1982. №4. С. 14.

СООТНОШЕНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ГАЗА В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГОПОТРЕБЛЕНИЯ

Е.Н. Офицеров

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 114115, ОАО «ДИОД» (Россия) E-mail: ofitser@mail.ru

Рост цен на нефть породил новый виток развития работ по комплексному использованию растительного сырья с уклоном в энергетическую сферу. Лидеры мировой экономики приняли соответствующие программы по сокращению доли нефти в используемых энергоносите-

лях. Сроки реализации этих программ, как правило, завершаются в 2018–2020 гг. У России есть 10–12 лет для поиска и завоевания своего места в будущем мире.

В большинстве принятых программ, наряду с развитием нетрадиционных источников топлива и атомной энергетики, существенное место отводится газу (природному, попутному, биогазу), а также топливному биоэтанолу и биодизелю. Хотя Министр сельского хозяйства РФ А. Гордеев понимает остроту и актуальность стоящих перед курируемой им отраслью проблем, этого оказывается мало для формирования государственной политики Правительства в целом. По его словам, «сельское хозяйство все меньше и меньше имеет экономический доступ ко многим традиционным видам энергоресурсов». «Если 15 лет назад в себестоимости производства зерновых культур доля топлива составляла 3%, то сегодня – 15–16%». Именно поэтому сельское хозяйство России заинтересовано в альтернативных источниках энергии, которые оно само сможет производить, а сообщество в эффективной Национальной программе по обеспечению био- и энергобезопасности, так как принятые популистские Национальные программы по здравоохранению, образованию и др. без такой программы, развивающей современное производство, не могут улучшить ситуацию в стране, так как они ведут к росту инфляции, и население в итоге больше проиграет, чем получит.

Поэтому развитие направлений, связанных с производством биотоплива на основе растительного сырья, для нас очень важно. Международное Энергетическое Агентство прогнозирует, что к 2030 году мировое производство биотоплива увеличится с 40 млн. тонн энергетического эквивалента нефти в 2006 году до 150 млн. тонн, т.е. ежегодные темпы прироста составят 7–9%. Европа уже к 2010 году доведет долю автомобильного топлива из возобновляемого сырья до 5,75%.

В РФ практически все есть, чтобы начать производство альтернативных источников автомобильных топлив. К сожалению, к 2007 году доля альтернативных источников энергии в России не смогла вырасти до 0,5% от общего ее производства, как планировалось, хотя в США она приблизилась к 20%, *что равно всему объему производства энергии в России*. Наличие одной геотермальной станции на Камчатке мощностью 11 МВт, около 1500 ветрогенераторов от 0.1 до 16 кВт, 300 малых гидростанций, суммарной мощностью 2 млрд. кВт, солнечных батарей около 100 кВт, и солнечных коллекторов площадью около 100000 кв. м. вряд ли можно считать серьезным альтернативным ресурсом.

Стратегическая политика Правительства России строится в настоящее время на следующих постулатах:

1. Природные энергетические ресурсы, в первую очередь нефть, **на гране исчезновения** (Римский клуб, 1972).

2. Цель политики США на осуществление контроля над крупнейшими производителями и экспортерами нефти **состоит в снижении ее цены** (Кувейт, Ирак, Иран),

3. Цель Киотского протокола – сократить выбросы диоксида углерода («**тропические леса – легкие планеты**», хотя эти «легкие» находятся в другом месте),

4. **Запад инвестирует развитие** стран третьего мира («нам нужны инвестиции Запада»)

5. Принятые Национальные Программы, **служат развитию страны**.

Эти постулаты, на самом деле, являются заблуждениями. В докладе проводится анализ этих «постулатов».

Для России в силу ее природно-климатических условий и ресурсов сырья соотношение в энергообеспечении страны между возобновляемыми источниками и газом должно быть другим. Так, США в настоящее время используют около 1 млрд. т. нефти на общую сумму 500 млрд. долларов. Суммарный объем платежей в госбюджет от реализации продуктов переработки нефти составляет свыше 300 млрд. $. Увеличение стоимости нефти на 20% приводит автоматически к увеличению поступлений в бюджет США на 50-60 млрд. $ в год. Тем не менее, США готовятся к замене нефти.

Что заменит нефть? Нефть должны заменить: газ, атомная энергия, возобновляемое растительное сырье (на 30% в США), и проч. Почему не более 30%? Если из 1 тонны биомассы можно получить 100 кг спирта, тогда для замены потребляемого в настоящее время бензина необходимо вырастить и переработать 6.3 млрд. тонн растительной биомассы.

Если с одного га сейчас получают 30 т зеленой биомассы, тогда для выращивания такого количества биомассы необходимо задействовать 210 млн. га посевных площадей. **Такого количества пашни в США просто нет.** Поэтому США, как основной потребитель энергоресурсов, вынуждены будут покупать у нас газ и биотопливо**.** Что касается газа, это ожидание реально, а вот относительно биотоплива – биоэтанола и биодизеля, – большой вопрос. Учитывая низкий уровень комплексной переработки растительного сырья у нас, и наоборот, высокий – на Западе, последний будет покупать в России не биодизель, не биоэтанол, а сырье для их производства, возвращая в Россию продукты

питания, натуральную косметику, биоразлагаемые пластики, продукты биохимии и биотехнологии, получаемые из отходов переработки растительного сырья. Поэтому развитие производства биотоплива должно быть сопряжено с комплексной переработкой растительного сырья, а мы из-за невостребованности теоретических работ и виртуальной осознанности проблемы оказались перед реальной действительностью, заключающейся в том, что строительство заводов по производству биотоплива в России уже идет без учета негативных перспектив.

Представляется разумным использовать имеющиеся «газовые» преимущества России, направив их на поддержку сельского хозяйства и получение конкурентно способных биотоплив, развитие биотехнологии, здравоохранения, фармпромышленности, что ныне осознается как обеспечение национальной био- и энергобезопасности.

В докладе рассмотрен ряд конкретных примеров сопряженного использования «газовых» преимуществ России и неограниченных источников возобновляемого растительного сырья.

Так, развитие, параллельно с РАО ЭС, строительства ТЭЦ на основе разработанных одноосевых генераторов-турбин на базе авиационных двигателей позволит строить и вводить в эксплуатацию в сжатые сроки в течение 2–3 месяцев мощности по 20 МВт в отдаленных сельскохозяйственных районах и районах добычи и переработки полезных ископаемых, освоение которых в настоящее время либо невозможно, либо нерентабельно. С другой стороны, дешевая корпоративная электроэнергия (0,1 руб. за квт/ч) позволит реанимировать промышленную биотехнологию:

- микробиологическое производство белка для сельского хозяйства и экспорта на отходах переработки сельскохозяйственной продукции, (так как для производства биодизеля используются жиры, а биоэтанола – углеводы, образуются избытки растительного белка);
- производство антибиотиков;
- производство экологически чистых микробных полисахаридов для пищевой промышленности, для увеличения нефтеотдачи, бурения, сельского хозяйства и т.д.

В докладе также рассмотрены источники растительного сырья, начиная от пшеницы и рапса до нетрадиционных амаранта и топинамбура и их особенности использования в РФ.

ИННОВАЦИОНАЯ ДОМИНАНТА – РАСТИТЕЛЬНОЕ СЫРЬЕ

В.П. Тихонов

ОАО Московский завод экологической техники и экопитания «Диод», ул. Дербеневская, 11-А, Москва, 115114 (Россия)
E-mail:org@diod.ru

В настоящее время мы являемся свидетелями бурного развития рынка БАД в России. В некоторых сегментах этого рынка на прилавках присутствует до десяти наименований препаратов, содержащих, например, кальций, йод, микроэлементы и т.д. Поэтому без реальной инновационной политики занять достойное место на этом рынке невозможно. В настоящем докладе приводится кратная характеристика предприятия, результаты некоторых инновационных разработок, а также анализ факторов, которые являются сдерживающими в развитии производства и продвижения нелекарственных препаратов природного, в первую очередь, растительного происхождения.

ОАО «ДИОД» с 1955 г. является заводом ОПК, это многопрофильное предприятие, которое с 1990 г. занимается разработками и внедрением инновационных технологий и продуктов для профилактики и лечения социально-значимых заболеваний, влияющих на демографическую ситуацию в стране.

Основные направления деятельности:

- разработка и производство биологически активных добавок к пище;
- разработка и производство приборов и изделий медицинского назначения;
- производство лечебной косметики;

Результаты деятельности завода за 2005 г.: выручка – 1.094.072.000 рублей; прибыль – 267.711.000 рублей; темпы роста – 58%. За счет чего завод добился таких результатов, позволяющих в течение ряда лет занимать лидирующие позиции на рынке производителей биологически активных добавок к пище и товаров для здоровья? В первую очередь это произошло за счет эффективной инновационной политики, осуществляемой заводом в течение 10 последних лет.

Ниже приводятся основные направления инновационных разработок завода «ДИОД», имеющих реальное воплощение.

Проанализировав статистику различных заболеваний, их социальную значимость, а также влияния на демографическую ситуацию, «ДИОД» сосредоточил свои усилия на разработке нелекарственных препаратов природного происхождения для профилактики заболеваний, ставших основными причинами высокой смертности и инвалидизации населения России.

Разрабатываемые заводом лекарственные препараты для терапии этих заболеваний призваны снизить потребность в дорогостоящих импортных средствах, перебои с поставками которых могут привести к неконтролируемому всплеску смертности с последующим ухудшением социально-политической ситуации в стране.

Основными причинами высокой смертности в России являются заболевания сердечно-сосудистой системы (только от инфарктов и инсультов в год умирает до 1300000 человек), отравления при злоупотреблении алкоголем (в том числе и по причине возросших стрессовых нагрузок), онкологические заболевания, распространенность различного рода инфекций.

Общеизвестно, что болезнь легче предупредить, чем лечить, но для этого, в первую очередь, необходима качественная диагностика, особенно на ранних стадиях возникновения заболеваний. Тогда можно вернуть человека в здоровое состояние еще без медикаментозной терапии, используя только профилактические мероприятия, занятия спортом, а также за счет отказа от вредных привычек. Разработка и внедрение приборов для диагностики, позволяющих эффективно контролировать состояние отдельных органов человека и видеть результаты применения препаратов – одно из направлений деятельности завода, позволяю-щих завоевывать сегмент рынка при наличии конкурирующих продуктов других фирм.

Среди разработанных инновационных продуктов необходимо отметить несколько, социальная значимость которых чрезвычайно высока, и разработка которых была инициирована анализом заболеваемости населения России.

Стремительный научно-технический прогресс и высокая насыщенность, как рабочих мест, так и квартир электронной техникой, компьютерами, телевизорами привели к тому, что уже более половины россиян старше 16 лет используют средства для коррекции зрения.

Существует острая необходимость в создании и широком внедрении доступных препаратов для поддержания зрения в условиях резко возросших нагрузок на глаза. С этой целью на заводе была разработана биологически активная добавка к пище «ОКУЛИСТ» и были проведены

широкие испытания ее активности. В основе действующих веществ лежат антоцианы черники. Безусловно, профилактическая эффективность любой добавки определяется, чаще всего, в отличие от лекарств, комплексом биологически активных веществ. С целью контроля количеств таких веществ, как во входящем сырье, так и в готовом продукте заводом было создано аналитическое подразделение, оснащенное современной техникой для выполнения физико-химических исследований.

Другой биологически активной добавкой, выпускаемой в настоящее время, является «КАЛЬЦИЙ-АКТИВ», создание которого было обставлено всеми условиями инновационного процесса от разработки и патентования результатов исследований, до организации производства необходимого растительного сырья – порошка клубней топинамбура. Завод уделяет большое внимание работам с нетрадиционным растительным сырьем, начиная от самостоятельного поиска новых нетрадиционных растений, заканчивая поддержкой конференций различного уровня, посвященных этой тематике.

Анализ заболеваний опорно-двигательного аппарата показал, что остеопороз диагностируется у каждой третьей женщины и почти у половины всех мужчин и женщин старше 65 лет. До недавнего времени считалось, что остеопороз – заболевание пожилых людей, но уже сегодня доказано, что истоки остеопороза лежат в детском возрасте. Именно поэтому разработка препаратов на основе растительного сырья для профилактики и лечения остеопороза, не обладающих побочными эффектами, уже существующих средств, стала актуальна как никогда. Одним из таких препаратов и стал «Кальций-актив».

В настоящее время завод может предложить россиянам:

– доступные и надежные отечественные аппараты для физиотерапии, применимые как в условиях ЛПУ, так и дома.

– инновационные лекарственные и нелекарственные препараты природного происхождения для профилактики и лечения сердечно-сосудистых заболеваний, для лечения заболеваний опорно-двигательного аппарата, противовирусные, антибактериальные препараты; антистрессовые, адаптогенные успокоительные препараты; антиалкогольные и гепатопротекторные препараты; препараты для защиты органов зрения.

Такой широкий ассортимент добавок и препаратов был бы невозможен без организации и проведения НИОКР, в основе которых лежит размещение научных разработок в ведущих научных центрах Росси и СНГ и координации хода их выполнения.

ОАО «ДИОД» разрабатывает препараты совместно с крупнейшими учеными и военными врачами. Среди них специалисты Института авиационной и космической медицины, Медицинского радиологического научного центра, Военно-медицинской академии им. С.М. Кирова, Главного военного клинического госпиталя им. Н.Н. Бурденко, 6-го Центрального военного клинического госпиталя, Российского государственного медицинского университета, Института генетики и цитологии РАН.

Широкое привлечение специалистов, необходимое для поддержания высокого научного уровня разработок, потребовало увеличение расходов на НИР и ОКР от 2 до 5% от объема продаж предприятия, что составляет сегодня более 100 млн. рублей.

Завод, как и другие аналогичные предприятия России, испытывает ряд трудностей в реализации своих инновационных разработок. Что это за трудности, и какие факторы являются сдерживающими в развитии производства и в продвижении нелекарственных препаратов природного происхождения?

В первую очередь – это Федеральный закон «О рекламе», вводящий запрет на обнародование итогов проведенных клинических исследований и использование их результатов в качестве рекомендаций применения БАД в комплексной терапии заболеваний (с целью повышения эффективности и уменьшения побочных эффектов стандартной терапии) в СМИ для широкой аудитории.

Во-вторых, это непропорциональное, исходя из стоимости препаратов и разницы зарплат у нас и на Западе, по масштабам увеличение расходов на рекламу. Этот дисбаланс ведет к снижению рентабельности и к снижению налоговых отчислений в бюджет.

Среди путей выхода из сложившейся ситуации мы видим следующие. Во-первых, это совершенствование системы регистрации и производства фармпрепаратов. Для этого необходимо организовать, помимо выпуска биологически активных добавок к пище, инновационное производство лекарств на основе растительного сырья.

Сложилась практика регистрации фармпрепаратов в срок от 3 до 5 лет. В связи с этим есть предложение для уменьшения сроков проведения регистрации препаратов создать при Управлении по контролю и регистрации лекарственных средств уполномоченную структуру по подготовке всей необходимой документации для регистрации лекарственных средств.

Производство лекарственной косметики и мазей, а именно, создание нормативно-правового поля по производству лекарственной косме-

тики и мазей. Лекарственная косметика не подпадает под действие Закона «О рекламе».

Важным представляется предложение по изменению инновационной политики государства. Государство должно доверять инновационную политику лидерам производства в обмен на акции этих предприятий. Через 5–10 лет государство сможет продать эти акции на российских или зарубежных биржах, вернув свои деньги напрямую, а также за счет увеличения налогооблагаемой базы инвестированных предприятий.

Механизм действия государства: Государство выбирает все инновационные технологичные подвиды промышленности (20–30 видов), из них по объемам продаж и совокупности выплаченных налогов выбирается от 3-х до 5 лидеров в каждой отрасти промышленности и предлагает акционерам этих компаний провести эмиссию акций от 10 до 25% для последующей покупки этих акций государством по завышенной цене (в 5÷10 раз). Государству это даст выгоду в долгосрочной перспективе, предприятиям, особенно предприятиям ОПК, реализующим программы выпуска продукции как оборонного, так и гражданского назначения, это даст укрепление конкурентно способных позиций как на внутреннем, так и внешнем рынках, позволит привлечь серьезные финансовые ресурсы и повысит привлекательность этих предприятии для зарубежных инвесторов.

СИСТЕМА ОЗДОРОВИТЕЛЬНОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПИТАНИЯ. ПИЩЕВАЯ ЦЕННОСТЬ ПРОДУКТОВ КАК КРИТЕРИЙ ОЦЕНКИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЦЕННОСТИ. СПОСОБЫ И ПУТИ ПОЛУЧЕНИЯ

Я.К. Абрамов, М.Ю. Троицкая, Ю.И. Соглаев, А.О. Макаров

ЗАО «Согласие», Москва (Россия) E-mail:soglasie@klimats.ru

Еще в III–IV в. до н.э великий Гиппократ писал: «Ваша пища должна быть лекарством, а Ваше лекарство должно быть пищей, медицина есть искусство подражать природе». «Основной принцип медицины – ближе к природе. В пище значительно больше излечивающих средств, чем в сильных лекарственных средствах».

В технически развивающемся обществе изменяется технология приготовления здоровой пищи с поэтапным развитием технологических процессов. Население постепенно отходит от сложившихся, порой вековых канонов (законов) питания.

В летне-осеннее время свежие овощи, фрукты, ягоды, зелень имеют максимальное содержание витаминов, низкомолекулярных белков, аминокислот, макро- и микроэлементов и др. биологически активных компонентов, но срок хранения свежих ягод, зелени, фруктов, овощей и др. продуктов сельхозпроизводства колеблется от нескольких часов и дней, до нескольких месяцев. В зависимости от условий хранения, способов переработки, параметров технологического процесса, условий консервирования сельхозпродуктов, содержание в них витаминов и других биологически активных веществ (БАВ) изменяется.

Для сравнительной оценки пищевой ценности продуктов немецким диетологом Фальком введено понятие «калорийности» продуктов питания (ПП), которое до настоящего времени используется практически всеми пищевиками страны и мира. Понятие «калорийность ПП» не отражает оздоровительную и энергетическую ценность ПП. Показатель «калорийность ПП» не учитывает содержание в ПП витаминов, макро- и микроэлементов, органических, в т.ч. и аминокислот, энзимов и других БАВ, дающие продуктам питания оздоровительную и энергетическую ценность, необходимые для жизнедеятельности человека, животных, птиц, да и растительных материалов при их росте, плодоношении, опылении. И не случайно после оценки пищевой ценности разнообразных продуктов по «калорийности» шведский врач М.Бирнер-Бенер разработал и основал систему (философию) оздоровительного энергетического питания,

Доктор Бирхер-Бинер считает, что на восстановление затраченной в сутки энергии человек расходует 96% съеденной пищи и еще 4% идут на восстановление клеток, им доказано , что суточная потребность человека в белке составляет всего 4 г.. Человек на потреблении мяса получает примерно 30% энергии, а 70% энергии тратится на его переработку.

Система нетрадиционной медицины рассматривает живое растение как систему циркуляции энергии, где корням отводится стихия земли, стволу растения – стихия воды, листьям – стихия воздуха, а плодам, ягодам, семечкам – стихия огня. Плоды и ягоды являются накопителями космической энергии, но потребление их, как живой воды должно быть научно обоснованным. Все плоды, ягоды таят в себе здо-

ровье и это известно населению, врачам, кулинарам, целителям. Достаточно отметить, что ягоды черной смородины содержат глюкозу, цианит, кварцетин, аскорбиновую кислоту, калий, фосфор, железо и пр. и не случайно в народной медицине черная смородина применяется при лечении более 50-ти болезней. Смородину впрок замораживали, консервировали сахаром, сушили в русских печках, поэтому необходима оценка оздоровительной биологической и энергетической ценности ПП по содержанию в них витаминов, макро- и микроэлементов, органических кислот, энзимов и др. БАВ.

Большой вклад в теорию и практику оздоровительного питания внесла известный врач-диетолог Т.С. Шаталова, занимаясь «канонами здорового питания она на практике показала, что группа людей, питающаяся сухими фруктами, ягодами значительно успешнее преодолели пустыню в Средней Азии, чем группа спортсменов, питающаяся мясными консервами. Весомый вклад в оздоровительное питание внес большой пропагандист и практик данного вопроса Ю.И. Соглаев, основатель «кухни Робинзона».

Положительные отзывы на смесь сухих ягод, изготовленных в «кухне Робинзона», дает всемирно известный путешественник Федор Конюхов, использующий смесь оздоровительных ягод в качестве пищи в своих путешествиях.

Свою лепту в изготовление оздоровительных ПП (овощей, фруктов, ягод, зелени и пр.) внес Я.К. Абрамов, исключив их перегрев в процессе сушки различных сельхозпродуктов сушкой режимами вакуум-импульсного воздействия, обеспечив в сухих продуктах максимальную сохранность исходных качественных свойств. Данными режимами реализовано низкотемпературное экстрагирование разнообразных растительных материалов, с изготовлением высочайшего класса концентрированных экстрактов для оздоровительного энергетического питания.

Изготовление продуктов оздоровительного энергетического питания в широких масштабах страны требует огромной работы не только по шлифовке технологии изготовления продуктов массового потребления, но и преодолению психологических догм по замене в пище человека мясных продуктов на растительные. Наука о «калорийной пище» должна быть заменена на науку об оздоровительном энергетическом питании со своей философией и законами (канонами).

Наличие жестких ограничений по срокам хранения растительных материалов (РМ) сельскохозяйственного производства диктует жиз-

ненную необходимость разработки способов и методов увеличения длительности их хранения, в связи с чем человечество на всех этапах развития разрабатывало различные методы консервирования ПП, и не только на зимний, но и на более длительный (более года) срок с сохранением в ПП биологической ценности. Ягоды, часть фруктов относятся к очень скоропортящимся продуктами требуют немедленной переработки или консервации.

Разработанные методы консервирования (лат. *Conservatio* – сохранение) разнообразны: охлаждение, замораживание, соление, засахаривание, стерилизация, пастеризация и сушка.

Сушка – широко распространенный способ консервирования РМ. Консервирующий эффект при сушке достигается в результате снижения влажности и замедления или полного прекращения процессов развития микрофлоры в сухих РМ. Уже при содержании воды 12–15% растительные материалы становятся малопригодными для жизнедеятельности микроорганизмов. Сушеные плоды, овощи, коренья, ягоды, грибы и т.п. представляют собой компактный для хранения и перевозки непортящийся продукт.

Сушкой должны обеспечиваться не только длительность хранения (консервирования) РМ, но и сохранность в сухих ПП качественных характеристик исходных РМ, низкая себестоимость процесса с целью получения дешевых, высококачественных, длительного хранения, быстро восстанавливающихся ПП массового потребления.

Растительные материалы сельскохозяйственного (с/х) производства (овощи, фрукты, ягоды, грибы и пр.) с позиций сушки являются материалами высокой влажности (70–90%). При консервировании РМ сушкой конечная влажность сухих продуктов, согласно действующим ГОСТу и ТУ, должна быть в пределах 8–14%.

При такой влажности срок хранения сухих продуктов в атмосферных условиях составляет не более 1 года. Установлено, что при влажности 6–8 % сухие РМ в картонной упаковке хранятся 1,5 года и более, а при вакуумной упаковке – более 3 лет.

Рынок России и других стран пока не насыщен сухими овощами, фруктами, ягодами, зеленью, грибами и другими сухими растительными продуктами. От общего производства с/х продуктов сегодня в России сушится всего 6–8% РМ, в США – около 30%.

Консервация с/х продуктов сушкой имеет важнейшее хозяйственное значение для всех стран, но ее масштабное решение целесообразно

и реально только при обеспечении максимальной сохранности в сухих с/х продуктах исходных качественных характеристик РМ по содержанию витаминов, органических кислот, микроэлементов и других биологически активных компонентов.

Процесс сушки РМ должен вестись в условиях, не вызывающих денатурацию исходных характеристик в растительном сырье в целях обеспечения высокого качества сухих ПП, иначе сухой с/х продукт, содержащий большое количество клетчатки, будет продуктом длительного хранения, но без витаминов, аминокислот и других биологически активных компонентов, в определенной мере являясь лишь сорбентом-наполнителем (балластом) ПП, мало способствуя сохранению и преумножению здоровья людей.

Разработан и освоен в промышленном исполнении принципиально новый способ интенсификации внешнего и внутреннего тепломассобмена в процессе сушки РМ. Разработанный способ основан на термовакуум-импульсном (ТВИ) воздействии на материал и позволяет в неравновесных термодинамических условиях обеспечить интенсификацию различных технологических процессов в 5 и более раз, значительно повысить их к.п.д. Только при ТВИ-воздействии, в отличие от других технологий, в рабочей камере происходит одновременное изменение всех четырех термодинамических параметров (давления, температуры, объема, времени).

Термо-вакуум-импульсный способ интенсифицирует тепло- и массообмен не только на границе раздела фаз, но и внутри материалов применительно к разнообразным технологическим операциям, в том числе и к процессу сушки материалов.

При режимах ТВИ-воздействия производится предварительный нагрев материала до предельно допустимой температуры, последующее импульсное вакуумирование и сброс вакуума до атмосферного давления, при этом скорость сушки различных материалов возрастает в 5–10 и более раз. Режимы нагрева, импульсного вакуумирования и сброса вакуума циклически повторяются с сушкой материала до требуемой конечной влажности.

Применительно к сушке овощей, фруктов, ягод и других РМ интенсификация процесса сушки конвективно-вакуум-импульсным (КВИ) воздействием позволяет не превышать нагрев РМ выше предельно допустимой температуры.

Экспериментально доказано, что при конвективной сушке овощей (моркови, свеклы) воздушным теплоносителем с температурой 132–148 °С температура РМ постоянно повышается до 70–72 °С. При импульсном вакуумировании и выдержке продукта под вакуумом происходит интенсивное парообразование внутри продукта, удаление части влаги из внутренних слоев, исключение коркообразования на поверхности вещества. Циклы нагрева продукта конвективным высокотемпературным обдувом воздушным теплоносителем, импульсного вакуумирования, выдержки под вакуумом и сброса вакуума в конце сушки повторяются несколько раз до достижения продуктом требуемой конечной влажности.

При импульсном вакуумировании нагретого РМ исключается его перегрев и сохраняются качественные характеристики исходного сырья.

Для каждого вида РМ определяются оптимальные предельные значения t_{ca} в зависимости от вида, исходной влажности РМ, степени загрузки сушильной камеры. При ТВИ-сушке с импульсным вакуумированием, вакуумной сушкой и при сбросе вакуума температура РМ ниже значения предельно допустимой температуры, что дополнительно способствует улучшению качества изготовляемой сухой продукции.

Консервирующий эффект при КВИ-сушке РМ связан с импульсным изменением давления. При таком изменении давления в предварительно нагретом до допустимой температуры РМ происходит влагоудаление до 8–14%, удаление воздуха из пустот капилляров и с поверхности материала адсорбционных газов и паров.

Происходит частичное разрушение мембран, раскрытие части фибрилярной структуры РМ, т.е. в сухом РМ достигается высокая равномерность распределения остаточной влаги и газов. При импульсном перепаде давления в РМ, очевидно, гибнут некоторые виды бактерий. Следствием удаления из РМ влаги до 8–14 %, газов, в том числе кислорода, является возникновение консервирующего эффекта.

Разработаны несколько типовых размеров установки КВИСУ на основе разработанной Я.К.Абрамовым теории вакуум-импульсной сушки. Успешно работает промышленная установка с загрузкой в камеру 100 кг полуфабриката с 1993 г. Разработана и запущена базовая промышленная одномодульная установка с возможностью перерабатки до 1100 т исходного сырья в год (100–200т готовой продукции в зависимости от вида и влажности исходного материала) и имеет единую технологическую линию подготовки РМ к сушке и упаковки сухих

продуктов. Сушильные установки могут изготовляться двухмодульные с общей фазой подготовки сырья, упаковки продукта, линией вакуумирования и линией воздушного теплоносителя. Производительность установок при круглосуточной работе по скользящему графику по сырью составляет, соответственно – 2000–2200 и 3000–3300 т в год и по сухой продукции 200–400 т. в год. Создана и отрабатывается передвижная сушильная установка КВИС-РМ на базе 20-футового автомобильного контейнера для сушки фруктов, ягод в садах и дикоросов в различных регионах.

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ УТИЛИЗАЦИИ ДРЕВЕСНО-РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ

И.В. Кривенко, В.В. Наместников

Государственный научно-исследовательский институт химических продуктов, ул. Светлая, 1, Казань, 420033 (Россия)
E-mail: gniihp@bancorp.ru

Одной из глобальных проблем современной цивилизации является стремительный рост объемов промышленных и бытовых отходов. Несмотря на применяющиеся меры по их комплексной переработке, зачастую не всегда организовано рациональное, экологически безопасное обращение с отходами, что негативно сказывается на состоянии окружающей природной среды.

Утилизация твердых бытовых отходов (ТБО) в России затруднена из-за отсутствия селективного сбора в промышленных масштабах их ценных компонентов. Усложнение переработки отходов также наблюдается из-за качественных изменений, происшедших в составе ТБО за последние десятилетия и имеющих тенденцию к росту содержания полимерных материалов и пластмасс: с 1,6 % (в 1975 г.) до 8,3 % (в 2000 г.). Это обусловливает увеличение количества различных экотоксикантов (например, диоксинов, полихлорированных дибензопарадиоксинов, полихлорированных дибензофуранов и т.д.), образующихся в процессе разложения, сжигания или переработки отходов при несовершенстве технологий их утилизации. Вместе с тем, необходимо отметить стабильное

содержание в составе ТБО целлюлозосодержащих отходов, причем в общей структуре данные компоненты занимают лидирующую позицию при содержании бумажно-картонного ингредиента по отношению к общей массе ТБО порядка 41%, а содержании дерева – порядка 2%.

Наряду с целлюлозосодержащими компонентами, входящими в состав ТБО, существует категория так называемых «неучтенных» древесно-растительных отходов, образующихся, например, в результате санитарной очистки и прореживания лесопарковых зон (обрезки веток, листва), в сельском хозяйстве (например, солома), которые в большинстве случаев сжигаются в несанкционированных местах, выделяя продукты неполного сгорания и нанося значительный вред экологии. Загрязнение окружающей среды при сжигании отходов носит диффузный характер, при котором наблюдается равномерное распределение загрязнителей не только в атмосфере, но и почвогрунте, природных водах, растительном покрове. Учитывая, что аэрополлютанты распространяются на достаточно большие расстояния и, попадая во все компоненты биогеоценоза, аккумулируются в нем, можно говорить о комплексном воздействии загрязнителей на окружающую природную среду, снижающем ее качество.

Прямое сжигание отходов также нерационально с точки зрения экономики, ведь в данном случае осуществляется фактическое уничтожение материального и энергетического потенциала, которым обладают целлюлозосодержащие отходы. В результате государство теряет огромные средства так называемой «упущенной экономической выгоды» от неиспользования данных отходов и тратит деньги на ликвидацию последствий загрязнения окружающей среды.

Примером экономически рационального использования целлюлозосодержащих отходов может служить их утилизация в качестве топлива. Так, порядка 2 млн. тонн в год отжатой коры с теплотой сгорания около 7120 кДж/ кг позволяет сэкономить около 0,5 млн. тонн условного топлива.

Однако данная категория целлюлозосодержащих отходов может найти экономически более выгодное применение, позволяющее одновременно пополнять энергоресурсы государства и решать вопросы интенсификации процессов обезвоживания и сушки осадков сточных вод при их дальнейшей утилизации.

Например, в настоящее время на территории страны накоплено несколько миллионов тонн осадков сточных вод (ОСВ) на городских

очистных сооружениях. Только в процессе очистки воды, поступающей в городскую канализацию Москвы, ежесуточно образуется свыше 30 тыс. $м^3$ осадков. Фактически объемы образования осадков на 1 миллион населения составляют порядка 120 тонн сухого вещества в сутки. Это довольно значительная цифра, если учесть, что вопрос утилизации осадков на сегодняшний день остается нерешенным, поэтому требуются огромные земельные территории только под полигоны для их размещения. Вместе с тем, за счет высокого содержания в осадках городских сточных вод органических веществ, достигающих 80 % от их сухой массы, осадки обладают определенным теплотворным потенциалом. Так, при влажности 10 % осадки имеют калорийность порядка 3500 ккал/кг, что соответствует калорийности бурого угля. Если пересчитать объемы образующихся осадков городских сточных вод на очистных сооружениях канализации Казани, то город обладает потенциальными запасами топлива, превышающими 26 тысяч тонн условного топлива в год. Это открывает новый альтернативный источник возобновляемых ресурсов энергетики.

Основополагающей проблемой в данной ситуации является проблема получения осадков сточных вод с минимальной влажностью (порядка 5–10%). Вместе с тем, необходимо отметить, что влага является балластом, снижающим теплотворную способность топлива. Учитывая формы связи воды с осадками и существующие способы и оборудование обезвоживания ОСВ, можно констатировать, что в настоящее время практически не существует технологий, позволяющих переработать осадки сточных вод без энергетических затрат, превышающих тепловой эффект от их дальнейшего сжигания. Поэтому до сих пор вопрос утилизации осадков сточных вод в качестве топлива не рассматривался.

Однако на сегодняшний день разработана уникальная технология совместной утилизации целлюлозосодержащих отходов и осадков городских сточных вод, отмеченная золотой медалью на Международной выставке инноваций и изобретений в Брюсселе «Эврика-2003» [1], позволяющая получать альтернативное топливо с минимальными экономическими и энергетическими затратами на производство. Технология основана на эффекте перераспределения форм связи воды в осадках сточных вод и максимальном использовании климатических условий и природной энергии.

Технология переработки заключается в смешении ОСВ с предварительно измельченными целлюлозосодержащими материалами (ДРО) и

их совместной гомогенизации на специальном оборудовании. На выходе из гомогенизатора в результате высокочастотного механического воздействия образуется смесь «ОСВ + ДРО», содержащая частицы дисперсной фазы осадка и целлюлозные волокна, подвергнувшиеся механодеструкции за счет ножничного эффекта ротора и статора в сочетании с возникновением кавитационных эффектов вследствие зарождения в суспензии «ОСВ + ДРО» высокочастотных импульсов сжатия и разряжения. В результате разрушения коллоидной структуры ОСВ происходит количественное перераспределение связанной влаги, в частности, переход физико-химически связанной воды в свободную, что позволяет существенно интенсифицировать процесс обезвоживания и последующей сушки осадков, в том числе на специальных площадках в естественных условиях. Образующиеся при гомогенизации целлюлозные волокна выступают также в качестве вспомогательного фильтрующего материала и существенно улучшают структурно-механические показатели осадка. В результате образуется несжимаемая высокопористая система «ОСВ + ДРО», которая, например, при обезвоживании и сушке на иловых площадках не заиливает поверхности дренажной системы.

Далее обезвоживание системы «ОСВ + ДРО» может осуществляться как на иловых площадках, так и с использованием оборудования механического обезвоживания. Сушка производится с обработкой по «фрезерной технологии» [2], позволяющей максимально использовать климатические условия. В процессе сушки при периодическом ворошении системы «ОСВ + ДРО» происходит не только рыхление и проветривание слоя, но и разрушение капиллярной связи слоя фрезерной крошки с влажным подстилом системы «ОСВ + ДРО».

Полученный по «фрезерной технологии» топливный полуфабрикат с влажностью не более 40% далее направляется на фазу окончательной сушки, которая в целях обеззараживания должна производиться при температуре топочных газов не менее 80 °С. В качестве топлива для аппаратов сушки может использоваться часть полученного топливного полуфабриката. В результате на основе смеси «ОСВ + ДРО» получается альтернативное топливо, которое по своим теплотехническим характеристикам превышает торф и находится на уровне соответствующих показателей для бурых углей. Стоимость такого альтернативного топлива фактически соответствует стоимости угля, а объемы производства определяются количеством целлюлозосодержащих отходов и осадка, образующегося на городских очистных сооружениях.

В целях минимального экологического воздействия на окружающую среду сжигание полученного топлива должно осуществляться по газогенераторной технологии [3], позволяющей сократить выбросы вредных веществ в атмосферу и получить экологически безопасный шлам, который может использоваться без дополнительной обработки в качестве наполнителя при производстве строительных материалов и дорожных покрытий. Полученный генераторный газ может сжигаться как отдельно, так и в дополнении к основному топливу, либо передаваться по трубопроводу на любые расстояния.

Таким образом, приведенная выше технология утилизации древесно-растительных отходов позволяет одновременно решить вопросы экологии, экономии природных ресурсов, утилизации отходов, а также получить дополнительный альтернативный источник энергии на основе осадков городских сточных вод, сравнимый с добычей в России 1 млн. тонн условного топлива в год.

Литература

1. Бородин В.Т. Эврика – 2003: Месторождение в сточных водах // Изобретатель и рационализатор. 2004. №4. С. 26.
2. Патент № 2160304 (Россия) Способ получения твердого топлива / В.В. Наместников, И.В. Кривенко и др.// Приор. 29.02.2000 г.
3. Способ переработки осадков городских сточных вод / В.В. Наместников, И.В. Кривенко и др.// Патент № 2176264 Россия. Приор. 18.05.2000 г.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПЕРЕРАБОТКЕ И УТИЛИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Ф.Г. Шепель[1], О.М. Баев[2], Д.Ф. Шепель[1], В.П. Посторонка[3], Ф.З. Макаев[1]

[1]Институт химии АН РМ, ул. Академическая 3, MD-2028, Кишинев (Молдова) E-mail: dianashepel@yandex.ru

[2]ТВКЗ «KVINT», Тирасполь

[3] ПХК «Арома», Новые Анены (Молдова)

Утилизация виноградных выжимок (ВВ) связана с осуществлением ряда процессов, наиболее важным из которых является быстрое вы-

сушивание выжимок после завершения операций приготовления вина или получения винного спирта.

Минимальное количество влаги в ВВ 50–55%, что приводит к их порче в течение 2–3 дней.

Ранее рекомендованные типы стационарных сушилок для ВВ громоздки, энергоемки и не обеспечивают достаточной чистоты вентвыбросов. В условиях Молдовы можно рекомендовать высушивание ВВ методом открытого вентилирования.

При хороших погодных условиях в течение 5–7 дней с 1 $м^2$ в слое 60–80 мм при интенсивном ворошении можно получить от 10 до 15 кг ВВ с остаточной влажностью 13–15%, которые хранятся продолжительное время.

Другим способом интенсификации сушки влажного растительного материала (РМ), в том числе и ВВ является использование центробежно – щеточно-роторного аппарата (ЦЩРА) [1]. Массообмен и теплообмен в подобных аппаратах в какой-то степени можно сравнивать с подобными процессами, происходящими в аппаратах с псевдоожиженным слоем с механическим побуждением. На рисунке 1 представлена схема такой установки, хорошо зарекомендовавшая себя при высушивании ВВ [1].

Принцип действия таких аппаратов при использовании для процессов сушки заключается в том, что РМ, попадая между стенками цилиндрического корпуса и рабочими элементами 2 вращающегося в нем ротора 7, движется по спирали и соприкасается механически развитой поверхностью с потоком атмосферного воздуха, просасываемого через аппарат с помощью вентилятора 4. Воздух «В», длительно контактируя с поверхностью сырого РМ, уносит испаряющуюся из него влагу.

В ряде производств, таких как галеновые медицинские препараты, эфирные масла, ароматизированные вина и ряд пищевых продуктов, где процент использования РМ не превышает 5–6% остается в качестве отхода (шрота) его значительная часть. Удаление из шротов сорбированного им экстрагента (C_2H_5OH или легкий бензин), как правило, было связано со значительным воздействием на РМ острого пара с температурой не менее 120 °С. В результате такого воздействия происходит гидролиз значительной части нативных биологически активных веществ (БАВ). Если использовать процесс экстракции и удаление сорбированного РМ бензина с использованием центробежно-щеточно-роторной технологии, то можно сохранить значительную часть БАВ (рис. 2).

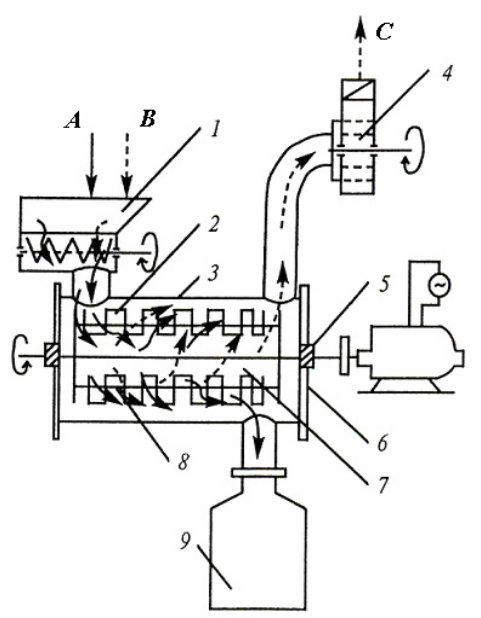


Рис. 1. Схема установки принудительного вентилирования сырых ВВ в ЦЩРА: 1 – загрузочный бункер, 2 – навесные рабочие элементы ротора, 3 – корпус ЦЩРА (металлический цилиндр), 4 – воздуховод с вентилятором, 5 – сальниковые уплотнители, 6 – торцевые фланцы, 7 – ротор с электродвигателем, 8 – дополнительные оси ротора, 9 – приемный бункер. А – сырые выжимки, В – атмосферный воздух, С – влажный воздух

Отход шалфея мускатного (*Salvia sclarea L.*), полученный с использованием аппаратурной схемы рисунок 2 содержит 1,2% липофильных компонентов – конкрета с содержанием в нем 35% склареола ((1*R*,2*R*,4a*S*,8a*S*)-1-[(3*R*)-3-гидрокси-3-метил-4-пентенил]-2,5,5,8а-тетраметилпергидро-2-нафталенол). Если РМ после извлечения конкрета мацерационным способом подвергать обработке острым паром для удаления сорбированного бензина, то получим 0,6% вторичного конкрета с содержанием в нем склареола 20%.

Использование ЦЩРА в различных процессах, в том числе для экстрагирования, осуществляется в условиях интенсификации процессов тепло- и массобмена и приводит к сокращению энергозатрат. Эти аппараты приемлемы для организации технологий в потоке и способствуют увеличению производительности.

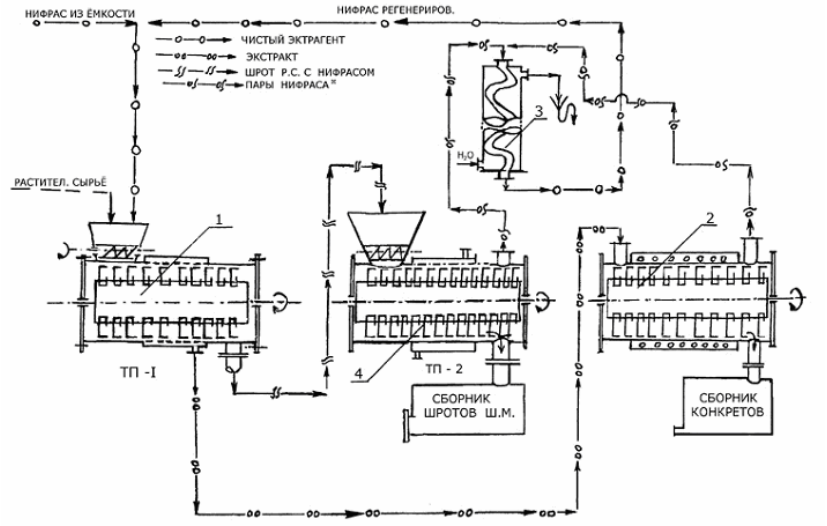


Рис. 2. Схема переработки растительного сырья шалфея мускатного:
1 – ЦЩРА – экстрактор, 2 – ЦЩРА – испаритель экстрагента, 3 – прямой холодильник, 4 – ЦЩРА для удаления остатка нифраса из РМ, *нифрас – легкая фракция бензина $T_{кип.}$ = 40–64 °С

Данный принцип переработки растительного сырья претендует на универсальность и мало зависит от природы РМ.

Более простой способ извлечения остаточного сорбированного экстрагента (если это этиловый спирт) и вместе с ним гидрофильных БАВ, был апробирован нами на зерновом растительном сырье – измельченных плодах фенхеля (*Foeniculum vulgaris L.)* [2].

В этом случае по завершению цикла экстракций методом мацерации 85 об.% C_2H_5OH в РМ остается более 25% экстрагента по отношению к массе РМ. Использование приема введения острого пара для удаления сорбированного C_2H_5OH в этом случае вынуждает к проведению нежелательных дополнительных операций (разбавление водой, перемещение суспензии в другой вид аппарата и т.д.).

Гораздо проще и более выгодно проводить удаление сорбированного C_2H_5OH путем последовательного дробного вытеснения его из РМ водой без нагревания. При этом удается в сумме извлечь до 95–96% сорбированного спирта, в этом случае можно получить водноспиртовые экстракты со значительным содержанием БАВ 2-х видов. Так, примерно

30–35% такого экстракта содержит до 30–40% абс. C_2H_5OH и значительное количество липофильных компонентов, а 65–70% экстрагента вытесненного водой в основном содержит гидрофильные компоненты и 10–15% абс. C_2H_5OH, что вполне достаточно для обеспечения его противомикробной стабильности. Такие экстракты могут быть с успехом использованы как в медицинской, так и парфюмерной промышленности.

Литература

1. Баев О.М., Шепель Ф.Г., Лупашко Ф.Г., Макаев Ф.З., Чокырлан А.А. // Хранение и переработка сельхоз. сырья. 2001. №2. С. 59–61.
2. Patent MD 2448 G2 2004.05.31, F.Şepeli, D. Şepeli. Process for obtaining and utilizing the alcoholic extract from fennel fruits. //The Official Bulletin of Industrial Property, Republic of Moldova, №5, p.34-35 (2004).

МЕЛИОРАНТ И СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ТОРФА ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

Т.И. Бурмистрова, Т.П. Алексеева, Н.Н. Терещенко, Л.Д. Стахина

Сибирский НИИ сельского хозяйства и торфа СО Россельхозакадемии, Томск (Россия)
E-mail: sibniit@mail.tomsknet.ru

Одним из актуальных вопросов природоохранного характера является предотвращение и ликвидация загрязнения природных объектов нефтью и продуктами ее переработки. Ни один другой загрязнитель, как бы опасен он не был, не может сравниться с нефтью по широте распространения, количестве источников загрязнения, величине нагрузок на все компоненты природной среды при аварийных разливах нефти.

В последнее время большое внимание уделяется разработке способов биологической рекультивации нефтезагрязненных почв в основе которых лежит активация процессов микробиологической деструкции нефти в почве. Одним из перспективных решений удаления нефти с водной поверхности является использование сорбционных и биосорбционных технологий, предусматривающих применение специальных нефтепоглощающих материалов.

Проводимые нами в этом направлении исследования имеют целью получение экологически чистого мелиоранта и сорбента на основе торфа для ликвидации нефтяного загрязнения почвенной и водной поверхности.

Торф, вследствие своей структуры и наличию углеводородокисляющей микрофлоры (УОМ) может служить как сорбентом нефтяных углеводородов, так и их деструктором.

Сорбционная емкость торфа по отношению к нефти зависит от степени разложения и для верховых торфов составляет 8–10, для низинных 2–4 г нефти /1 г возд. сухого торфа.

Численность УОМ в торфах в 4–5 раз превышает аналогичный показатель для почв.

Для нормального роста бактерий должно соблюдаться определенное оптимальное соотношение C : N : P, в противном случае рост бактерий и деструкция нефтяных углеводородов останавливается. Поэтому использование торфа для деструкции нефтяных углеводородов требует его активации путем внесения азотно-фосфорных удобрений. Активированный торф, при внесении его в нефтяную среду обеспечивает возрастание общей численности УОМ по сравнению с их численностью в нативном торфе, а также расширение видового разнообразия активных бактериальных культур (табл. 1). Исследуемые виды торфа после их активации практически не различаются по общей численности УОМ и численности активных бактериальных культур (р. *Bacillus* и *Pseudomonas*). Поэтому преимущественное использование какого-либо одного из них для создания мелиоранта представляется нецелесообразным. Для активации может быть использован любой торф влажности 55–70% и минеральные добавки, содержащие азот и фосфор.

В настоящей работе исследована эффективность торфяного мелиоранта, полученного из низинного торфа месторождения «Сингапай» при рекультивации нефтезагрязненных почв в производственном опыте на территории Усть-Балыкского нефтяного месторождения Нефтеюганского района ХМАО. Для проведения опыта выбраны участки почвы с различным уровнем загрязнения нефтяными углеводородами (табл. 2). В начале опыта, после внесения торфяного мелиоранта и в конце, спустя 3,5 месяца с почвенного горизонта глубиной 5–10 см были отобраны пробы на анализ.

Эффективность торфяного мелиоранта оценивалась степенью деструкции нефтяных углеводородов и динамикой численности УОМ.

Таблица 1. Численность углеводородокисляющих микроорганизмов в торфе, $r \times 10^6$ клеток в 1 г а.с.в.

Варианты торфа	W, %	Подвижные формы азота		Общая численность	Активная культура р. *Bacillus*	Актиномицеты	Грибы
		NH_4^+	NO_3^-				
Низинный (м/р «Таганское»)	65 10	91,5	144,5	2229,4 0,1	8,90	0,08	0
Низинный (м/р «Темное»)	68	33,9	92,8	1232,9	20,00	0	0,44
Верховой (м/р «Темное»)	63	68,7	11,8	552,4	0	0	2,30
Низинный (м/р «Кандинское»)	70	126,7	11,1	628,6	1,03	1,19	0,80

Таблица 2. Изменения, произошедшие с нефтью под воздействием торфяного мелиоранта

Вариант	Сроки наблюдений	Содержание нефти, г/кг		Степень очистки, %	Углеводородный индекс (K_i)	
		Весовой анализ	ИК-спектрометрический		исходный	конечный
Контроль	начало опыта	120,0	115,25			
	спустя 3,5 мес.	115,0	110,3	4	0,67	0,7
1	начало опыта	121,35	93,04			
	спустя 3,5 мес.	45,5	35,56	65	0,67	2,08
2	начало опыта	134,9	143,79			
	спустя 3,5 мес.	43,75	37,68	74	0,88	1,57
3	начало опыта	172,5	117,87			
	спустя 3,5 мес.	77,25	61,62	55	0,62	1,64
4	начало опыта	74,34	55,99			
	спустя 3,5 мес.	8,87	5,97	89	0,8	2,57

Примечание. $K_i - \frac{П + Ф}{C_{17} + C_{18}}$, где П – пристан(изоалкан C_{17}); Ф – фитан (изоалкан C_{18}).

Во всех рассматриваемых вариантах за время проведения опыта с различной интенсивностью прошла деструкция нефтяных углеводородов (табл. 2). Самая высокая степень очистки отмечена в варианте с исходно низким уровнем нефтяного загрязнения (вар. 4) – 88%, самая низкая (55%) – в варианте с исходно высоким уровнем нефтяного загрязнения

(вар. 3). В контрольном же варианте без использования мелиоранта степень очистки за 3,5 весенне-летних месяца составила всего 4%.

Анализ изменений, произошедших в составе парафино-нафтеновых углеводородов, выделенных из нефтяных образцов рассматриваемых вариантов опыта позволяет получить дополнительную характеристику эффективности торфяного мелиоранта. С этой целью использован коэффициент K^i, характеризующий интенсивность биохимических преобразований нефти.

В отличие от контрольного варианта без использования торфяного мелиоранта, где за время проведения опыта коэффициент K_i практически не изменяется и по прежнему остается меньше 1, в вариантах с использованием мелиоранта он увеличивается в 2–3 раза (табл. 2), что свидетельствует об активной деструкции n-алифатических углеводородов, наиболее токсичных для УОМ и являющихся наиболее токсичными для почвенной биоты.

Результаты микробиологического анализа образцов почвы, загрязненных нефтью показали следующее (табл. 3).

Несмотря на то, что сразу после внесения торфяного мелиоранта общее количество УОМ изменилось незначительно, отмечено увеличение в составе микробиоценоза доли неспорообразующих бактерий, что свидетельствует о снижении токсичности почвы. Исключение составляет вар. 3, с исходно максимальным уровнем нефтяного загрязнения, где УОМ представлена исключительно спорообразующими бактериями и углеводородокисляющими дрожжами – микроорганизмами, способными образовывать покоящиеся формы и поэтому более устойчивыми к неблагоприятным условиям среды обитания.

Спустя 3,5 месяца после внесения торфяного мелиоранта во всех вариантах (кроме вар.4 с исходно низким уровнем загрязнения) наблюдается заметное увеличение численности УОМ. Несмотря на то, что в вар. 4 численность УОМ снизилась в 2 раза, степень очистки почвы от нефтяных углеводородов оказалась самой высокой (табл. 2). Снижение численности УОМ в этом случае можно объяснить снижением к этому сроку содержания углеводородов, доступных для УОМ.

Увеличение в составе УОМ доли неспорообразующих бактерий свидетельствует о снижении степени токсичности почвы и улучшении водно-воздушного режима.

Таблица 3. Влияние торфяных мелиорантов на численность УОМ в нефтезагрязненной почве, $r \times 10^6$ клеток в 1 г возд. сухого вещества

Варианты опыта	Общая численность	Бациллы	Бактерии		Дрожжи	Кокки
			абсолютное значение	% от общей численности		
Исходное состояние						
1	14,9	13,9	0,9	6,2	0	0
2	37,9	36,2	1,7	4,5	0,9	0
4	20,7	19,7	0	0	0,9	0
После внесения мелиоранта						
1	17,9	15,7	2,1	12	0	0
2	25,7	23,4	2,3	9	0	0
3	210,5	185,1	0	0	25,3	0
4	45,2	37,8	5,4	12	0,1	1,8
Через 3,5 месяца после внесения мелиоранта						
1	1019,5	733,6	285,9	28	0	0
2	217,6	161,0	56,6	26	0	0
3	814,5	692,3	122,2	15	0	0
4	18,0	12,6	5,4	13	0	0

Торфяной сорбент, приготовленный из верхового торфа низкой степени разложения (5–10%) и модифицированный, для придания ему гидрофобных свойств, путем высушивания при температуре 100–120 °С обладает следующими характеристиками:

- сорбционная емкость по отношению к нефти – 8–10 г нефти / г сорбента
- время насыщения нефтью сорбента до предельной величины – 5–10 мин;
- селективность по отношению к нефти в системе нефть – вода – 90–95%;
- консервация нефти в объеме сорбента, исключающая самопроизвольный ее сток – не ограничена по времени;
- плавучесть – более 30 суток.

Сорбент, для сбора нефтяных углеводородов с поверхности почвы, используется в случае небольших разливов с последующим удалением доступными средствами. При ликвидации нефтяного загрязнения водной поверхности используется сорбент, заключенный в проницаемые оболочки с целью локализации разлива нефти и ее сбора с ограниченной поверхности. Утилизация сорбента возможна в дорожном строительстве и при изготовлении топливных брикетов.

ДЕТОКСИЦИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ПО ОТНОШЕНИЮ К НЕФТИ

А.А. Иванов[1], Н.В. Юдина[1], Е.Я. Матис[2]

[1]Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 3, Томск, 634021 (Россия) E-mail: ivanov@ipc.tsc.ru

[2]Федеральный институт исследования и испытания материалов, Берлин (Германия)

Нефть и нефтепродукты являются одними из самых распространенных экотоксикантов [1]. А проблема детоксикации, очистки и восстановления свойств и плодородия почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, является наиболее важной и актуальной в деятельности нефтедобывающих, нефтетранспортирующих и нефтеперерабатывающих предприятий. Основные методы деструкции нефти хорошо известны: биодеградация, сорбция и др. По нашему мнению, очистка почвы от нефтяных загрязнений с использованием гуминовых препаратов будет способствовать экологическому оздоровлению нефтезагрязненных почв, обогащению их биологически активными веществами, стимулирующими процессы роста и развития растений, и позволит значительно сократить сроки реабилитации деградированных почв. Гуминовые вещества составляют 50–80% органического вещества почв и твердых горючих ископаемых [2]. Наличие в молекулах гуминовых кислот широкого спектра функциональных групп в сочетании с ароматическими фрагментами обусловливает их способность вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи, активно участвовать в сорбционных процессах [3].

Целью данной работы являлось исследование детоксицирующей способности гуминовых кислот различной природы по отношению к нефти.

В качестве объектов исследования использовались гуминовые кислоты (ГК) верхового сфагнового торфа, ГК торфа, механоактивированного без добавок, ГК торфа, механоактивированного с добавкой щелочи 3% NaOH. Также для исследований использован коммерческий препарат ГК бурых углей производства фирмы Aldrich (Германия).

В качестве предварительного исследования проведено изучение содержания и состава ГК полученных из различных источников. Для верхового торфа во всех случаях обработки по сравнению с исходным торфом повышается выход ГК (рис. 1). Наибольшее количество ГК выделено из торфа при МА с 3 %NaOH. Прирост выхода ГК возможен за счет деструкции трудногидролизуемых веществ.

Установлено, что для макромолекул ГК угля по сравнению с ГК торфа характерен максимальный вклад ароматических структур и алкильных заместителей и значительно ниже доля углеводных периферических фрагментов (табл.).

В целом, по содержанию ароматического углерода ГК можно расположить в следующий ряд: ГК Aldrich > ГК торфа, механоактивированного с 3% NaOH > ГК торфа, механоактивированного без добавок > ГК исходного торфа, который является отражением большей степени гумификации бурого угля по сравнению с торфом.

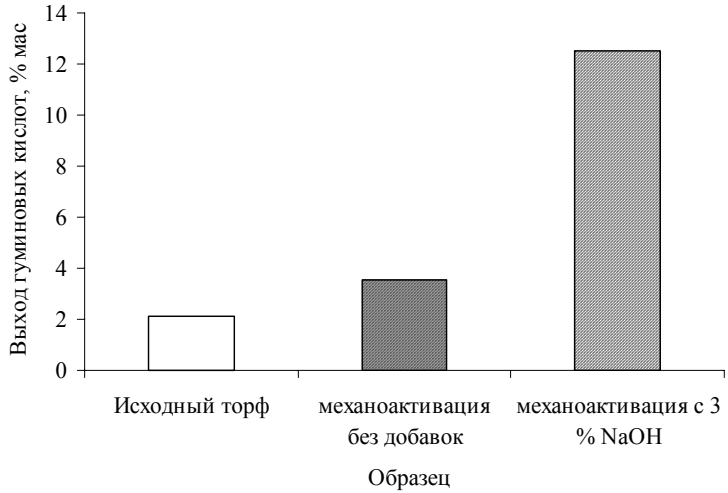


Рис. 1. Изменение выходов ГК

Фрагментный состав гуминовых кислот (по данным ^{13}C-ЯМР-спектроскопии)

Образец ГК	Содержание атомов углерода в структурных фрагментах (% отн.)					
	C=O 220…160 мд	$C_{ap}O$ 160…140 мд	$C_{ap}C,H$ 140…113 мд	$C_{алк}O$, Cα,β-O-4 107…54 мд	$C_{алк}$ 54…0 мд	*fa*, степень ароматичности
Исходный торф	17,8	13,2	15,9	26,8	26,3	28
Без добавок	15,3	14,6	16,7	25,9	27,5	29
3% NaOH	14,0	13,6	16,2	28,3	27,9	30
Aldrich	17,8	9,4	30,1	12,1	29,8	39

Для оценки детоксицирующих свойств гуминовых препаратов были проведены лабораторно-вегетационные эксперименты с пшеницей с внесением сырой нефти и растворов ГК. Для исследований использовалась нефть месторождения «Тамсагбулаг» (Монголия). Исследовались растворы ГК в концентрации 0,5 г/л. В качестве модельного грунта использовали универсальную, однородную почву фирмы Einheitserde Werkverband E0 (Германия). Для создания модельного загрязнения использовали сырую нефть в концентрации 1,5% от мас. В качестве тест-объекта служила пшеница. Длительность эксперимента составляла 20 дней при температуре 23–27 °С с естественным освещением, ежедневным поливом водой или соответствующими растворами ГК.

По результатам вегетационного опыта с почвой и нефтью установлено, что на исходной почве всхожесть в конце опыта составила 100%, на почве загрязненной нефтью максимальная всхожесть наблюдалась при поливе растворами ГК исходного торфа – 100% и ГК Aldrich 96,7% (рис. 2).

Биостимулирующее и детоксицирующее действие растворов ГК проявилось в увеличение длины и сухой массы надземной части растений по сравнению с контролем (рис. 3, 4). При этом наибольший эффект проявили растворы ГК Aldrich и ГК механоактивированного торфа со щелочью.

Таким образом, установлено, что исследованные ГК проявляют биостимулирующие и детоксицирующие свойства в условиях нефтезагрязненной почвы. Наибольший эффект при этом оказали ГК бурых углей Aldrich и ГК торфа, механоактивированного в присутствии щелочи. Наличие ароматического каркаса обеспечивает способность ГК к

связыванию органических соединений, поэтому по мере возрастания вклада ароматического каркаса в структуру ГК, увеличивается их сродство к гидрофобным органическим соединениям. Максимальная ароматичность характерна для ГК Aldrich, что определяет их высокую связывающую и детоксицирующую способность по отношению к нефти в условиях вегетационного опыта.

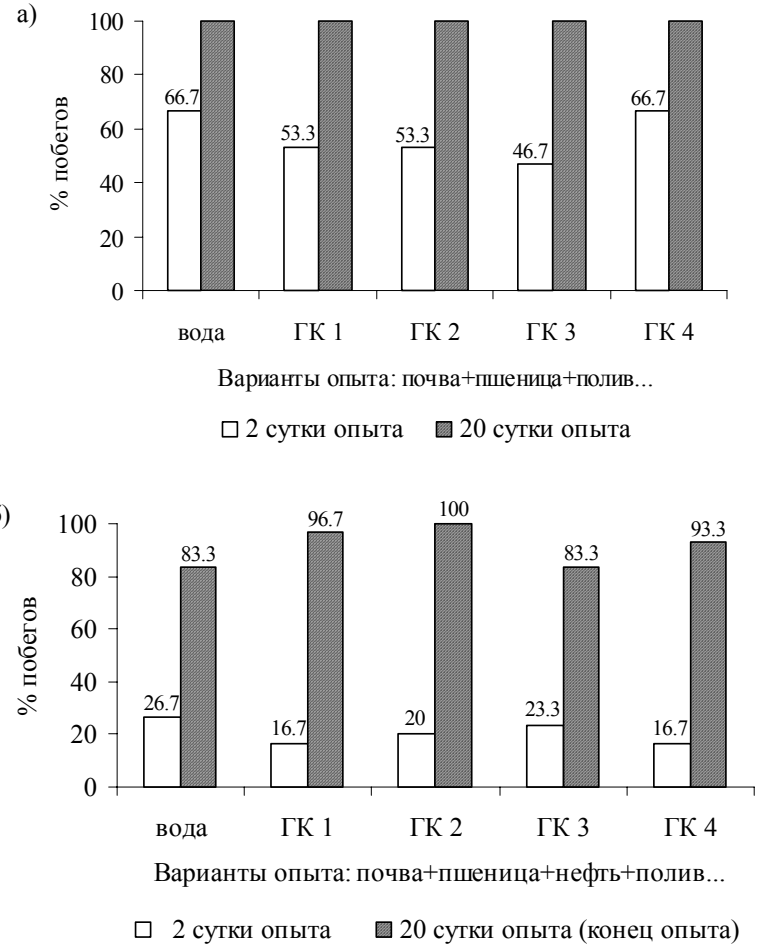


Рис. 2. Всхожесть растений пшеницы а) в почве без нефти, б) в почве с нефтью

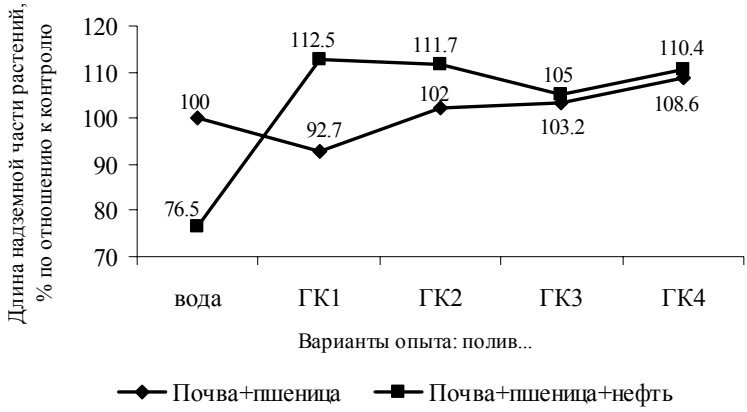


Рис. 3. Длина надземной части растений пшеницы

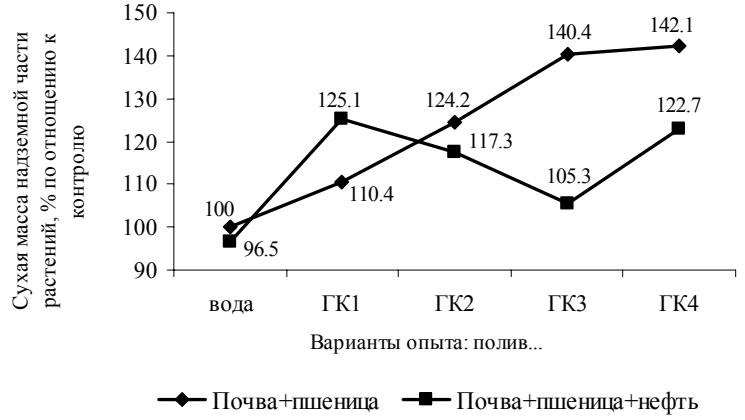


Рис. 4. Сухая масса надземной части растений пшеницы

Литература

1. Аренс В.Ж., Саушкин А.З., Гридин О.М., Гридин А.О. Очистка окружающей среды от углеводородных загрязнений. М., 1999. 371 с.
2. Лиштван И.И, Базин Е.Т., Гамаюнов Н.И., Терентьев А.А. Физика и химия торфа. М., 1989. 304 с.
3. Салим К.М. Использование гуминовых препаратов для детоксикации и биодеградации нефтяного загрязнения: автореф. дис. … канд. техн. наук. М., 2004. 25 с.

ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ АКТИВАЦИИ НА СВОЙСТВА МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОГО ТОРФА

О.В. Порываева, Л.В. Касимова, Э.В. Титова

Сибирский НИИ сельского хозяйства и торфа СО Россельхозакадемии, Томск (Россия)
E-mail: sibniit@mail.tomsknet.ru

Исследованиями показано, что для микробиологической активации торфа применение микробного инокулята, состоящего на 90% из бактериальной флоры, обеспечивает ускорение минерализации и трансформации органического вещества, обогащение торфа подвижными элементами питания и биологически активными веществами. Если же в состав микрофлоры инокулята, кроме бактериальной флоры ввести актиномицеты и грибы, то его активность будет гораздо выше за счет вовлечения в трансформацию трудногидролизуемого органического вещества.

Перспективным сырьем в качестве источника такой микрофлоры могут быть органические удобрения, в том числе торфосодержащие, в которых в результате биотермического компостирования создаются условия для появления значительного количества актиномицетов.

В Сибирском НИИСХиТ СО Россельхозакадемии разработан способ микробиологической активации органического вещества торфа и новый вид органических удобрений на его основе – микробиологически активированный торф. Для микробиологической активации применены нативные ассоциации микроорганизмов на основе торфосодержащих материалов. Цель данной работы – изучить влияние длительности микробиологической активации на процессы минерализации и трансформации органического вещества торфа. Объект исследования – низинный торф.

Лабораторные анализы торфа, торфяных удобрений осуществлялись по государственным стандартам, микробиологический анализ проводился методом прямого учета численности микрофлоры, групповой и фракционный состав органического вещества торфа исследовался по унифицированным методикам.

Динамика азота. В проведенных нами исследованиях микробиологическая активация торфа отличалась высокой степенью минерализации органического вещества, что сопровождалось значительными изменениями в содержании азота. Процесс минерализации азота можно условно разделить на несколько этапов (рис. 1).

На первом этапе (в течение первых двух месяцев) минерализация легкогидролизуемого азота выражалась в мобилизации азота в аммонийной форме, его содержание увеличилось в 2,3 раза. На втором этапе (третий месяц) на фоне высокого уровня доступных форм органического углерода и недостатке легкогидролизуемых форм азота происходит резкая иммобилизация минерального азота, его содержание уменьшается в 3 раза. На третьем этапе (с четвертого месяца и до конца года) начинается процесс минерализации трудногидролизуемого азота, снова наблюдается процесс накопления аммонийного азота (в 1,4 раза относительно исходного состояния). Продолжающийся процесс интенсивной минерализации азота (через 24 месяца) приводит к накоплению нитратов. Следовательно, при длительной микробиологической активации торфа происходит минерализация органического вещества. И если первоначально минерализуется легкогидролизуемый азот, то впоследствии в этот процесс вовлекается трудногидролизуемый азот органического вещества.

Микробиологические свойства. Микробиологическая активация торфа инокулятом, содержащим в своем составе бактерии, актиномицеты и грибы, привела к естественному повышению общей численности микроорганизмов в 1,7 раза в первые 10 суток активации с преимущественным ростом бацилл (до 99%), последующая ферментация определила дифференциацию физиологических групп микроорганизмов по их ведущей роли в процессах трансформации органического вещества торфа (табл. 1). Следует отметить, что для всего периода активации характерны периодические изменения численности микроорганизмов, но в основном преобладают желтопигментные бактерии и бациллы. Однако в условиях недостатка легкодоступных элементов питания ведущую роль в процессе трансформации органического вещества временно занимают актиномицеты и грибы, результат жизнедеятельности которых приводит к новой волне активности бактериальных форм.

Состав органического вещества. Контроль за изменением группового состава органического вещества показал, что микробиологическая активация приводит к увеличению фракции битумов и влияет на общее содержание и соотношение гуминовых и фульвокислот (рис. 2). И если общее содержание снижается на 4,7%, то соотношение гуминовых и фульвокислот увеличивается за счет увеличения фракции гуминовых кислот на 7,2% и уменьшения фракции фульвокислот на 5,4%. Отношение углерода гуминовых кислот к углероду фульвокислот изменяется от 1,4 в исходном торфе до 2,0 через три месяца активации.

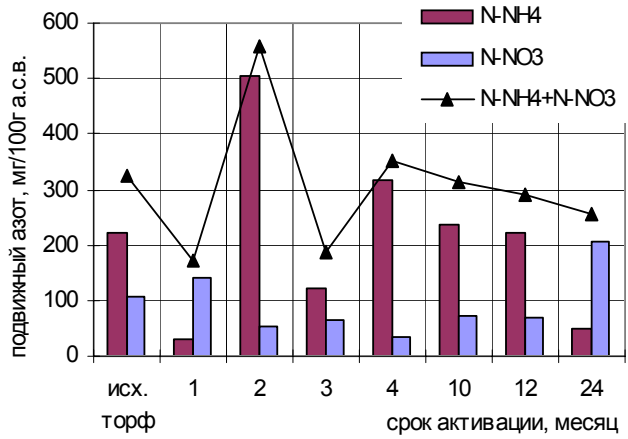


Рис. 1. Влияние длительности микробиологической активации на динамику подвижного азота

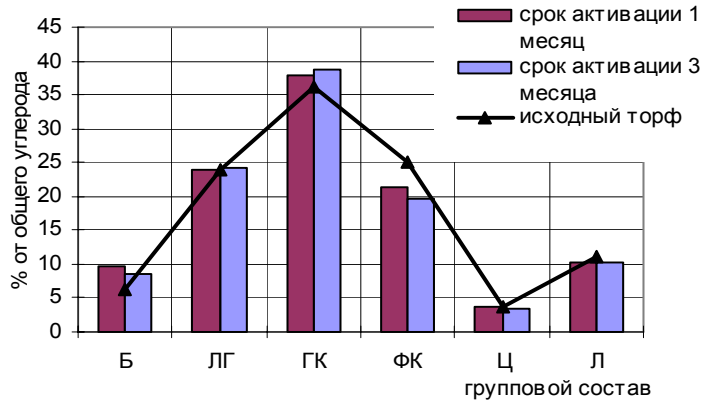


Рис. 2. Влияние длительной активации на групповой состав органического вещества торфа. Б – битумы, ЛГ – легкогидролизуемые, ГК – гуминовые кислоты, ФК – фульвокислоты, Ц – целлюлоза, Л – лигнин

Таблица 1. Численность микроорганизмов в исходном и активированном торфе

Вид торфа	Активация, месяц	Физиологические группы микроорганизмов, $N \times 10^8$ клеток в 1 г а.с.в.				
		общее количество	желтопигментные	бациллы	актиномицеты	грибы
		x±Sx	x±Sx	x±Sx		
Исходный		672±1,2	242±0,8	390±1,4	0	0
Активированный	0,3	1132±6,0	8±0,6	1125±4,8	0	0
	0,7	71±1,2	54±0,4	13±0,6	1	3
	1	18±1,2	7±1,1	5±0,1	0	1
	2	598±4,3	382±0,6	215±1,2	0	0
	3	11±0,8	5±0,4	6±0,2	0	0,2
	4	16±1,1	0,2±0,1	15±0,8	0	0,4
	10	160±2,4	117±0,6	43±1,3	0	0,1
	12	20±0,8	13±0,4	7±0,2	0	0,4
	24	1562±7,2	1561±5,7	0,3±0,1	0,0002	0,0006

Примечание: x – среднее значение, Sx – ошибка среднего.

Анализ фракционного состава так же подтверждает тенденцию снижения общего содержания гуминовых и фульвокислот до 4% и увеличения значения соотношения $C_{ГК}/C_{ФК}$ через три месяца от 0,8 до 2,1, хотя затем происходит снижение до 1,5. Увеличение содержания гуминовых кислот происходит за счет повышения третьей фракции до 67% через три месяца и второй фракции до 9,4% через 24 месяца, а содержание фульвокислот снижается через 24 месяца за счет фракции 1+2 на 8% и третьей фракции на 28%. Общее содержание фульвокислот в первый месяц активации оставалось на исходном уровне и снизилось на 35,2% через три месяца. В последующие сроки содержание фульвокислот сохранялось ниже исходного уровня на 16–19% за счет преимущественного снижения содержания фракции 1+2 на 75,7% и третьей фракции на 50,8%. Изменения в содержании других фракций фульвокислот происходили незначительного. Следует отметить, что наряду с разрушением органического вещества торфа наблюдался процесс накопления негидролизуемого остатка в первый месяц активации на 10,6%, через 24 месяца на 31,7%.

Аминокислотный состав. При микробиологической активации торфа содержание аминокислот в течение года увеличилось в 1,2–5 раз. В больших количествах накапливались валин и изолейцин (в 2,7–5 раз) (табл. 2). В 1,6–1,9 раза увеличилось содержание треонина, глицина, тирозина, гистидина. Лейцин, фенилаланин, аргинин высвобождались из торфа на 24–37%.

Таблица 2. Влияние длительности микробиологической активации на аминокислотный состав торфа

Аминокислота	Исходный торф	Активированный торф 360 суток	Амино–кислота	Исходный торф	Активированный торф 360 суток
	x±Sx	x±Sx		x±Sx	x±Sx
Аспарагин	0,59±0,04	0,89±0,09	Изолейцин	0,05±0,01	0,25±0,04
Треонин	0,24±0,02	0,45±0,10	Лейцин	0,37±0,07	0,46±0,03
Серин	0,25±0,02	0,29±0,06	Тирозин	0,24±0,04	0,42±0,07
Глутамин	следы	0,17±0,04	Фенилаланин	0,29±0,06	0,38±0,05
Глицин	0,13±0,04	0,21±0,03	Гистидин	0,32±0,07	0,53±0,06
Аланин	0,37±0,06	0,34±0,06	Лизин	0,46±0,04	0,48±0,05
Валин	0,18±0,02	0,48±0,07	Аргинин	0,19±0,04	0,26±0,05
Метионин	0,24±0,04	0,24±0,04			

Примечание: x –среднее значение, Sx – ошибка среднего

Состав органического вещества водного экстракта из торфа. Водный экстракт из исходного торфа содержал 0,22% сухого органического вещества, в составе которого преобладали гуминовые кислоты. В первые четыре месяца активации содержание водорастворимых гуминовых кислот было ниже или на уровне аналогичного показателя экстракта их исходного торфа: 220–380 мг/л, что составляет 6–10% от сухого органического вещества. Через 10 месяцев активации содержание гуминовых кислот на абсолютно сухое вещество составляло 60 мг/л, через 24 месяца – 3–5 мг/л. Аналогичная динамика водорастворимых гуминовых кислот в водных вытяжках из торфа и торфяного удобрения в процессе длительного хранения показана ранее.

Таким образом, при длительной микробиологической активации торфа, в результате сукцессии микроорганизмов происходит минерализация азотсодержащего органического вещества и трансформация трудно- и легкогидролизуемого органического вещества торфа и накопление минерального азота и аминокислот.

РОСТОРЕГУЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ЭКСТРАКТА СОЛОМЫ ОВСА

Р.Ю. Митрофанов[1], Т.В. Кочеткова[2], В.Н. Золотухин[1], В.В. Будаева[1]

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

[2]Бийский технологический институт (филиал) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, Бийск (Россия)

Работа выполнена в рамках заказного проекта ОУС по химическим наукам «Научные основы химических технологий переработки возобновляемого растительного сырья» и проекта базового финансирования «Научные основы химических технологий переработки возобновляемого недревесного растительного сырья».

Стимуляторы роста растений – это природные или синтетические вещества, способные вызывать ростовые или формативные эффекты и не являющиеся в применяемых концентрациях источниками питания или фитотоксинами.

Стимуляторы роста, выделяемые из природных источников, в последние десятилетия приобрели большую популярность в растениеводстве, в связи с чем продолжается поиск и разработка новых стимуляторов роста на основе природного сырья. Причем интерес вызывают не только индивидуальные соединения, выделенные из природных объектов, но и целые комплексы веществ.

Исходя из выше изложенного, исследование новых комплексов, обладающих ростостимулирующей активностью, является актуальной и перспективной задачей.

Экспериментальная часть

Объектом исследования является солома овса, собранная в 2005 году в Бийском районе Алтайского края. Известно, что химический состав соломы меняется в зависимости от типа почвы и применяемых удобрений. По данным А.Р. Стейнифорта, в среднем в овсяной соломе содержится (% сухого вещества): целлюлозы – 41; гемицеллюлоз – 16; лигнина – 11; эфирорастворимых веществ – 2,1; водорастворимых веществ – 12,4; нерастворимой золы – 1,1 [1].

Приготовление водного экстракта соломы (ВЭС). В круглодонную колбу емкостью 4 л помещают 200 г соломы, заливают 2,5 л 0,1…0,2 М раствора соляной кислоты и проводят предварительное замачивание в течение 8…12 ч. Затем массу нагревают в течение 2…6 ч при температуре 95…98°С. По окончании выдержки охлаждают, фильтруют, промывают солому на фильтре 1 л воды. Полученный экстракт имеет насыщенный цвет от светло-желтого до светло-оранжевого. Содержание сухих веществ колеблется от 10 до 13%.

Приготовление рабочих растворов. Раствор удобрения «Золото флоры» готовили, согласно инструкции, разбавлением дистиллированной водой 1 : 100, после чего pH раствора доводили до нейтрального добавлением соляной кислоты.

Растворы ВЭС готовили нейтрализацией экстракта концентрированным раствором аммиака с последующим разбавлением до необходимого содержания сухих веществ.

Обсуждение результатов

Целью работы было выявление и исследование ростостимулирующей активности экстрактов соломы овса. Детальное изучение химического состава ВЭС и действие отдельных его компонентов на семена не проводилось.

Ростостимулирующую активность оценивали по таким показателям как энергия прорастания [2] и всхожесть [3]. Одновременно регистрировали направленность действия предполагаемого стимулятора: корнеобразование, стеблеобразование.

В качестве контроля использовались дистиллированная вода и торфо-гуминовое удобрение «Золото флоры», серийно выпускаемое ООО «КАДМ» (г. Бийск).

Полученные опытные данные сведены в таблицу 1.

Анализируя данные, можно сделать вывод, что водный экстракт соломы (ВЭС) овса обладает биологической активностью.

Причем при концентрации сухих веществ (с.в.) в экстракте 0,5 и 0,7% энергия прорастания незначительно отличается от таковой для серийно выпускаемого торфо-гуминового удобрения. При увеличении концентрации с.в. (0,09, 0,11 и 0,13%) происходит нарастающее ингибирование энергии прорастания с одновременным снижением корнеобразования и развития надземной части. Поэтому дальнейшие исследования проводили на растворах с концентрацией сухих веществ: 0,01, 0,03, 0,05 и 0,07%.

Таблица 1. Определение энергии прорастания семян овса

Раствор	Концентрация с.в., %	Энергия прорастания, Х, % к контролю	Длина, см	
			корня	надземной части
Вода (контроль)		100	1,8+0,90	0,70+0,28
Удобрение		105	2,28+1,04	1,25+0,49
ВЭС	0,05	104	2,13+1,07	1,20+0,42
	0,07	95	2,40+1,28	1,00+0,51
	0,09	78	2,35+1,31	1,15+0,52
	0,11	76	2,1+1,05	1,20+0,59
	0,13	74	1,18+0,70	0,60+0,18

Таблица 2. Определение всхожести семян овса

Раствор	Концентрация с.в., %	Всхожесть, Х, % к контролю	Длина, см	
			корня	надземной части
Вода (контроль)		100	4,54+1,49	4,35+1,39
ВЭС	0,01	97	3,31+0,88	5,25+1,37
	0,03	106	7,27+1,37	5,05+1,37
	0,05	107	4,90+1,32	5,02+1,28
	0,07	101	4,67+1,01	3,78+0,94

Для определения наиболее активной концентрации и установления направленности действия растворов, определяли всхожесть семян овса. В качестве контроля использовали дистиллированную воду. Полученные данные сведены в таблицу 2.

Полученные результаты показывают, что раствор ВЭС с концентраций 0,01% сухих веществ усиливает рост надземной части, а раствор с концентрацией 0,03% с.в. обладает повышенной корнестимулирующей активностью.

При проведении эксперимента установлено, что всхожесть семян овса при замачивании в растворах ВЭС с концентрациями от 0,03 до 0,07% выше контроля. Развитие корневой системы и побега в диапазоне концентраций от 0,03 до 0,05% превосходит контрольные образцы.

Выводы

1. Установлено, что раствор водного экстракта соломы овса обладает ростостимулирующей активностью.

2. При концентрации сухих веществ в экстракте от 0,09 до 0,13% наблюдается ингибирующее действие.

3. Растворы водного экстракта соломы овса с концентрациями: 0,03% обладают корнестимулирующей активностью; 0,01% усиливают рост надземной части; 0,05% обеспечивают равномерное развитие растений.

Литература

1. Стейнифорт А.Р. Солома злаковых культур. М., 1983.
2. ГОСТ 10968-88. Зерно. Методы определения энергии прорастания и способности прорастания. М., 1988.
3. ГОСТ 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. М., 1985.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА КОРНЕОБРАЗОВАНИЕ ОДРЕВЕСНЕВШИХ ЧЕРЕНКОВ СИБИРСКОГО ВИНОГРАДА

А.Н. Хмелева, А.Л. Верещагин

Бийский технологический институт, ул. Трофимова, 27, Бийск (Россия) E-mail: val@bti.secna.ru

Проблема повышения приживаемости растений при вегетативном размножении актуальна как декоративных, так и садовых культур особенно в регионе Западной Сибири. Целью настоящей работы явилось определение оптимальных условий ультразвуковой обработки для окоренения черенков винограда, выращиваемого в Алтайском крае.

Известно применение ультразвука для стимуляции роста декоративных культур, например [1] в присутствии стимуляторов роста. Известно также сохранение активности биологически активных веществ в сверхмалых дозах [2–3]. Поэтому целью данной работы явилось изучение совместного воздействия ультразвука и сверхмалых доз янтарной кислоты на стимуляцию корне- и побегообразования на примере черенков винограда.

Объектом исследования явились одревесневшие черенки винограда сортов «Амирхан» и «Тукай». Схема опыта включала следующие варианты обработки:

1) контроль – черенки винограда, помещенные в воду;

2) эталон – черенки винограда, обработанные водным раствором гетероауксина (ГА) с концентрацией 0,02 г/л;

3) черенки винограда, обработанные водным раствором янтарной кислоты (ЯК) с концентрацией 10^{-11} М или 10^{-9} г/л;

4) черенки, обработанные водой при воздействии ультразвука (УЗ) в течение 10 мин;

5) черенки, обработанные водным раствором янтарной кислоты с концентрацией 10^{-11} М при воздействии ультразвука в течение 5 мин;

6) черенки, обработанные водным раствором янтарной кислоты с концентрацией 10^{-11} М при воздействии ультразвука в течение 10 мин;

7) черенки, обработанные водным раствором янтарной кислоты с концентрацией 10^{-11} М при воздействии ультразвука в течение 15 мин;

8) черенки, обработанные водным раствором гетероауксина с концентрацией 0,02 г/л при воздействии ультразвука в течение 5 мин;

9) черенки, обработанные водным раствором гетероауксина с концентрацией 0,02 г/л при воздействии ультразвука в течение 10 мин;

10) черенки, обработанные водным раствором гетероауксина с концентрацией 0,02 г/л при воздействии ультразвука в течение 15 мин.

После обработки черенки помещались в сосуд, наполненный реакционной жидкостью на высоту 2 см. В каждом варианте опыта использовалось 8 одновременно обработанных черенков.

Ультразвуковая обработка осуществлялась с помощью аппарата «Кристалл» модели УЗОИ-0,4/22-М (разработанного в лаборатории акустических процессов и аппаратов Бийского технологического института), предназначенного для интенсификации физико-химических процессов в жидких и жидкодисперсных средах. Максимальная мощность 200 Вт. В основу работы аппарата ультразвуковой очистки инжекторов «Кристалл» модели УЗОИ-0,4/22-М положен принцип электронного преобразования энергии электрической промышленной сети в механические ультразвуковые колебания с помощью пьезоэлектрического эффекта. Ультразвуковой аппарат конструктивно состоит из электронного блока и подключаемой к нему с помощью соединительного кабеля ультразвуковой моечной ванны. Электронный блок представляет собой электронный генератор – источник электрических колебаний с рабочей частотой 22 кГц для возбуждения механических колебаний пьезоэлектрического преобразователя, расположенного в колебательной системе, расположенной в моечной ванне системы объемом 2 л.

Результаты проведенных опытов представлены в таблицах 1 и 2.

Из представленных данных следует, что к максимальной скорости образования корней приводит обработка черенков винограда водным

раствором гетероауксина с продолжительностью обработки 5 мин и в водном растворе янтарной кислоты в течение 5 и 10 мин.

Из данных таблицы 2 следует, что наилучшие результаты в этой группе опытов наблюдались при обработке черенков винограда в водных растворах гетероауксина при ультразвуковом воздействии продолжительностью 5 мин и в водном растворе янтарной кислоты, с концентрацией 10^{-11} М при обработке ультразвуком также в течение 5 мин.

Таблица 1. Влияние условий обработки на корнеобразование черенков винограда сорта «Амирхан»

Вариант обработки	Начало распускания почек		Корневая система	
	На какой неделе	Средняя скорость роста побегов, мм/нед	На какой неделе начала образовываться	Средняя длина, мм через 70 суток
Контроль	5	3±0,2	10	2±0,1
ЯК	4	6±0,2	8	10±0,2
ГА	4	8±0,6	8	12±0,1
УЗ+ЯК, 5 мин	4	8±0,6	7	30±0,3
УЗ+ЯК, 10 мин	3	9±0,5	7	30±0,3
УЗ+ЯК, 15 мин	3	10±0,7	8	14±0,2
УЗ+ГА, 5 мин	3	10±0,6	7	34±0,5
УЗ+ГА 10 мин	4	7±0,6	7	26±0,7
УЗ+ГА 15 мин	4	7±0,6	8	15±0,1
УЗ+вода	4	5±0,6	9	7±0,4

Таблица 2. Влияние условий обработки на корнеобразование черенков винограда сорта «Тукай»

Вариант обработки	Начало распускания почек		Корневая система	
	На какой неделе	Средняя скорость роста побегов, мм/нед	На какой неделе	Средняя длина, мм через 70 суток
Контроль	6	2±0,2	10	5±0,5
ЯК	4	4±0,3	8	10±0,2
ГА	4	5±0,1	7	15±0,5
УЗ+ЯК, 5 мин	3	7±0,2	7	25±0,2
УЗ+ЯК, 10 мин	3	9±0,5	7	21±0,6
УЗ+ЯК, 15 мин	4	10±0,5	8	20±0,6
УЗ+ГА, 5 мин	4	10±0,2	7	30±0,3
УЗ+ГА 10 мин	4	8±0,6	7	25±0,1
УЗ+ГА 15 мин	4	7±0,4	7	27±0,1
УЗ+вода	4	5±0,2	9	5±0,2

Из представленных данных следует, что максимальным стимулирующим воздействием обладает ультразвуковая обработка в течение 5 минут. Более длительная обработка ухудшает корнеобразование, что можно связать с разрушением растительных тканей и ферментативной системы черенков. Возможно, что вариант обработки в течение 5 минут не является оптимальным, так как не было получено данных при менее продолжительных периодах обработки черенков.

Но вместе с тем можно отметить, что использование янтарной кислоты примерно одинаково эффективно с гетероауксином при концентрации в 10^7 раз меньше. Но и эти данные можно рассматривать как предварительные, поскольку нет результатов для более разбавленных растворов. Но вместе с тем можно отметить, что ультразвуковая обработка черенков обеспечиваем максимальные скорости корне- и побегообразования по сравнению с эталонными стимуляторами роста.

Литература

1. Гульбинене Н.П. Влияние ультразвука и стимуляторов роста на всхожесть семян и рост сеянцев и саженцев ели обыкновенной (*Picea abies (L.) Karsten*): Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. Минск, 1983. 21 с.
2. Горбатенко И.Ю. Сверхмалые дозы биологически активных веществ и перспективы их использования [Влияние антиоксиданта феноксана, аскорбиновой кислоты и фузикокцина на процессы регенерации и онтогенез растений] // Изв.АН РАН. Сер. биол. 1997. №1. С. 107–110.
3. Меньшов В.А., Яковлев П.В., Хоменко И.В. Современные представления о феномене «сильного влияния слабых воздействий» как о перспективном направлении развития виноделия [Аналитический обзор по материалам 2-го международного симпозиума «Механизмы действия сверхмалых доз»] // Виноград и вино России. 1997. №5. С. 25–29.

УТИЛИЗАЦИЯ СОСНОВОЙ КОРЫ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ В КАЧЕСТВЕ УДОБРИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

О.А. Ульянова, А.С. Нечаева, Ю.Г. Шаталова, В.Г. Кулебакин

Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)

Красноярский государственный аграрный университет, пр Мира, 90, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: kora@ksc.krasn.ru

В Восточной Сибири и на Дальнем Востоке сосредоточены значительные лесосырьевые ресурсы (64 млрд. $м^3$), причем 7.6 млрд. $м^3$ из них находится в Красноярском крае [1]. На всех этапах лесной индустрии образуется огромное количество древесных отходов. По подсчетам специалистов [1, 2], запасы коры достигают 20–25 млн. т в год, а используется лишь 10%. По мнению авторов [1], утилизация коры является наиболее слабым звеном в комплексной переработке лесных ресурсов. Решением данной проблемы может стать ее применение для приготовления нетрадиционных видов удобрений, которые необходимы сельскохозяйственному производству. Качественные удобрения на основе коры можно получать методом компостирования ее с минеральными удобрениями или биологически активными добавками – птичьим пометом, навозом, осадками сточных вод и др. [3]. В работах [4, 5], показана возможность применения в качестве компонентов для производства удобрительных композиций и минерального сырья: цеолита или вермикулита, имеющихся в достаточном количестве на территории Красноярского края. Использование цеолитсодержащего сырья, как известно [6], повышает агрохимический эффект удобрений. В задачи данного исследования входило изучение состава, свойств коры и минерального сырья с целью переработки их в удобрительные композиции.

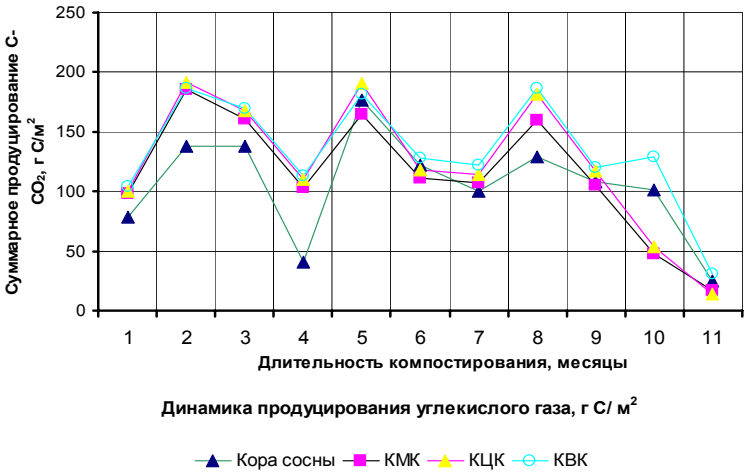
Для получения удобрительных композиций в качестве исходного сырья использовали свежедробленную кору сосны (отход местного ЛПК) и минеральные ресурсы: цеолит Сахаптинского и вермикулит Татарского месторождений, расположенных в крае. Результаты спектрального анализа минерального сырья, используемого в опыте, показали, что содержание токсичных элементов в вермикулите и цеолите не превышало ПДК и свидетельствовало о безопасности их использования. Исходная сосновая кора содержала в %: C – 52.00; O – 37.66; H – 5.89; N – 0.34. Широкое отношение C : N (153) сдерживало разложение коры микроор-

ганизмами. Поэтому отношение углерода к азоту было сбалансировано внесением в кору сосны мочевины ($N_м$). В качестве источника фосфора вносили – суперфосфат ($P_с$). Кроме этого, добавляли цеолит и вермикулит в количестве 10% от массы коры. Затем тщательно перемешивали полученные композиции и компостировали в лабораторных условиях в пластмассовых сосудах в течение одного года по следующей схеме: 1. Кора (без внесения минеральных добавок) – контроль; 2. Кора + $N_мP_с$ (кородоминеральная композиция – КМК); 3. Кора + $N_мP_с$ + 10 % цеолита (кородоцеолитовая композиция – КЦК); 4. Кора + $N_мP_с$ + 10 % вермикулита (кородовермикулитовая композиция – КВК). Влажность композиций поддерживали на уровне 60 % от полной влагоемкости.

Минерализацию органического вещества приготовленных смесей определяли по целлюлозоразложению по методике Д.Г. Звягинцева аппликационным методом (экспозиция 10 дней) и по продуцированию CO_2 абсорбционным методом в модификации И.Н. Шаркова. Суммарное продуцирование углекислого газа в виде $C–CO_2$ за период наблюдений выполнили методом линейного интерполирования [7]. Количественную оценку процесса гумификации полученных удобрительных композиций, прокомпостированных в течение 3, 6, 9 и 12 месяцев проводили по методикам [8, 9]. Легкогидролизуемый азот в компостируемых композициях определяли методом Корнфилда [8]. Полученные результаты исследования были обработаны статистически методом дисперсионного анализа [10]. Минерализация органического вещества коры сосны (контрольный вариант) на протяжении первых 5-ти месяцев компостирования происходила медленно, о чем свидетельствовали низкие среднестатистические значения скорости продуцирования CO_2 (11–12 г С/ $м^2$ в сутки). Лимитирующим фактором, снижающим интенсивность минерализации органического вещества исходной сосновой коры являлся кислый pH, широкое отношение C : N равное 153. Внесение в кору минеральных удобрений, цеолита и вермикулита содействовало нейтрализации кислой реакции среды исходной коры, уменьшению отношения C : N до 57–62 в зависимости от варианта опыта, созданию благоприятных гидротермических условий, что стимулировало рост численности в 2,6–5,3 раза грибной микрофлоры в сравнении с контролем, участвующей в биодеструкции органической массы коры и, по-видимому, усилило интенсивность процесса минерализации композиций, которая превысила контроль в 1,3–1,9 раза в зависимости от их состава. Следует отметить, что скорость продуцирования CO_2 в вариантах: КМК, КЦК и КВК в течение первых 4-х месяцев компостирования варьировала в пределах от 14 до 23 г С/ $м^2$ в сутки. Постепенно по мере расходования легко доступной пищи для мик-

роорганизмов интенсивность процесса минерализации удобрительных композиций снижалась и к 5-му месяцу компостирования достигла уровня значений контрольного варианта. Обнаружили, что за первые пять месяцев компостирования потери углерода в удобрительных композициях составили около 50% от общего продуцирования $C–CO_2$ за весь период наблюдений. В период же с 10-го по 12-й мес. компостирования выделение $C–CO_2$ было минимальным и варьировало в пределах 5–11% от суммарного продуцирования $C–CO_2$ (рис.).

Суммарное количество $C–CO_2$, выделившееся из композиций за весь период наблюдений (12 мес.) убывало в ряду: КВК > КЦК > КМК > кора сосны (контроль). Об интенсивности целлюлозоразложения в композициях судили по шкале, разработанной Д.Г. Звягинцевым, согласно которой интенсивность разложения целлюлозы на контроле была очень слабой на протяжении всего периода компостирования, что связано с недостатком азота, кислым pH и т.д. Интенсивность целлюлозоразложения КМК и КЦК в первый месяц компостирования характеризовалась как средняя и составляла 41–48%, а КВК – как сильная (разложилось 54% целлюлозы), что обусловлено составом композиций. В последующие месяцы компостирования различия между КМК, КЦК и КВК по данному показателю нивелировались, а интенсивность разложения целлюлозы характеризовалась как средняя согласно градациям по сравнению с контролем, где разложения целлюлозы почти не происходило и составляло лишь 1%. Интенсивность разложения целлюлозы тесно коррелировала с содержанием легкогидролизуемого азота в композициях. Выявили минимальное содержание легкогидролизуемого азота на контроле на протяжении всего периода компостирования (158–241 мг/100 г). Внесение в сосновую кору минеральных добавок за первые 3 месяца компостирования способствовало увеличению содержания легкогидролизуемого азота в 3,0 раза в сравнении с контролем. В динамике через полгода компостирования композиций содержание азота в КМК, КЦК И КВК превысило контроль в 3,4–3,8 раза. В течение 9–12 месяцев компостирования этот показатель был выше контрольного варианта в 5,2–5,3 раза в КМК и КЦК. Содержание легкогидролизуемого азота за этот же период в КВК превысило контроль в 3,0–4,3 раза. Результаты исследования показали, что в процессе компостирования происходила деструкция сосновой коры, в результате которой закономерно увеличивалось количество гуминовых кислот и снижалось содержание фульвокислот в композициях. Однако, гумусовые вещества контрольного варианта были представлены в большей степени «фульвосоединениями».



Таким образом, утилизация дешевой и доступной сосновой коры методом компостирования совместно с цеолитовым и вермикулитовым сырьем позволит получать качественные удобрительные композиции, необходимые для улучшения гумусного состояния почв и ликвидировать крупнотоннажные отходы лесной отрасли.

Литература

1. Ушанова В.М., Заика Н.А., Громовых Т.И. Альтернативные пути использования коры хвойных в различных технологиях // Химия и химическая технология. 2006. Т. 49. Вып. 5. С. 72–77.
2. Садовников Л.К., Орлов Д.С., Лозановская И.Н. Экология и охрана окружающей среды: учеб. пособие. 3-е изд., перераб. М., 2006. 334 с.
3. Варфоломеев Л.А., Шапошникова Л.В., Бенедиктова А.И. Влияние древесной коры коровых компостов на гумусное и агроэкологическое состояние почвы // Почвенные исследования на Европейском севере России: сб. статей. Архангельск. 1996. С. 181–190.
4. Ахтямов Р.Я. Запасы вермикулита Красноярского края – перспективная сырьевая база для улучшения качества и плодородия почв Средней Сибири // Роль минерально-сырьевой базы Сибири в устойчивом функционировании плодородия почв: мат. Всерос. науч.-практ. конф. Красноярск. 2001. С. 125–126.
5. Постников А.В., Илларионова Э.С. Использование цеолитов в растениеводстве // Агрохимия. 1990. №7. С. 113–125.
6. Шумская Л.Г., Кириллова Е.А., Юсупов Т.С. Направленные изменения технологических свойств фосфатов при механическом активиро-

вании с цеолитами // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 1999. №1. С. 96–100.
7. Шарков И.Н. Метод оценки и потребности в органических удобрениях для создания бездефицитного баланса углерода в почве пара // Агрохимия. 1986. №2. С. 109–117.
8. Агрохимические методы исследования почв. М., 1975. 656 с.
9. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Методические указания по определению содержания и состава гумуса в почвах. Л., 1975. 105 с.
10. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. М., 1979. 416 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕРПЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА РОСТОВЫЕ И ФИЗИОЛОГО-БИОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОРОСТКОВ ПШЕНИЦЫ

И.Г. Широких, С.Ю. Огородникова

Лаборатория биомониторинга Института биологии Коми НЦ УрО РАН и Вятского государственного гуманитарного института, ул. Свободы, 122, Киров, 610002 (Россия)
E-mail: irgenal@mail.ru

Терпеноиды – природные соединения из группы липидов, образующиеся в живых организмах путем последовательной ферментативной конденсации изопентенилпирофосфата – продукта ряда последовательных превращений мевалоновой кислоты. Огромное структурное разнообразие терпеноидов обусловлено способностью первичных продуктов конденсации к реакциям циклизации, окисления, восстановления, перегруппировки, а также к включению или элиминированию одного или нескольких одноуглеродных фрагментов и к присоединению к другим метаболитам клетки.

Роль терпеновых соединений в растительном организме, благодаря широкому структурному многообразию велика: они являются активными участниками обменных процессов, некоторые регулируют активность генов растений и обладают хроматофорной системой, могут поглощать лучистую энергию, участвовать в фотохимических реакциях. Углеродные цепи отдельных терпеноидов являются ключевыми промежуточными продуктами на пути биосинтеза таких биологически

активных веществ, как витамины Д, Е, К гормоны – абсцизовая кислота и гиббереллины, ферменты, антиоксиданты [1].

Несмотря на то, что терпены растений обладают широким спектром биорегуляторного действия, связанным с процессами жизнедеятельности растения, конкретные функции терпенов остаются неясными, как и механизм их действия. Исключение составляет лишь небольшое число представителей этого класса соединений [2].

Отсутствие хорошо разработанной теории направленного синтеза биологически активных соединений и особенно регуляторов роста растений ведет к огромным непроизводительным потерям при их создании. По обобщенным данным из каждых 5–10 тысяч вновь созданных препаратов лишь один (реже больше) оказывается биологически-, экологически-, экономически эффективным.

Целью нашей работы было сравнительное изучение биологической активности препаратов суммы натриевых соединений природных терпеноидов, полученных из пихты, ели и березы в Институте химии Коми НЦ УрО РАН по инновационной технологии эмульсионной экстракции [3].

Тест-объектом для исследований служил сорт мягкой яровой пшеницы (*Triticum aestivum* L.) Приокская. Влияние препаратов на ростовые и физиолого-биохимические показатели проростков изучали в условиях водно-бумажной культуры. Для выявления диапазона эффективных концентраций препаратов семена перед проращиванием замачивали на 18 ч в воде (контроль) и водных растворах препаратов (концентрации 0,000025–0,001%). Для сравнения действия терпеновых соединений на рост растений использовали регулятор роста ауксинового ряда – индолил-3-уксусную кислоту (ИУК). Проклюнувшиеся семена раскладывали на увлажненную фильтровальную бумагу, закатывали в рулоны (по 25 шт в каждом) и проращивали при освещенности 10 Клк, температуре 23–25 °С и фотопериоде 16 ч. Растения в каждом рулоне рассматривали как одну биологическую повторность. Через 6 суток учитывали всхожесть и сухую массу проростков, через 10 суток проводили анализ физиолого-биохимических показателей. Содержание фотосинтетических пигментов определяли спектрофотометрически на Specol (Германия) в ацетоновой вытяжке [4] при длинах волн 662, 644 (хлорофиллы) и 470 нм (каротиноиды). Интенсивность перекисного окисления липидов (ПОЛ) анализировали по цветной реакции тиобарбитуровой кислоты с малоновым диальдегидом (МДА), образующимся в процессе ПОЛ [5].

Полученные данные обрабатывали стандартными методами статистического анализа (6) с использованием программы STATGRAPHICS *Plus*. В таблицах представлены средние по 4 повторностям значения показателей и их стандартные отклонения.

Рост растений является интегральным процессом и одним из основных потребителей вещества и энергии. Действие экзогенных регуляторов роста на растения может оказывать как положительное, так и отрицательное действие, проявляющееся в виде изменения прироста сухого вещества.

Из представленных в таблице 1 данных видно, что полученные эмульсионным способом из ели и березы натриевые соединения терпеноидов в концентрациях 0,0005–0,001%, оказали на проростки пшеницы стимулирующее действие, сопоставимое по величине с воздействием на растения 0,001% ИУК. Так, сухая масса проростков в этих вариантах возросла на 27–40%, а всхожесть увеличилась на 7–12% по сравнению с контролем. Терпеноиды ели в концентрациях 0,00005–0,0001% не оказали на проростки стимулирующего влияния, тогда как терпеноиды березы в концентрации 0,0001% способствовали увеличению всхожести семян с 85 до 99% и накоплению проростками большей (190±35 мг) в сравнении с контролем (150±30 мг) биомассы.

Таблица 1. Ростовые показатели проростков в зависимости от обработки семян соединениями природных терпеноидов

Вариант обработки	Концентрация, %	Всхожесть, %	Сухая масса проростков, мг
H_2O	–	85	150±30
ИУК	0,001	92	200±36
Терпеноиды ели	0,001	93	210±30
	0,0005	92	205±35
	0,0001	89	150±30
	0,00005	91	150±30
Терпеноиды березы	0,001	86	210±60
	0,0005	97	190±40
	0,0001	99	190±35
	0,00005	82	160±30
Терпеноиды пихты	0,0001	96	200±70
	0,000025	93	230±10

Терпеноиды пихты, в отличие от рассмотренных, наиболее высокую фитостимулирующую активность проявили в сравнительно низкой концентрации – 0,000025%, обеспечив в результате обработки семян повышение на 53% сухой массы проростков по отношению к контрольным растениям. Полученные из пихты терпеновые соединения способствовали также увеличению на 8–11% всхожести семян пшеницы. Физиологическое действие натриевых солей терпеноидов на проростки пшеницы обусловлено, очевидно, главным образом сдвигом гормонального баланса в растении.

На уровне пигментного аппарата листьев существенных изменений при обработке семян терпеновыми соединениями в ростактивирующих концентрациях не выявлено. Общее содержание и соотношение фотосинтетических пигментов в листьях растений, подвергнутых обработкам соединениями природных терпеноидов, оставалось достаточно стабильным.

Вместе с тем, реакция на обработку терпеноидами березы и пихты в малых концентрациях (0,0001% и 0,000025% соответственно) выразилась в снижении уровня хлорофиллов и каротиноидов в сравнении с контролем, при этом практически одинаково снижался уровень, как зеленых, так и желтых пигментов (табл. 2).

Интенсивность перекисного окисления липидов в листьях пшеницы определяли для оценки способности терпеновых соединений оказывать на растения антиоксидантное действие. Активность процесса оценивали по накоплению в тканях одного из его конечных продуктов – малонового диальдегида. Как следует из приведенных в таблице 3 данных, достоверное по сравнению с контролем снижение в листьях МДА наблюдалось в вариантах с обработкой семян терпеноидами пихты, особенно значительное при использовании раствора низкой концентрации – 0,000025%.

Терпеноиды ели в концентрации 0,0005% способствовали снижению накопления МДА в меньшей степени, чем терпеноиды пихты, а при увеличении концентрации в два раза (до 0,001%) их антиоксидантное действие не проявилось. Полученные из березы терпеновые соединения в концентрациях 0,0001 и 0,001%, судя по величинам накопления МДА в тканях растений, антиоксидантного действия на проростки пшеницы не оказали.

Таблица 2. Состояние пигментного комплекса листьев пшеницы в зависимости от обработки семян соединениями природных терпеноидов

Вариант обработки	Концентрация, %	Хлорофиллы, мг/г		Каротиноиды, мг/г	Соотношение	
		а	в		хлорофиллов а/в	хлорофиллы / каротиноиды
Контроль	–	1,28±0,07	0,42±0,02	0,38±0,032	3,05	4,42
ИУК	0,001	1,10±0,11	0,33±0,03	0,34±0,032	3,27	4,19
Терпеноиды ели	0,001	1,13±0,10	0,37±0,02	0,36±0,017	3,01	4,16
	0,0005	1,16±0,00	0,35±0,00	0,36±0,002	3,30	4,21
Терпеноиды березы	0,001	1,00±0,10	0,30±0,03	0,31±0,027	3,31	4,20
	0,0001	0,87±0,01	0,26±0,00	0,26±0,005	3,33	4,33
Терпеноиды пихты	0,0001	1,21±0,04	0,41±0,02	0,37±0,016	2,97	4,36
	0,000025	0,84±0,03	0,25±0,01	0,25±0,014	3,33	4,32

Таблица 3. Влияние обработки семян природными терпеноидами на интенсивность перекисного окисления липидов в листьях пшеницы

Вариант обработки	Концентрация, %	Малоновый диальдегид, мкМ×10^{-3}/г сырой массы
Контроль	–	13,3±0,2
ИУК	0,001	10,1±0,4*
Терпеноиды ели	0,001	16,0±2,4
	0,0005	12,3±0,5*
Терпеноиды березы	0,001	12,1±0,8
	0,0001	12,2±1,2
Терпеноиды пихты	0,0001	11,1±1,3*
	0,000025	9,0±0,3*

*Различия достоверны при P≥099

Эффекты малых и сверхмалых доз биологически активных веществ на живые системы неоднократно отмечались в литературе и ранее [7, 8]. По-видимому, использование для обработки семян терпеноидов в концентрациях 0,0001% и ниже, может сопровождаться, как и в случаях некоторых других физиологически активных соединений, парадоксальным эффектом, выражающимся в увеличении результирующего действия по сравнению с более высокими концентрациями препаратов.

Таким образом, в работе установлено, что обработка семян пшеницы натриевыми соединениями природных терпеноидов может оказывать на растения стимулирующее действие, способствуя увеличению

всхожести семян и накоплению сухой массы проростками. Выявлены оптимальные ростактивирующие концентрации терпеноидов ели, березы и пихты. Натриевые соединения терпеноидов могут вызывать изменение интенсивности процессов перекисного окисления липидов в растительных тканях, что свидетельствует об их антиоксидантном действии. Наиболее высокой антиоксидантной активностью в исследованном ряду препаратов отличались терпеновые соединения, полученные из древесной зелени пихты.

Литература

1. Мецлер Д. Биохимия: в 3 т. Т. 2. Химические реакции в живой клетке. М., 1980. С. 567–574.
1. Айзенман Б.Е., Смирнов В.Д., Бондаренко А.С. Фитонциды и антибиотики высших растений. Киев, 1984. 268 с.
2. Карманова Л.И., Кучин А.В., Королева А.А., Хуршкайнен Т.В., Кучин В.А. Экстракция водным раствором оснований как основа новой технологии получения фунгицидов и стимуляторов роста растений // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. №7. С. 61–64.
3. Шлык А.А. Определение хлорофиллов и каротиноидов в экстрактах зеленых листьев // Биохимические методы в физиологии растений. М., 1971. С. 154–171.
4. Лукаткин А.С. Холодовое повреждение теплолюбивых растений и окислительный стресс. Саранск, 2002. 208 с.
5. Лакин Г.Ф. Биометрия. М., 1990. 352 с.
6. Бурлакова Е.В. Эффект сверхмалых доз // Вестник РАН. 1994. Т. 64. №.5. С. 425–431.
7. Ковалев В.М. Технологии будущего в растениеводстве / Сельскохохяйственные биотехнологии. Избранные работы / под ред. В.С. Шевелухи. М., 2000. С. 228–240.

OBTAINING STIMULANT ON BASE OF GOSSYPOL RESIN, ITS ANALYSIS AND STUDYING ITS INFLUENCE ON PLANT GROWING

A. Mamadrakhimov, U. Alimov, T. Bozorov

Insittute of Bioorganic Chemistry of Uzbekistan (Uzbekistan)
E-mail: kimyogar@yahoo.com

One of the actual problems of modern science is the utilization of waste and obtaining from them useful products. Gossypol resin is also production waste that is obtained by the distillation process of fat acids in the mills producing fat and oil products.

On base of research results the chemical composition and properties of gossypol resin were determined. Gossypol resin is a black homogeneous liquid mass. It contains dry substances (96,3%), water and other volatile compounds (3,7%) and ashes (0,3–1,0%). The total amount of lipids is 82%, fat acids – 17–40%, the substances containing nitrogen – 12%, canifol – 1%. The phospholipids, triglycerides, stearines (2%) and tocopherols (about 400mg/kg) are present in the composition of gossypol resin.

Using this data the organic compounds of gossypol resin were modified chemically and the stimulant having a positive influence on plant growing could be obtained. The influence of the stimulant on the speed of seed growing; the development of strong root system and also on increasing green mass was studied.

Obtained results

The seeds taken for experiment were wetted at 25 °C for 24 hours in the solutions of the compounds synthesized using gossypol resin in different concentrations and then were planted.

The seeds wetted in 0,001% solution of prepared compound have grown up 1 day before than standard cottonseeds. It was also observed that the root system increased 1,5 times.

Increasing green mass was observed by using 0,001% solution of prepared compound as a nutrient introduced through the plant leaves. So, the opportunity of utilizing gossypol resin tossed as a waste to environment was revealed and the compounds that cause the plants to grow and to develop as a nutrient were obtained. The investigations to improve such a modification are being continued.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В БЕЗВОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

С.В. Фролова, В.А. Демин

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар (Россия)
E-mail: frolova-sv@chemi.komisc.ru

Реакции моносахаридов, катализируемые кислотами Льюиса (MX_n), хорошо изучены и находят широкое применение. В химии полисахаридов кислоты Льюиса используют меньше. В основном их применяют в качестве высокоэффективных катализаторов деструкции целлюлозы. Из литературы известно, что продукты деструкции хлопковой целлюлозы кислотами Льюиса могут найти применение в различных областях промышленности, медицине и фармацевтике.

Особый интерес в последние годы вызывает получение тонкодисперсных материалов на основе целлюлозы из отечественного растительного сырья. В основном способы получения порошкообразной целлюлозы сводятся к кислотно-катализируемому гидролизу.

Применение безводных технологий – перспективный способ получения порошковых целлюлоз. Использование в ходе реакции органических растворителей и их последующая регенерация позволяют снизить расход чистой воды и сократить сброс загрязненных сточных вод.

Использование для этого древесного сырья может существенно удешевить процесс и придать целлюлозному материалу новые свойства.

Целью данной работы явилось изучение процесса деструкции древесной целлюлозы при использовании кислот Льюиса, а также анализ физико-химических свойств полученных продуктов.

Показано, что кислоты Льюиса в среде CCl_4 и C_6H_{14} при концентрациях катализатора 0,01–1,5% проявляют высокую каталитическую активность. Обработка целлюлозы в неполярных растворителях за короткое время позволяет получать однородные продукты с низкими значениями ПСП и обогащенные функциональными группами. Разрушение волокнистой структуры целлюлозы характеризуется частичной аморфизацией порошковой целлюлозы за счет внедрения молекул кислоты Льюиса вглубь кристаллитов с образованием комплексов донорно-акцепторного типа. Образование комплексов «MX_n – целлюлоза» сопровождается потемнением продукта и напрямую зависит от концентрации кислоты.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Т.П. Щербакова

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар (Россия)
E-mail: 111185-64@mail.ru

Изучение методов и подбор технологии переработки растительного сырья в настоящее время является весьма актуальным.

Большая часть продуктов на основе целлюлозсодержащего сырья производится из древесины хвойных и лиственных пород, содержащей до 50% чистой целлюлозы.

С учетом того, что одной из глобальных экологических проблем всего мира является проблема вырубки лесов, а так же существует не менее глобальная проблема с экономической точки зрения – переработка отходов сельскохозяйственной, текстильной и других промышленностей, перспективным является разработка технологии переработки травянистого сырья.

Лубяные культуры могут занять достойное место в экономике страны в плане сырья для производства целлюлозы и ее производных, так как целлюлоза льна обладает высоким качеством и может достигать в волокне 90%.

Из волокон льна может быть получена высококачественная целлюлоза с содержанием сопутствующих компонентов до 0,5%, с целью получения различных видов бумажной продукции и эфиров целлюлозы.

С целью получения волокнистой беленой льняной целлюлозы с успехом может быть применен экологически безопасный пероксид водорода в присутствии различных катализаторов. При этом с условием использования предварительной активирующее-делигнифицирующей обработки возможно в две ступени возможно получить льняную целлюлозу со степенью чистоты 99,5%.

Изучение реакций природной лигноцеллюлозной льняной композиции в процессах этерификации осложняется наличием надмолекулярной структуры и различными физико-химическими связями между отдельными компонентами.

Образцы Na-КМЦ были получены путем твердофазного карбоксиметилирования природного льняного волокна с растворимостью в холодной воде 20%. Жидкофазный способ карбоксиметилирования позволяет в течение 2 ч получить технический продукт с растворимостью

15%. Природная льняная целлюлоза этерифицированная как в твердофазном режиме, так и в жидкофазном обладает невысокой степенью замещения и незначительной растворимостью. По-видимому, лигнин в составе лигноцеллюлозной композиции не вступает в реакцию этерификации и мешает этерификации целлюлозы.

Образец Na-КМЦ порошковой целлюлозы, полученный после предварительной деструкции в 10%-ной HNO_3, обладает 100%-ной растворимостью.

Изучение возможности делигнификации и этерификации коротких волокон льна в рамках концепции утилизации отходов льнопроизводства является актуальным не только с точки зрения конкурентноспособности по сравнению с древесной и хлопковой целлюлозой, но и с экологической.

ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ СЕМЯН АМАРАНТА

Н.А. Поткин

ВНИИ Овощеводства, пос. Верея (Россия)
E-mail: n_potkin@bk.ru

Здоровье человека непосредственно связано с пищей, которую он ежедневно употребляет. Формула «здоровье есть функция питания» является базовой для современной пищевой науки [1]. Исследования ученых РАМН показали, что в настоящее время потребляемые россиянами продукты питания не удовлетворяют физиологическим потребностям человека, вследствие чего возрастает общая заболеваемость, снижается работоспособность, значительно сокращается продолжительность жизни и численность населения РФ [2].

Анализ динамики потребления пищевых продуктов в РФ за последнее десятилетие показал, что доля функциональных продуктов в структуре рациона питания россиян возросла и продолжает увеличиваться, что связано с популяризацией здорового питания масс-медия. В этой ситуации актуально создание новых технологий и ассортимента функциональных продуктов питания, обогащенных пищевыми ингредиентами, а также технологий переработки и применения нетради-

ционного сырья для этих целей. В качестве таких ингредиентов рекомендуется использовать белоксодержащее сырье, пищевые волокна, витамины, минеральные вещества, биологически активные добавки (БАД), пищевые добавки натурального происхождения и другие компоненты [3]. Такое направление использования продуктов питания и получило название функционального [4].

Впервые термин «функциональные продукты питания» (ФПП) появился в Японии в 1989 г. В отличие от общепринятого понятия рационального питания, под термином «функциональное питание» подразумевалось употребление в пищу таких продуктов естественного происхождения, которые при систематическом употреблении оказывали бы позитивное регулирующее воздействие на определенные системы и органы организма или на их функции, улучшая физическое и психическое состояние здоровья человека [5].

В отечественной науке термин «функциональное питание» появился в 1993 г. Под ним принято понимать употребление продуктов естественного происхождения, которые при ежедневном приеме оказывают регулирующее действие на организм человека в целом или на его отдельные органы. Они способствуют укреплению здоровья, нормализуют кишечную микрофлору, поддерживают естественное равновесие в организме и активируют внутренние защитные силы организма, положительно влияя на его самочувствие [1, 6]. При конструировании продуктов функционального питания рекомендуется традиционные пищевые продукты обогащать теми функциональными ингредиентами, дефицит в которых наиболее существенен в той или иной местности или у тех или иных групп населения. Важно, чтобы в процессе создания продуктов функционального питания их питательные качества и потребительские характеристики не изменялись в худшую сторону [7].

Перспективным направлением в пищевой промышленности является создание изделий функционального назначения на основе использования продуктов переработки семян сравнительно молодой для Европы пищевой культуры – амаранта.

Функциональное действие семян обусловлено наличием в них большого количества важнейших пищевых и биологически активных веществ: растительных белков, аминокислот, нерастворимых пищевых волокон, витаминов группы В, Р и С, липидов, богатых полиненасыщенными жирными кислотами, фосфолипидами, токоферолами и сква-

леном, минеральных веществ, сбалансированных по содержанию макроэлементов, превосходящих зерно злаков [8–10].

Установлена целесообразность применения различных продуктов переработки семян амаранта (цельно смолотой муки, липопротеинового комплекса, белковых изолятов) для повышения пищевой и биологической ценности продуктов питания [11–13].

Семена амаранта характеризуются пищевой безвредностью, что обуславливается незначительным содержанием в них антипитательных веществ, таких, как конституционные ингибиторы трипсина-химотрипсина, протеаз и амилаз, микотоксинов, сапонинов, зеараленона, гемоглютенина, фитатов и танинов, по сравнению с другими зерновыми и бобовыми культурами, а так же семена амаранта обладают ценным химическим составом.

В настоящее время во всем мире ведутся исследования по разработке эффективных технологий промышленной переработки семян амаранта в различных направлениях [13].

Одним из таких направлении является разработка и создание растительного концентрата из семян амаранта, который может быть использован как самостоятельный продукт, а также при производстве комбинированных молочных напитков и при выработке специального питания для лиц с повышенной чувствительностью к белкам коровьего молока.

Перспективность этого направления связана с тем, что рынок заменителей молока в настоящее время заполнен только на 10–15%, и в перспективе ожидается его бурное развитие. Основным заменителем коровьего молока на сегодняшний день является соевое молоко, полученное из семян сои, и пришедшее к нам из США.

Однако необходимо отметить, что население России в течение нескольких столетий использовало молоко на основе отхода переработки семян конопли, так называемого «колоба» и кедровых орехов.

Молоко на основе колоба обладает успокаивающим, болеутоляющим, и снотворным действием, увеличивает выделение молока у кормящих женщин, ускоряют послеродовое «очищение» у рожениц и обладают болеутоляющим свойством.

«Конопляное молоко» принимают внутрь как болеутоляющее при сильном простудном кашле, желтухе и воспалении мочевого пузыря и мочеиспускательного канала. Конопляную эмульсию употребляют и как молокогонное средство для увеличения выработки молока у кормящих женщин.

Приготовленные из кедровых орехов «растительные сливки», по жирности вдвое превосходят коровьи. «Растительные сливки» и постное молоко, приготовленное из них, с давних пор использовались в лечебных целях. Ставшая широко известной в последнее десятилетие семья Лыковых, проживавшая в кедровой тайге Красноярского края, производила заготовку «кедровых сливок». В дальнейшем в течение всего года, добавляя в них воду, они получали постное молоко, регулярно употребляемое в пищу.

В народной фитотерапии Сибири такие сливки широко применялись при лечении нервных расстройств, болезнях почек, атеросклерозе, повышенной кислотности, язвах желудка и двенадцатиперстной кишки. Кедровое молоко рекомендовалось кормящим матерям и грудным детям. Кедровое молоко с давних времен применялось для лечения нервных заболеваний, туберкулеза легких и заболеваний почек не только в Сибири, но и во многих странах Западной Европы, куда экспортировались кедровые орехи. Поэтому «кедровые сливки» логичнее отнести в разряду БАД, а не продуктов функционального питания.

Как оказалось, использование технологии соевого молока неприемлемо для получения амарантового по следующим причинам. Во-первых, семена амаранта обладают повышенным содержанием масла, до 8%, во-вторых, структура крахмала амаранта такова, что использование муки амаранта невозможно вследствие гелирования раствора даже при комнатной температуре. Гелирование делает невозможной дальнейшую переработку полученного экстракта. В этом случае необходимо разбавление, которое ведет к введению в технологию энергоемкой стадии концентрирования. В-третьих, применение мембранных технологий приводит к потере минеральной части, составляющей одно из достоинств амарантового молока. Среди других достоинств амарантового молока и амарантовых сливок, имеющих преимущества перед соевыми, необходимо отметить лучший аминокислотный состав белков амаранта, богатых незаменимыми аминокислотами, и уникальный состав жировой части, содержащей значительные количества сквалена. Рекомендуемая норма потребления последнего составляет 400-1000 мг/сутки. Исходя из химического состава семян амаранта, молоко на их основе будет отличаться от соевого и будет соответствовать требованиям функционального продукта.

С целью решения поставленной задачи получения молока или сливок на основе семян амаранта и обхода существующих трудностей нами

в дальнейшем вместо семян амаранта использовался жмых от холодного прессования муки амаранта, обогащенный фракцией зародышей, т.е. содержащий меньшие количества крахмала, и в тоже время содержащий достаточные количества жира. 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 нами образце это соотношение равно 1 : 2,0–2,2, что очень важно для России, 80% которой имеют несбалансированное питание по белку – «белковое недоедание».

Как уже отмечалось выше, узкое место создаваемой технологии амарантового молока – стадия фильтрования. Поэтому нами также была предпринята попытка обхода этой стадии за счет использования современного оборудования для измельчения и экстракции – роторно-пульсационных аппаратов. Использование таких аппаратов позволило получить амарантовые сливки с содержанием сухих веществ не менее 25%. В докладе представлена и обсуждается технологическая схема амарантовых сливок.

Кроме использования прямого процесса получения амарантовых сливок, превосходящих по своему химическому и качественному составу соевое молоко, нами была предпринята попытка получения обогащенных растворимыми белками амарантовых сливок. С этой целью процесс измельчения и экстрагирования жмыха проводили при pH 10. Для реализации этого процесса потребовалось дополнительное разбавление исходного концентрата. Однако в условиях эксперимента получается гомогенная пульпа, фильтрование которой невозможно на существующем оборудовании.

Таким образом, проведенные нами исследования подтверждают как уникальность химического состава семян амаранта, так и необходимость разработки собственных, отличных от общепринятых, технологий функциональных продуктов, отличающихся в лучшую сторону, от своих аналогов, представленных на рынке.

Литература

1. Шендеров Б.А. Современное состояние и перспективы развития концепции «функционального питания» // Пищевая промышленность. 2003. №6. С. 6–8.
2. Шевченко Ю.Л. Здоровье населения России: Доклад министра здравоохранения РФ академика РАМН Ю.Л. Шевченко // Вестник Российской академии наук. 2004. Т. 74. №5. С. 399–402.

3. Поландова Р.Д. Новые концептуальные подходы к развитию современных технологий хлебопечения России // Хлебопечения России. 2004. №1. С. 10–12.
4. Тутельян В.А. XXI век – новая формула питания // Здоровье. 2003. №5. С. 94–95.
5. Тишков В.А., Вишневский А.Г. Демографические и этнокультурные аспекты здоровья в Российской Федерации // Вестник Российской академии наук. 2004. Т. 74. №5. С. 440–449.
6. Кочеткова А.А., Тужилкин В.И. Функциональные пищевые продукты: некоторые технологические подробности в общем вопросе // Пищевая промышленность. 2003. №6.
7. Эрл М., Эрл Р., Андерсон А., Разработка пищевых продуктов. СПб., 2004. 384 с.
8. Матвеева И.В. Взаимосвязь качественных и диетических показателей хлеба с технологическими и функциональными свойствами сырья: автореф. … дис. д-ра техн. наук. М., 1993. 50 с.
9. Пащенко Л.П., Жаркова И.М. Рациональное использование растительного белоксодержащего сырья в технологии хлеба. Воронеж, 2003. 239 с.
10. Sala M., Berardi R. Amaranth seed: Le potenzialita // Riv. Ital. Sostanze grasse. 1998. Т. 75. №11. P. 503–506.
11. Применение муки из семян амаранта при производстве хлеба: Обзор / И.В. Матвеева, Л.И. Пучкова, У.Н. Луценко, В.В. Писковец, Т.А. Юдина. М., 1994. 32 с.
12. Пащенко Л.П., Макеев А.М., Магомедов И.М. Липопротеиновый комплекс из амаранта – биологический улучшитель продуктов // Пищевая промышленность. 1990. №2. С. 38–40.
13. Скурихин И.М., Волгарев М.Н. Химический состав пищевых продуктов. М., 1987. 360 с.

ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АМАРАНТА И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

Е.Н. Офицеров, Ю.А. Коростелева, О.В. Исаева

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Московский завод экологической техники и экопитания «Диод», ул. Дербеневская, 11-А, Москва, 115114 (Россия) E-mail: ofitser@mail.ru

Амарант является уникальной по аминокислотному составу белков культурой и может использоваться для питания людей и кормления животных, но высокое содержание щавелевой кислоты в продуктах и кормах может привести к отрицательным действиям.

W. Buck [1] и V. Marshall [2] еще в 1966 г. исследовали токсичность амаранта для свиней, а в работе [3] описывается случай отравления коров амарантом со смертельным исходом. Токсикоз от *A. retroflexus* встречается среди скота достаточно часто [4–8].

Клинический синдром оксалатонурии, обычно острый, сопровождающийся затрудненным дыханием, слабостью, когда животное пухнет, приводит к смерти.

Настения, богатые оксалатом кальция, это, в основном, культурные растения, что подтверждает и сравнение концентраций кальция в биомассе *A. Retroflexus и A. Cruentus* (табл.) [9].

Анализ литературы показывает: в южно-восточных штатах США, где много на полях и пастбищах *Amaranthus retroflexus,* свиньи, которые едят амарант, страдают слабостью, тремором, параличом конечностей [10–13].

Поэтому большое значение имеет соотношение растворимых и нерастворимых оксалатов в растительной биомассе (табл.). Всего было обследовано восемь видов амаранта. Как следует из данных табл., *A. retroflexus* по сравнению с культурными видами содержит в несколько раз меньше оксалатов, но все они являются растворимыми. Наибольшее количество оксалатов содержится в культивируемом в России виде – *A. cruentus* – 7,8%, в том числе 3,0% – растворимых, что в 1,7 раза больше, чем в *A. retroflexus*.

Таким образом, щавелевая кислота, содержащаяся во всех видах амаранта, препятствует его использованию как источника кальция в БАД, несмотря на высокое содержание кальция в растительном сырье, поэтому разработка методов, способствующих удалению или нейтрализации растворимых оксалатов в растительном сырье, является важной задачей, технологическое решение которой гарантирует безопасное использование амаранта в питании, изготовлении биологически активных продуктов питания и др.

Оксалат кальция – это продукт взаимодействия иона кальция из внешней среды и метаболически образующегося оксалат-иона. Присутствие и локализация кристаллов внутри клеток или на их стенках не сказывается отрицательно на нормальном их развитии и функционировании. Их присутствие может быть благотворным в одной или нескольких фазах жизненного цикла растений. Высшие растения обычно образуют кристаллы внутри клеток в вакуолях или в запасающих белок об-

разованиях в семенах или внутри или на внешней поверхности клеточной стенки. В дополнение, оксалат кальция при нормальных условиях роста растения откладывается в клетке, ткани, органе или участке. Очертание и форма гидрата каждого кристалла также специфична, и оказывается, – все три аспекта контролируются генетически. Щавелевая кислота получается метаболически несколькими биохимическими способами. Два прямых ее предшественника – глиоксилат и L-аскорбиновая кислота. Расщепление шестиатомной молекулы аскорбиновой кислоты между 2-м и 3-м атомами углерода может приводить к образованию щавелевой кислоты и L-треониновой кислоты. Синтез аскорбиновой кислоты проходит в пластидах.

Уменьшение числа кристаллов, следовательно, затем и оксалата при развитии семян свидетельствует о том, что существует механизм элиминирования и/или утилизации оксалата. Один из возможных способов – увеличение пула оксалатоксидазы, которая присутствует в избытке в определенных тканях.

L. Goyal et al. [14] локализованная в мембране клеток *A. spinosus* оксалатоксидаза была выделена и очищена до гомогенного состояния. Определенная методом гель-фильтрации на сефадексе G-200 молекулярная масса оксалатоксидазы составляла 130 кDa. Оксалатоксидаза амаранта состоит из двух одинаковых субединиц по 65 kDa. Оптимум активности при pH 3,5 и 40 °C. E активации – 15,25 ккал/моль. K_M для оксалата и V_{max} ферментной реакции составляли $2{,}16 \cdot 10^{-3}$ М и 0,18 ммоль/мин·мл, соответственно. Натриевая соль диэтилдитиокарбамата и азид натрия ингибируют фермент. Металлы и флавоноиды не оказывают влияния на ферментативную реакцию.

Содержание нитратов и оксалатов в листьях различных видов амаранта, % на АСВ.

Вид	NO_3^-	Оксалаты $C_2O_4^{2-}$	
		общие	растворимые
A. blitum	0,19	6,6	2,9
A. caudatus	0,29	2,4	–
A. cruentus	0,74	7,8	3,0
A. dubius	0,43	3,0	–
A. gangeticus (tricolor)	0,58	4,2	4,2
A. hibridus	0,41	–	–
A. hipochondriacus	0,65	–	–
A. retroflexus	–	1,8	1,8

Высокое содержание оксалатоксидазы в мембране амаранта позволяет рассматривать последний в качестве источника фермента для биохимии и медицины. Выделенный фермент был иммобилизован на модифицированном алкиламином стекле с выходом 9,2 мг белка на 1 г носителя. При этом фермент сохранил 99,4% своей активности и был стабилен в течение 6 месяцев хранения при температуре 4 °С [15].

Поэтому, наряду с химическими способами уменьшения содержания оксалатов, о которых речь пойдет ниже, могут быть реализованы и биохимические, за счет регулирования развития растений факторами среды. В присутствии кислорода оксалат превращается в 2 молекулы углекислого газа и пероксид водорода. Разложение оксалата эволюционно регулируется и играет важную роль в развитии растения, включая биохимию клеточной стенки, трансформацию ткани, давление солей и гомеостаз.

Для понижения содержания растворимых оксалатов в биомассе амаранта, чтобы сделать его пригодным для производства кормов и биологически активных добавок в настоящее время наиболее реальными можно считать три:

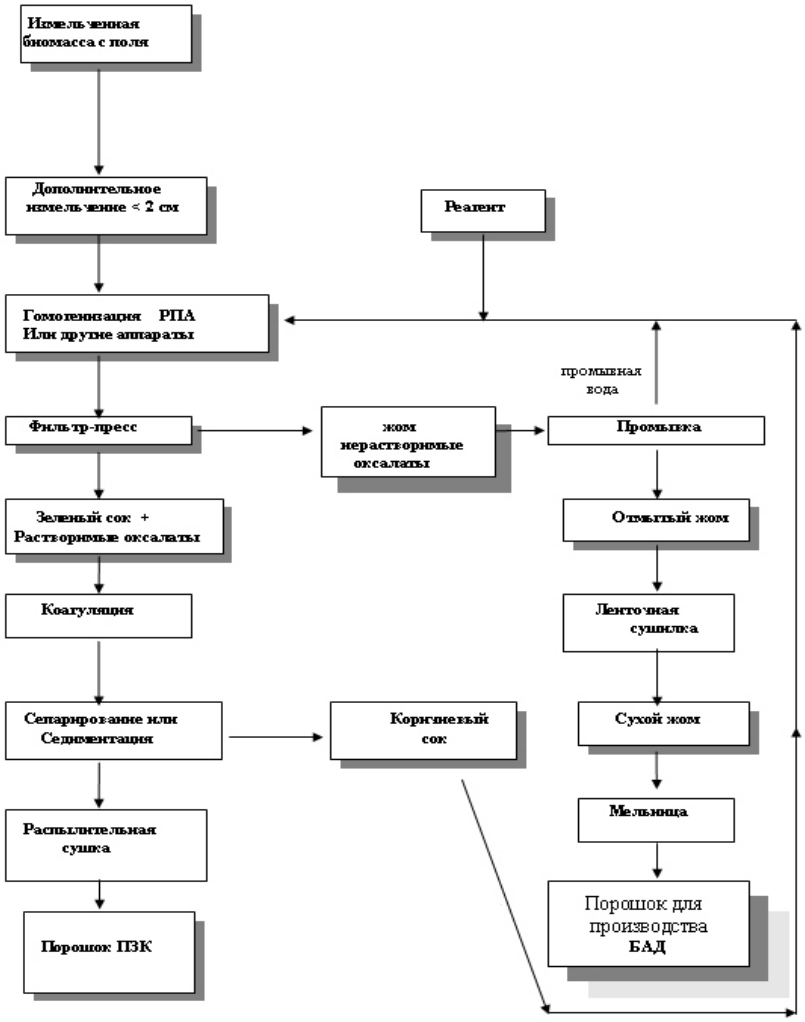
- генноинженерный, предусматривающий, например, выведение сортов с повышенным пулом оксалатоксидазы, и работы в этом направлении ведутся;
- агрохимический, на основании знаний азотного питания амаранта [16];
- технологический, предусматривающий соответствующую подготовку биомассы амаранта перед использованием.

Необходимо отметить, что бланширование и вываривание листьев амаранта, практикуемые в некоторых странах, позволяют избавиться от растворимой части оксалатов и свободной щавелевой кислоты, однако ведут к денатурации ферментов, в том числе оксалатоксидазы.

Нами для уменьшения содержания щавелевой кислоты и растворимых оксалатов в растительном сырье, используемом для получения БАД, использован технологический способ, предусматривающий соответствующую подготовку биомассы амаранта перед использованием.

Способ заключается в предварительном измельчении и отжиме зеленой массы амаранта с использованием либо виноградного, рамного пресса, центрифуги или другого оборудования, позволяющего отделить клеточный сок, содержащий щавелевую кислоту и растворимые оксалаты от растительной массы (схема). Полученная при этом биомасса, далее

жом, содержащий основное количество кальция, может использоваться для получения БАД, в том числе и кальций содержащих. Кроме этого дополнительно получается протеиново-зеленый концентрат (ПЗК).



Получение сырья, свободного от оксалатов, для производства БАД

Интенсификацию процесса можно осуществить за счет дополнительного использования аппаратов роторно-пульсацион-ного типа. Включение в технологическую цепочку аппаратов такого типа позволяет повысить выход клеточного сока и выход щавелевой кислоты. Предлагаемый подход позволяет практически полностью освободиться от водорастворимых оксалатов.

Как известно, амарант является перспективным сырьем не только для получения высококачественного белка, но и для разработки и производства БАД широкого спектра действия. На основании приведенных материалов необходимо заключить, что использование или переработка растительной массы амаранта с целью получения белка, сырья для производства БАД должна быть сопряжена со стадией, позволяющей или удалить, или нейтрализовать растворимые оксалаты. Для этого можно использовать предложенные в докладе способы, в том числе и с использованием роторно-пульсационной техники и других аналогичных аппаратов.

Литература

1. Buck W.B., Preston K.S., Abel M., Marshall M.S. // J. Am. Vet. Med. Assoc. 1966. V. 148. P. 1525–1531.
2. Marshall V.I., Buck W.B., Bell G.I. // J. Am. Vet. Med. Assoc. 1967. V. 28. P. 888–889.
3. Kerr L., Kelch W. // Vet. Human Toxicol. 1998. V. 40. №4. P. 216–218.
4. Brown C.M. // Vet. Med. Small An. Clin. 1974. V. 69. P. 1551–1553.
5. Schamber C.J., Misek A.R. // Am. J. Vet. Res. 1985. V. 46. P. 266–267.
6. Stuart B.P., Nicholson S.S., Smith J.B. // J. Am. Vet. Med. Assoc. 1975. V. 167. P. 949–950
7. Spearman G. // Can. Vet. J. 1989. V. 30. P. 255–256.
8. Torres M.B., Kommers C.D., Dantas A.F.M. et al. // Vet. Human Toxicol. 1997. V. 39. P. 94–96.
9. Цит. по R.M. Saunders, R. Becker Amaranthus: a potential food and feed resource // Advances in cereal science and technology. 1984. V. 6. №6. P. 357–396.
10. James L.F. // J. Am. Vet. Med. Assoc. 1970. V. 156. P. 1310–1312.
11. Clarce E.G.C., Clarce M.L. Veterinary Toxicology. London: Bailliere Tindall. 1975. P. 257–260.
12. James L.F., Johnson A.E. Oxalate accumulators. In Current Veterinary Therapy 2. Food Animal Practice. Philadelphia: WB Saunders. 1986. P. 396–398.
13. Radeleff R.D. Veterinary Toxicology. Philadelphia: Lea & febiger. – Thakur M., Pundir C.S. // Plant Science Limerick. 1999. V. 142. №1. P. 21–28.

14. Pundir C.S., Goyal L., Thakur M., Bhargava A.K. // Indian J. Biochem. Biophys. 1999. V. 36. №6. P. 449–452.
15. Магомедов И.М., Шумилова А.А., Федосеенко А.А., Маслов Ю.И. Регуляция содержания щавелевой кислоты в листьях амаранта: труды III Международного симпозиума «Новые нетрадиционные растения и перспективы их использования». Москва-Пущино. 1999. С. 97–98.

К ВОПРОСУ О ТЕХНОГЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ СИЛИКАТНОЙ ПЫЛИ НА КАЧЕСТВО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Т.В. Попова, Г.В. Сыроватская, А.К. Смирнов, Л.Г. Смирнова

Марийский государственный университет; пл. Ленина, 1, Йошкар-Ола (Россия) E-mail: aksmi@yandex.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке МарГУ (грант по заданию Минобрнауки РФ).

Хвоя является источником многих биологически активных соединений, что предопределяет важность исследований направленных на оценку физиологического состояния хвойных деревьев, зависящего от экологической ситуации в районах их произрастания.

Пыль силикатных заводов, содержащая соединения кальция, представляет особую опасность для древесных растений. На поверхности листа пыль образует корку, изменяющую гидротермический и световой режимы листа. Кроме того, пыль закупоривает устьичные щели, вызывая нарушения газообмена, что в условиях общего дефицита влаги может привести к значительному обезвоживанию растения в целом.

Оксид кальция, содержащийся в пыли, способен образовать насыщенный раствор гидроксида кальция, являющегося «щелочным ядом» для растений. Накапливаясь в клетках, кальций может вызвать «эффект подщелачивания» протоплазмы клетки, особенно неблагоприятный для хвойных растений, протоплазма клетки которых имеет кислую реакцию.

Проведены исследования влияния силикатной пыли на состояние сосновых насаждений. Условия роста деревьев и их состояние изуча-

лись на пробных площадках разной степени удаленности от источника выбросов (1,5–6,0 км).

О степени ослабленности деревьев судили по внешним признакам: наличию симптомов повреждения хвои, густоте размещения хвоинок на побегах, размеру и массе побегов [1]. Также определяли общее содержание зольных элементов, кальция и воды в хвое.

Физиологическое состояние деревьев оценивали по пятибальной шкале: 1 – здоровые; 2 – ослабленные; 3 – сильноослабленные; 4 – усыхающие; *5* – сухие [1].

Одним из показателей физиологического состояния древостоя является степень оводненности ассимилирующих органов. Разумеется, что показатель оводненности не является однозначным и зависит от многих экологических факторов. Однако при проведении одновременных сравнительных исследований, им можно воспользоваться для характеристики степени ослабленности деревьев.

Результаты исследований показывают, что оводненность хвои ослабленных деревьев резко снижена по сравнению со здоровыми деревьями (таблица 1). Содержание воды в хвое здоровых деревьев составляет 9,8–12,0 г/г$_{(сухого\ вещества)}$, тогда как у ослаб-ленных деревьев – менее 2 г/г $_{(сухого\ вещества)}$.

Массовая доля зольных элементов в хвое в условиях одинаковых эколого-климатических и почвенных характеристик района может свидетельствовать о динамике минерализации хвои сосны под действием силикатной пыли.

Исследования показали, что наибольшее количество зольных элементов содержится в хвое насаждений, удаленных на расстояние 1,5–2,5 км от источника выбросов (табл. 2).

Таблица 1. Содержание воды в хвое сосны

Показатель	Состояние деревьев							
	сухие		сильноос-лабленные		ослабленные		здоровые	
	возраст хвои, лет							
	1	2	1	2	1	2	1	2
Содержание воды, г/г$_{(сухого\ вещества)}$	0,38	0,72	1,12	1,52	1,58	2,34	12,0	9,83
% по отношению к здоровым деревьям	3,17	7,32	9,33	15,46	13,17	23,80	100	100

Таблица 2. Динамика минерализации хвои сосен в зависимости от расстояния до источника выбросов

Расстояние от источника выбросов, км	Категория состояния деревьев	Содержание золы в зависимости от возраста хвои, %	
		1 год	2 года
1,5	2 – ослабленные	2,72	3,86
	3 – сильноослабленные	3,20	нет хвои
2,5	2 – ослабленные	2,30	2,90
	3 – сильноослабленные	2,20	3,90
3,0	2 – ослабленные	2,00	2,21
	3 – сильноослабленные	2,48	3,56
4,0	2 – ослабленные	2,00	2,64
6,0	1 – здоровые	1,75	1,96

Хвоя деревьев второго года жизни минерализована в большей степени, по сравнению с однолетними посадками, что особенно заметно в группе ослабленных деревьев.

Количественное содержание кальция в хвое дает информацию о физиологическом состоянии растения. Кальций – макроэлемент, обычно в зеленой массе здоровых хвойных растений содержание его не превышает 2,0%. Избыток кальция опасен, так как способствует сдвигу ионного равновесия и увеличению pH протоплазмы клеток. Повышенное содержание кальция в хвое может служить признаком неблагоприятного воздействия силикатной пыли, снижающего в конечном итоге продуктивность сосновых насаждений.

Для определения кальция использовали ионометрический метод [2]. Согласно полученным результатам (табл. 3), воздействие силикатной пыли на сосновые насаждения проявляется в накоплении кальция в хвое, что особенно характерно для посадок зон, близких к источнику выбросов (1,5–2,5 км). Причем, более значительное накопление кальция наблюдается в двухлетней хвое.

В результате проведенных исследований установлено, что силикатная пыль оказывает значительное отрицательное воздействие на хвойные насаждения, что ведет к снижению качества хвои как растительного сырья.

Таблица 3. Динамика содержания кальция в хвои сосен в зависимости от расстояния до источника выбросов

Расстояние от источника выбросов, км	Содержание кальция в зависимости от возраста хвои, %	
	1 год	2 года
1,5	2,96	5,75
2,5	3,28	4,86
3,0	2,45	3,50
4,0	2,13	3,93
6,0	2,05	2,34
контроль	1,84	2,17

Литература

1. Карпенко А.Д. Оценка состояния древостоев, находящихся под воздействием промышленных эмиссий // Экология и защита леса: межвузовский сб. науч. труд. Вып. 6. Л., 1981. С. 39–42.
2. Сыроватская Г.В., Логинова Е.В. Ионометрическое определение кальция в растительном материале // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 2. С. 3–5.

ВЛИЯНИЕ СТОКОВ АРХАНГЕЛЬСКОГО ЦБК НА СОДЕРЖАНИЕ ФОРМ УГЛЕРОДА И ЖЕЛЕЗА В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ РЕКИ СЕВЕРНОЙ ДВИНЫ

А.Д. Ивахнов[1], Н.М. Кокрятская[2], Л.Ф. Попова[1]

[1]Поморский государственный университет, пр. Ломоносова, 4, Архангельск, 163006 (Россия) E-mail: ivach@atnet.ru

[2]Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Набережная Северной Двины, 23, Архангельск, 163064 (Россия) E-mail: nkokr@yandex.ru

Определение уровней и масштабов загрязнения донных отложений в водных объектах является одним из наиболее эффективных методов достоверной оценки техногенного воздействия на экосистемы. Особенно важно использование подобного исследовательского подхода при изучении состояния приливных устьев рек, отличающихся

сложным гидродинамическим режимом. В таких водотоках ориентация только на анализ загрязненности проб воды часто дает результаты, которые не отражают реальную опасность антропогенного влияния на водные биогеоценозы. Последнее выражается в резком повышении вероятности высокого вторичного загрязнения вод при взмучивании сильно загрязненных донных отложений при приливах, сгонно-нагонных явлениях и при производстве дноуглубительных (гидротехнических) работ. Этот процесс весьма неупорядочен по времени и пространству, и поэтому его фиксация очень затруднена при существующих системах мониторинга качества устьевых вод, особенно в условиях финансового ограничения на объемы мониторинговых работ.

Целью данной работы является изучение влияния стоков Архангельского ЦБК на состав донных отложений дельтовой части реки Северной Двины.

Органический углерод речных донных отложений имеет несколько путей образования, а именно: вынос органического вещества с суши в водоем с дальнейшей седиментацией; разложение остатков животных гидробионтов; разложение остатков растительных гидробионтов; техногенное поступление.

Все органические вещества, входящие в состав донных грунтов принято разделять на специфические (гуминовые вещества) и неспецифические (аминокислоты, углеводы, лигнин). Данная классификация основана на различии в устойчивости к биодеградации данных соединений. Неспецифические соединения в результате разложения переходят в специфические.

В результате деятельности целлюлозно-бумажных комбинатов в водотоки поступает большое количество растворенного и взвешенного органического вещества, которое в результате биодеградации переходит в гуминовые соединения (в частности в фульвовые кислоты), что находится в полном соответствии с теорией Фляйга.

Так же большое количество растворенной лабильной органики, поступающей с АЦБК должно существенно влиять на соотношение форм реакционноспособного железа.

Пробы донных отложений были отобраны в конце летней межени 2002 года в прибрежной зоне левого берега устьевого участка Северной Двины сотрудниками лаборатории экоаналитических исследований

ИЭПС УрО РАН. Непосредственно после отбора в осадках были определены естественная влажность и формы реакционноспособного железа.

Отобранные для исследований пробы донных отложений, представляли собой илистые пески с различной примесью алеврита. Данные визуальной оценки свидетельствуют о влиянии АЦБК на строение донных осадков, так в месте выпуска сточных вод и на расстояниях порядка – 15,0–25,5 км прослеживается заиливание отложений. В месте же выпуска сточных вод, пробы имеют вид и запах, похожие на вид и запах активного ила.

Определение форм углерода проводилось методом сухого сожжения, определение форм органического углерода методом мокрого сожжения после предварительного разделения компонентов. Реакционноспособное железо экстрагировали из осадков натуральной влажности 3,5N H_2SO_4. Восстановленное железо определяли бихроматометрически, окисленное – иодиметрически.

Определение гуминовых и фульвовых кислот в исследованных донных осадках проведено по методике описанной в оригинальной работе.

Содержание реакционноспособного железа в поверхностном слое исследованных донных отложений устья Северной Двины в среднем составляло 0,67%, изменяясь в интервале от 0,11 до 3,79% в расчете на сухой осадок.

Соотношение форм реакционноспособного железа в исследованных донных осадках левого берега реки практически одинаково – доля каждой из них в составе $Fe_{реакц}$ составляет в среднем 48,7% (оставшиеся 2,6% приходятся на долю железа, входящего в состав пирита). Можно отметить, что в осадках левого берега реки, удаленных достаточно далеко от АЦБК, доминирует Fe^{3+} – его доля в составе $Fe_{реакц}$ находится на уровне 70–90%. Столь значительное преобладание трехвалентного железа над другими формами $Fe_{реакц}$ свидетельствует о крайне низкой интенсивности восстановительного процесса в этих осадках, обусловленная значительной метаморфизацией органического вещества. Однако на антропогенно нагруженных участках водотока, в частности в зоне влияния сточных вод АЦБК, в осадки поступает более лабильное органическое вещество. Это активизирует восстановительные процессы в осадках, результатом чего является перераспределение форм в составе $Fe_{реакц}$. Лидирующее положение здесь занимает уже двухвалентное реакционноспособное железо – в среднем 70% (от 40 до 85%).

Максимальные количества органического углерода зарегистрированы вблизи выпуска стоков АЦБК и обусловлены тем, что даже после очистки сточные воды содержат значительное количество взвешенных веществ. Значительное содержание форм органического углерода на расстояниях 0,5–1,5 км от АЦБК может быть объяснено оседанием взвешенного органического вещества и сорбцией его на уже сформировавшейся подложке донных отложений.

Среднее содержание гуминовых веществ в исследованных осадках составляло 0,23%. При этом их вклад в $C_{орг}$ составляет в среднем 28,8%, коэффициент корреляции для пары $C_{орг}$ – ГВ был хотя и значимым, но не очень высоким и составлял 0,63 (n=16).

В составе ГВ преобладали фульвовые кислоты. Их обнаружено в среднем 83% от ГВ. Следовательно, именно их содержанием и определялось количество ГВ – коэффициент корреляции 0,99 (n=16).

Близкий уровень содержания как ГВ, так и ГК и ФК выше, вблизи и ниже по течению от сброса сточных вод АЦБК свидетельствует об их преимущественно природном происхождении. Некоторое превышение содержания ФК над содержанием ГК в зоне влияния стоков АЦБК можно объяснить легкостью биодеградации щелочного лигнина, содержащегося в стоках АЦБК, до уровня фульвовых кислот. Возможная конденсация низкомолекулярных органических веществ также приведет к образованию аналогов фульвовых кислот.

В результате проведения химического эксперимента показано влияние стоков АЦБК на состав донных отложений дельтовой части реки Северной Двины, заключающееся в резком преобладании восстановленной формы железа в сравнении с окисленной формой, и фульвовых кислот в сравнении с гуминовыми, однако содержание гуминовых веществ лишь незначительно отклоняется от фонового уровня.

Получены данные о влиянии стоков АЦБК на распределение форм железа в донных отложениях. По этим данным показано значительное влияние стоков на состав донных отложений, в отличие от влияния оцениваемого по содержанию компонентов гуминового комплекса.

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРОИЗВОДСТВА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ЦБП СЕВЕРО-ЗАПАДА РОССИИ

М.А. Гусакова, О.С. Бровко, Т.Ф. Личутина

Институт экологических проблем Севера УрО РАН,
Набережная Северной Двины, 23, Архангельск (Россия)
E-mail: lignin@arh.ru

Лес – национальное богатство России. Химико-лесной комплекс стратегически важный, экспортно-ориентированный сектор экономики. Основной задачей, стоящей перед отраслью, становится комплексное использование лесных ресурсов, которое подразумевает глубокую переработку древесины процессами механического, химического и энергетического направления. При этом целлюлозно – бумажная промышленность остается источником вредных выбросов в атмосферу и сбросов сточных вод в водоемы. Поэтому грамотная экологическая оценка производства целлюлозно – бумажной продукции с позиций требований и нормативов Европейского сообщества остается важнейшей задачей, определяющей экологическую политику как отдельных предприятий ЦБП, так и государства в целом.

Внедрение системы технологического нормирования – «предотвращения загрязнения» в источнике его образования, позволяет добиться высокой экологической эффективности технологического процесса одновременно с получением экономических выгод, что стимулирует предприятия ЦБП к решению экологических проблем. Основные принципы технологического нормирования, основанные на применении «наилучших существующих технологий» (НСТ) определенны в Справочнике Европейского Союза по НСТ в ЦБП (2001 г.), подготовленном Европейским технологическим бюро для выполнения Директивы Совета ЕС 96/61 [1]. РАО «Бумпром» в 2004 г. предложен проект технологических нормативов сбросов и выбросов загрязняющих веществ и количества образующихся отходов в ЦБП России на основе использования НСТ [2]. Необходимость и первый опыт экологической оценки производства на основе системы технологического нормирования на предприятиях ЦБП Северо-Запада России подробно рассмотре-

ны нами в работах [3–5]. Для получения достоверных значений технологических нормативов для отдельных производств и видов продукции при существующих технологиях производства полуфабрикатов и готовой продукции необходимо проведение многолетнего системного мониторинга качества сточных вод предприятий ЦБП.

Одними из первых в России оценку экологической деятельности предприятий с использованием системы технологического нормирования проводят совместно лаборатория химии лигнина Института экологических проблем Севера и экологические службы предприятий ЦБП Архангельской области и Республики Коми. Проводимая работа включает несколько этапов: анализ реализуемых технологий и установленного на предприятии оборудования; проработка схемы стокообразования на предприятии; определение фактических уровней сброса сточных вод и загрязняющих веществ по приоритетным показателям в расчете на одну тонну вырабатываемой продукции; выявление «узких мест» в технологической цепочке производства; сопоставление полученных значений с нормативами ЕС и РАО «Бумпром» и разработка рекомендаций для предприятия по внедрению доступных НСТ.

Рассмотрим предлагаемую схему работ, проводимых с 2004 г., на примере одного из предприятий. На предприятии реализуется комплексная переработка древесного сырья. Волокнистые полуфабрикаты получают из хвойной и лиственной древесины химическим и механическим способом. В технологической цепочке производства полуфабрикатов реализуются традиционные и НСТ технологии (полусухая окорка древесины, сульфатная варка непрерывным способом в аппаратах типа «Камюр», отбелка по схеме ECF, биологическая очистка сточных вод с использованием активного ила).

Составленная схема стокообразования на предприятии учитывает весь объем сбрасываемых сточных вод с технологических участков производства, баланс стоков составлен с погрешностью не превышающей 5%.

Из перечня приоритетных нормируемых показателей [1–3] для характеристики сточных вод нами был выбран интегральный показатель ХПК, т.к. этот показатель наиболее полно характеризует загрязнения производственных сточных вод [6]. Действующий лабораторный контроль на предприятии базируется на определении концентрации загрязняющих веществ в сточных водах. Для расчета удельных показателей сброса необходим учет расхода стоков и выработки готовой про-

дукции. Полученные результаты (120 значений) были подвергнуты статистической обработке.

Сопоставляя рассчитанные значения с технологическими нормативами можно отметить соответствие уровня сброса загрязняющих веществ по показателю ХПК предложенным нормативам. В то же время объем сбрасываемых сточных вод выше установленного для целлюлозно-бумажных комбинатов стран ЕС и предложенного РАО «Бумпром» для российских предприятий (табл.). Таким образом, применяя существующие традиционные технологии для производства целлюлозы при наличии хорошей организации и культуры производства можно достичь нормируемых показателей для ЦБП стран ЕС и предложенные РАО «Бумпром». С другой стороны, повышенный объем сбрасываемых сточных вод с невысоким содержанием загрязняющих веществ снижает разовую экологическую нагрузку на водоем.

Детальный анализ работы отдельных участков технологической цепочки производства показал, что наиболее экологически проблемными по сбросу стоков и трудноокисляемой органики на станцию биологической очистки промстоков являются участок отбелки целлюлозы (74 и 61% от общего уровня сброса соответственно) и выпарной участок в системе регенерации химикатов (13 и 32%). Однако при этом следует отметить неуклонное снижение уровней сброса за 2004–2007 гг.

Проведенное исследование позволяет предприятию спланировать первоочередные природоохранные мероприятия, направленные на снижение уровня валовых и удельных сбросов (выбросов) загрязняющих веществ и поэтапно достичь нормативных показателей.

В целом, реализация системы технологического нормирования на основе НСТ позволит каждому предприятию: достичь высокой экономической эффективности одновременно с получением экологических выгод и сертификацией продукции ЦБП, повысить его конкурентоспособность на международных рынках; снизить себестоимость продукции за счет применения энергосберегающей технологии, повышения выхода готовой продукции из древесины и сокращения эксплуатационных расходов; повысить качество готовой продукции и, соответственно, увеличить прибыль от ее реализации.

Уровень сброса сточных вод и загрязняющих веществ по показателю ХПК производством беленой сульфатной целлюлозы

Показатель	Технологический норматив ЕС	Технологический норматив РАО «Бумпром»	Предприятие ЦБП
Объем стоков, $м^3$/т в.с.ц.	30–50	50	79,1
ХПК, кг/т в.с.ц.	8–23	35	10,4

Литература

1. Наилучшие существующие технологии в целлюлозно-бумажной промышленности (сборник) 1, 2 ч. СПб., 2004. 509 с.
2. Технологические нормативы сбросов, выбросов загрязняющих веществ и количества образующихся отходов в ЦБП России на основе использования НСТ 1, 2 ч. СПб., 2004. 53 с., 57 с.
3. Личутина Т.Ф., Мискевич И.В., Бровко О.С., Гусакова М.А. Оптимизация нормирования сброса стоков предприятий ЦБП в водотоки. Екатеринбург, 2005, 211 с.
4. Личутина Т.Ф., Бровко О.С., Гусакова М.А. и др. Обоснование перечня приоритетных загрязняющих веществ для нормирования сброса сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий в водотоки бассейна Северной Двины // Целлюлоза, бумага, картон. 2005. №3. С. 66–73.
5. Личутина Т.Ф., Соболева Т.В., Бровко О.С., Гусакова М.А. Оценка методической базы контроля и мониторинга сточных вод ЦБП и поверхностных вод на соответствие стандартам Европейского Сообщества // Актуальные проблемы и перспективы развития российской целлюлозно-бумажной промышленности (PAP-FOR): тез. докл. 9-й Междунар. конф., СПб., 2006. С. 37–42.
6. Боголицын К.Г. Эколого-аналитический контроль в ЦБП // Экологическая химия. 2004. Т. 13. Вып. 4. С. 244–248.

ТЕХНИЧЕСКИЕ И МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЛИГНИНЫ КАК КОМПОНЕНТЫ ИСКУССТВЕННЫХ ПОЧВОГРУНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Л.Н. Парфенова[1], И.А. Заручевных[2]

[1]Институт экологических проблем Севера РАН, Набережная Северной Двины, 23, Архангельск (Россия)

[2]Архангельский государственный технический университет, Набережная Северной двины, 21, Архангельск (Россия)
E-mail: lignin@arh.ru

Предприятия целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) и тепловые электростанции (ТЭС) являются одними из наиболее мощных источников отходов, в частности обезвоженного осадка станций биологической очистки промстоков и золы. Многочисленными исследованиями доказано, что зола гидроудаления получила наибольшее распространение как заполнитель при производстве строительных материалов и изделий, а также в качестве грунтового материала в насыпях автодорог и ограждающих дамбах. Активный ил рекомендуется применять в сельском хозяйстве в качестве удобрения. Но, несмотря на достаточно обширные эксперименты по исследованию указанных отходов, большая часть отходов складируется в илонакопителях и золоотвалах. Зола и ОАИ загрязняют воздушный и водный бассейны. С поверхности золоотвалов в атмосферу выдуваются пылеватые частицы, при разложении органических веществ на илонакопителях выделяются газы. Загрязнение грунтовых и поверхностных вод происходит химическими соединениями, выносимыми инфильтрующейся водой. Существенно снизить загрязнение окружающей среды позволит создание почвогрунтов из смеси золы и ОАИ.

При существующих способах химической переработки древесины в основном используется углеводная часть, а **миллионы тонн лигнина не только не используются, но и существенно загрязняют окружающую среду**. Ранее была показана эффективность использования лигногуминовых полимеров в сельскохозяйственной практике. Считается весьма перспективным применение водорастворимых производ-

ных лигнина – лигносульфонатов для улучшения структуры почвы, введения и удержания в ней влаги, как удобрения. Авторами [1] показано, взаимодействие лигносульфонатов Na с ПЭПА в кислых водных растворах сопровождается образованием комплексов, отличающихся своей растворимостью (нерастворимых стехиометрических и водорастворимых нестехиометрических).

Цель работы – изучение влияния технических и модифицированных лигнинов на свойства смесей отходов ЦБП (зола ТЭС, обезвоженный активный ил) для обоснования возможности их использования в качестве компонентов искусственных почвогрунтов при рекультивации территорий, нарушенных техногенным воздействием.

Для выявления возможности выращивания травяного покрова, кустарников и деревьев были исследованы плодородные свойства смесей золы и ОАИ в лабораторных и полевых условиях [2]. Результаты экспериментов свидетельствовали, что наибольшем плодородием обладает искусственная почва из смеси золы и ОАИ в соотношении 1 : 1.

Для повышения плодородных свойств смесей и ускорения роста растительности были изучены свойства смесей с применением добавок лигногуминовых веществ. В качестве добавок использовались: гидролизный лигнин (ГЛ), технические лигносульфонаты (ЛС), лигносульфонаты, модифицированные полиэтиленполиамином и солями железа (МЛС) и гуматы натрия (ГNa). Изучение влияния добавок на плодородные свойства смеси проводилось посевом семян травы для газонов. На большинстве опытных участков через 6 дней после посадки наблюдалась всхожесть семян (рисунок 1). По окончанию опытных исследований (через 6 недель после посева) на всех опытных участках определялись следующие показатели:

Плотность проективного покрытия (заполненность поверхности почвы растениями при рассмотрении сверху) [по 5-ти балльной шкале] оценивалась баллом: *0,5* – для смесей № 1, 2; *1,5* – для смеси № 15; *2,5* – для смеси № 10; *5* – для всех остальных смесей. Это соответствует покрытию поверхности участков травой соответственно на 10, 30, 50 и 100 %. Мощность травяного покрова оценивалась массой надземной части травы после кошения, отнесенной к единице площади (таблица 1). Все почвогрунты с лигногуминовыми добавками имеют лучшие показатели, чем на контрольной почве (рис. 2) (кроме добавки 0,5 % ЛС).

Наибольшим плодородием обладает почва с добавками технических и модифицированных лигносульфонатов (1 %) (табл. и рис. 2). Добавки гумата натрия и гидролизного лигнина оказались более эффективными в качестве веществ, стимулирующих всхожесть семян (рис. 1).

Впервые показано, что технические и модифицированные лигнины эффективны при их внесении не только в почвенные субстраты естественного происхождения, но и при введении в состав искусственных почвогрунтов из отходов ЦБП (смесь золы ТЭС и ОАИ). Исследованные смеси отходов можно использовать в качестве грунтов технического назначения, при создании:

– плодородного слоя на газонах промышленных зон;

– питательных добавок к естественным почвогрунтам при посадке декоративных пород деревьев при озеленении промзон и населенных пунктов.

Результаты определения мощности травяного покрова на искусственных почвогрунтах

№ смеси	Вид добавки	Количество добавки, %	Надземная часть	
			Масса, г	Мощность, г/см^2
1	ЛС	0,5	1,86	0,008
2	ЛС	0,5	6,6	0,029
3	МЛС	0,5	25,4	0,113
4	МЛС	0,5	32,6	0,145
5	Исх.смесь		20,1	0,089
6	ЛС	1	35,8	0,159
7	ЛС	1	36,2	0,161
8	МЛС	1	25,7	0,114
9	МЛС	1	37,8	0,168
10	Исх.смесь		8,8	0,039
11	ЛС	5	27,5	0,122
12	ЛС	5	26,4	0,117
13	МЛС	5	24,5	0,109
14	МЛС	5	31,9	0,142
15	Исх.смесь		10,6	0,047
16	ГNa	1	23,8	0,106
17	ГNa	1	19,4	0,086
18	ГЛ	1	16,5	0,073
19	ГЛ	1	30,8	0,137
20	Исх.смесь		31,6	0,140

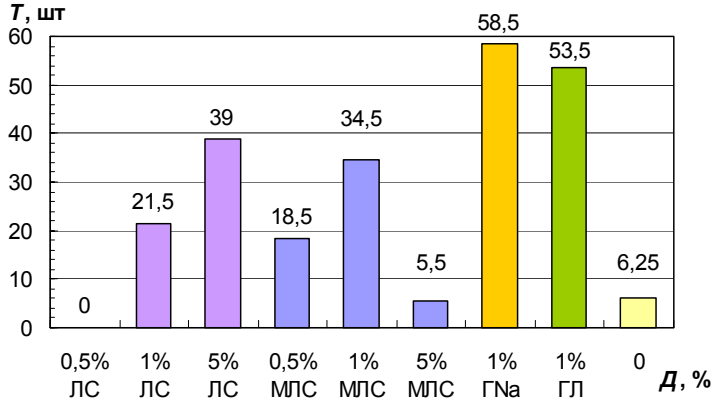


Рис. 1. Средние параметры всхожести семян на почвогрунтах с добавками (*Д* – содержание лигногуминовых веществ в почвогрунте)

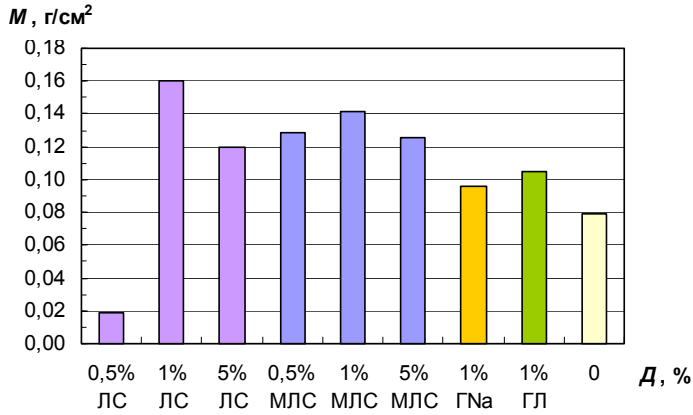


Рис. 2. Диаграмма мощности (*М*) травяного покрова в возрасте 35 сут на искусственных почвогрунтах (*Д* – содержание лигногуминовых веществ в почвогрунте)

Литература

1. Серов В.А., Бровко О.С., Паламарчук И.А. Комплексообразование в системе лигносульфонат натрия – полиэтиленполиамин // Химия в интересах устойчивого развития. №14. С. 485–489.
2. Невзоров А.Л., Заручевных И.Ю., Коптяев В.В. и др. Твердые отходы лесохимической промышленности как техногенные грунты: материалы исследований. Архангельск, 2003. 92 с.

ПОИСК ЭФФЕКТИВНЫХ ЗАГУСТИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЛИМЕРНОГО ЗАВОДНЕНИЯ

Ф.Р. Гариева В.И. Гаврилов, Р.З. Мусин, Р.Р. Мусин

Казанский государственный технологический университет, Казань (Россия)

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань (Россия) E-mail: musin@iopc.knc.ru

Цель исследования – поиск эффективных и дешевых отечественных реагентов для полимерного заводнения.

Изучена концентрационная зависимость вязкости водных растворов муки. Показано, что с увеличением концентрации вязкость растворов возрастает.

Изучено влияние pH среды на вязкость изученных образцов. Показано, что в пределах концентрации 0,2–2% масс. для муки изученные образцы водных растворов имеет pH в области 6,45–6,75%. pH композиции состоящей из 2% масс. раствора муки и 0,1% масс. ПЭО имеет pH в области 7. Выявлено, что для всех образцов муки, как в кислой среде (pH<2), так и в щелочной (pH>13) вязкость изменяется незначительно. Вязкость композиции на основе муки и ПЭО в кислой среде изменяется незначительно, в щелочной повышается.

Выявлено, что водные растворы муки с концентрацией 2% масс. независимо от природы катиона и аниона соли резко снижают свою вязкость.

Найдены композиции на основе водных растворов муки и ПЭО, вязкость которых 1,5–1,6 раз превышает вязкость исходного раствора муки.

Синтезирован ацетилированный крахмал взаимодействием картофельного крахмала с уксусной кислотой. Необходимая вязкость ацетилированного крахмала (8 мм^2/с) достигается при его концентрации 2% масс.

Модифицирован крахмал фосфатом натрия и карбамидом. При больших концентрациях для исследования вязкостных характеристик необходима варка растворов. Следует отметить, что растворы нестабильны и приходят в негодность через 3 сут.

Исследована нефтевытесняющая способность водных растворов, обладающих вязкостью 5–8 мм^2/с. Сравнимый анализ воздействия на нефтяной пласт ПАА с концентрацией 0,05% масс. и исследуемых растворов свидетельствует, что наилучшей нефтевытесняющей способностью обладает водный раствор натриевой соли карбоксиметилкрахмала с концентрацией 3% масс., позволяющая достичь суммарный коэффициент нефтеотдачи 57,5%, суммарный коэффициент эталонного раствора ПАА марки DKS с концентрацией 0,05% в условиях проведения эксперимента составил 52,55%.

ДЕСТРУКЦИЯ НЕФТИ НЕФТЕОКИСЛЯЮЩИМИ МИКРООРГАНИЗМАМИ, ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НА ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛАХ

Е.Н. Викторова, Т.В. Рязанова, О.С. Фёдорова

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск (Россия) E-mail: nvn@sibstu.kts.ru

Ежегодно в России добывается около 300 млн тонн нефти, из которых при добыче и транспортировке теряется как минимум 4,5 млн тонн. При сегодняшних масштабах добычи нефти происходит постоянное загрязнение окружающей среды [1].

Проблема ликвидации последствий аварийных разливов нефти требует незамедлительного решения, так как в этих районах резко воз-

растают нагрузки на природную среду, ухудшается санитарно-гигиеническая обстановка.

Скорость природного процесса утилизации нефтепродуктов довольно низкая. Существенное ускорение процесса очищения возможно лишь при целенаправленной активации микробиологических процессов окисления нефти [2].

На сегодняшний день одним из лучших способов фиксации и удаления нефтяных пленок является применение сорбентов. Природные органические и органоминеральные сорбенты наиболее перспективны для ликвидации нефтяных загрязнений. Чаще всего применяют древесную щепу и опилки, модифицированный торф, высушенные зернопродукты, шерсть, макулатуру.

В связи с этим, целью данной работы было изучение целлюлозосодержащих материалов в качестве альтернативного сорбента нефти.

Нами были отобраны два вида целлюлозосодержащих материалов: в составе одних содержатся соединения бора, который является дополнительным источником питания микроорганизмов, в составе других бор отсутствует.

Целлюлозосодержащие материалы являются вторичным сырьем и образуются в результате механической переработке газетной бумаге, с сохранением химических свойств целлюлозы. Представляют собой неоднородную серую массу целлюлозных волокон.

Иммобилизация клеток микроорганизмов-нефтеокислителей на целлюлозных материалах способствует повышению эффективности действия сорбента. Это связано с тем, что иммобилизованные клетки более устойчивы к неблагоприятному воздействию факторов окружающей среды, таких, например, как пониженная температура, засоленность почвы, высокие концентрации загрязнителей и другие. Кроме того, изменяя условия микроокружения клеток, находящихся в адсорбционном состоянии, повышается ферментативная активности микроорганизмов, что существенно ускоряет процессы биодеградации нефтяных углеводородов.

В работе были использованы следующие аборигенные штаммы нефтеокисляющих микроорганизмов: *P. sporotrichioides* 11 аб. мм., *A. sporotrichioides* 2аб., *B. subtilis* $2сп_3$ и штамм 12М из коллекции СибГТУ.

Культивирование нефтеокисляющих штаммов проводили в колбах на качалках со скоростью вращения платформы 180 об/мин и ферментерах емкостью 1,8 л с аэрацией воздухом 1, 2 и 3 л/мин на 1 л среды

следующего состава: KNO_3 – 1,0 г/л; KH_2PO_4 – 0,14 г/л; Na_2HPO_4 – 0,6 г/л; NaCl – 1,0 г/л; $MgSO_4$ – 0,1 г/л; вода дистиллированная – 0,5 л;

Оценку эффективности нефтеокисления штаммов на целлюлозосодержащих материалов проводили гравиметрическим методом.

Изучали пригодность целлюлозосодержащих материалов, для использования их в качестве сорбента и иммобилизующего агента.

В результате исследований было выявлено, что целлюлозосодержащие материалы способны поглощать до 9 г нефти на грамм своего веса, при этом упругость материалов позволяет отжать большую часть нефти и использовать повторно. Повторная нефтеемкость составляет 4,25 г нефти на грамм сорбента. Сорбированная нефть и нефтепродукты не вымываются, даже при длительном пребывании на водной поверхности.

Эксперимент по деструкции нефти штаммами микроорганизмов 12М, 11аб.мм., 2аб и $2сп_3$ проводился в двух вариантах: с целлюлозными материалами и без них. Результаты представлены на рисунке 1.

Из полученных данных можно заключить, что больший процент деструкции выявлен при культивировании нефтеокисляющих микроорганизмов с сорбентом. Штамм 12М утилизировал 98,7% нефти, *P. sporotrichioides* 11аб.мм. – 85,4%, *B. subtilis* $2сп_3$ – 76,9% и *A. sporotrichioides* 2аб – 61,4% нефти.

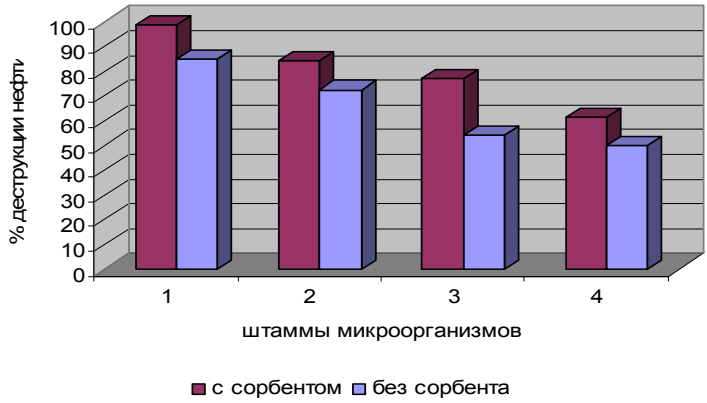


Рис. 1. Деструкция нефти штаммами *P. sporotrichioides* 11аб.мм, *A. sporotrichioides* 2аб., *B. subtilis* $2сп_3$ и 12М с целлюлозными материалами и без них. 1 – 12М, 2 – 11аб.мм, 3 – $2сп_3$, 4 – 2аб

Ранее [3] было установлено, что существенное влияние на процесс биодеструкции нефти оказывает наличие микроэлементов, в частности бора.

Следующим этапом было выявление влияния соединений бора в составе целлюлозосодержащих материалов. Культивирование проводили при температуре 25 °С в течение 10 сут. Полученные результаты представлены на рисунке 2.

По результатам эксперимента деструкция исследуемыми штаммами в присутствии сорбента, содержащим соединения бора, проходит более полно, чем с сорбентом без бора. На десятые сутки эксперимента, в первом случае было утилизировано 98,7% нефти, во втором – 98,1%. Штамм 12М показал наилучшие результаты – процент деструкции нефти составил 98,7, 85,4% нефти утилизировано штаммом 11аб.мм. Штаммом $2сп_3$ было утилизировано 76,9 и 61,4% – 2аб.

Процент деструкции нефти сорбированной целлюлозными материалами, не имеющими в составе соединения бора, ниже. 98,1 % получен при культивировании штамма 12М, *P. sporotrichioides* 11аб.мм утилизировал 82,7% нефти, *B. subtilis* $2сп_3$ – 69%, а штамм *A. sporotrichioides* 2аб подверг деструкции 58,8% нефти.

Результаты наших исследований показали, что целлюлозосодержащие материалы могут быть использованы в качестве сорбента нефти. Иммобилизация микроорганизмов – нефтеокислителей повышает эффективность процесса деструкции углеводородов нефти.

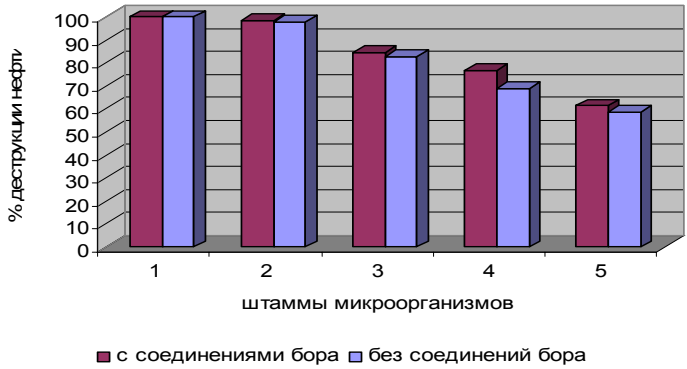


Рис. 2. Деструкция нефти штаммами *P. sporotrichioides* 11аб.мм., *B. subtilis* $2сп_3$, *A. sporotrichioides* 2аб и 12М на целлюлозных материалах. 1 – без внесения микроорганизмов, 2 – 12М, 3 – 11аб.мм, 4 – $2сп_3$, 5 – 2аб

Литература

1. Макарова М.Ю. Микробиологическая очистка нефтяных загрязнений нефтью водоемов и резервуаров // Химия в интересах устойчивого развития, 1998. №6. С. 343–347.
2. Другов Ю.С. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. СПб, 2000. 250 с.
3. Фёдорова О.С. Получение комбинированного биопрепарата для борьбы с нефтяными загрязнениями на основе иммобилизованной аборигенной микрофлоры: автореф.дис. … канд. техн. наук. Красноярск, 2005. 23 с.

ВЛИЯНИЕ ФЕРМЕНТНОЙ ОБРАБОТКИ НА СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ВОЛОКНИСТОГО ПОЛУФАБРИКАТА

Д.А. Сухов, О.Ю. Деркачева

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, Санкт-Петербург (Россия) E-mail: Dmitry_Sukhov@mail.ru

Перспективность применения ферментов в промышленных условиях связывают с повышением эффективности процессов отбелки при снижении расхода дорогостоящих и экологически опасных отбеливающих химикатов.

Считают, что при обработке ксиланазами разрушается небольшая часть расположенного на поверхности волокон ксилана, разрываются лигноуглеводные связи, что делает остаточный лигнин сульфатной целлюлозы более доступным для его удаления различными отбеливающими реагентами

Подобного рода трактовка оставляет определенные вопросы и настоящая работа посвящена уточнению механизма действия нового реагента. Для изучения влияния стадии ферментной обработки на компоненты небеленого волокнистого полуфабриката был использован метод инфракрасной Фурье-спектроскопии. Известно, что этот неразрушающий метод не имеет себе равных при структурном анализе образцов с малым содержанием остаточного лигнина. Результаты действия фермента ксиланазы (торговая марка PULPZYME) на лигнин, состояние углеводного

комплекса и прочносвязанной с ним воды образцов хвойной и лиственных небеленых волокнистых полуфабрикатов приведены в таблице.

В первой части таблицы показаны результаты последовательного воздействия фермента Ф и стадии хлорирования на сульфатную хвойную целлюлозу, где Л1 и Л2 – относительное содержание двух фракций остаточного лигнина (в исходном небеленом образце оно принято за 100%), параметр С1уп характеризует относительное содержание упорядоченных областей природной целлюлозы, параметр последнего столбца характеризует относительное содержание прочно связанной воды. Стадия Ф привела к снижению значения параметра Л1 до 66%, а параметра Л2 – до 90%. Степень упорядоченности целлюлозных цепей и содержание в образце прочно связанной воды заметно не изменились. Как и следовало ожидать, последующая стадия обработки хлором привела к существенной делигнификации – значения параметров Л1 и Л2 снизились до 5%. Другие параметры имели тенденции к увеличению своих значений.

Во второй части таблицы приведены экспериментальные данные по обработке сульфатной лиственной целлюлозы. Значение параметра Л1 в исходном образце (после стадии кислородно-щелочной обработки) принято за 100%, фракции лигнина Л2 в лиственном образце после стадии КЩО практически нет. Содержание компонентов С1уп и Вода в нем ниже, чем в исходном образце хвойной целлюлозы. Обработка образца ферментом привела к снижению содержания лигнина (параметр Л1) до 50% и некоторому увеличению значений параметров, характеризующих содержание упорядоченной целлюлозы и прочно связанной воды. Последующая обработка двуокисью хлора уменьшила содержание лигнина до 7%, мало повлияла на параметр С1уп и увеличила содержание в образце остаточной воды.

В третьей части таблицы приведены результаты ферментной обработки целлюлозы эвкалипта. Помимо спектроскопических данных, в таблице есть данные по параметрам число Каппа, вязкость целлюлозы и ее белизна. Стадия Ф снизила содержание остаточного лигнина на одну треть (до 64%) и практически не повлияла на параметры белизны и вязкости. Следует отметить, что при этом уменьшение величины числа Каппа составило лишь 10%. Наблюдаемое расхождение в данных спектроскопического и химического методов оценки степени делигнификации объясняется наличием в образце, обработанном Ф, структур, которые наряду с лигнином, могут вступать в реакции взаимодействия с перманганатом и давать свой вклад в величину числа Каппа. После-

дующая обработка образца кислородом уменьшила содержание в нем лигнина до 55%, интересно, что значение числа Каппа уменьшилось также на 57%, это свидетельствует о том, что в таких условиях фальшлигнин не образовывался. Стадия О мало повлияла на параметр С1уп и привела к увеличению содержания в образце остаточной воды, его белизна увеличилась до 53,9, а вязкость уменьшилась на 106 единиц.

Влияние стадии ферментной обработки на компонентный состав сульфатных хвойной и лиственных небеленых волокнистых полуфабрикатов

Образец / Обработка	Л1	Л2	С1уп	Вода
СФАх	100%	100%	0.255	0.35
СФАх+Ф	66%	90%	0.250	0.32
СФАх+Ф+Хл	5%	5%	0.260	0.35
СФАл+КЩО	100%	0	0.230	0.27
СФАл+КЩО+Ф	50%	0	0.245	0.30
СФАл+КЩО+Ф+До	7%	0	0.240	0.38

Образец/Обработка	Л1	С1уп	Вода	Число Каппа	Белизна	Вязкость
СФАл	100%	0.226	0,24	12.5	35.3	1062
СФАл+Ф	64%	0.239	0,17	11.2	36,0	1066
СФАл+Ф+О	55%	0.241	0,34	7.1	53.9	956
СФАл+О	85%	0.280	0,16	8.4	52.1	912

Для выявления эффективности ферментной обработки в последней строчке таблицы для сравнения приведены данные по воздействию кислорода на тот же образец, но не подвергшийся предварительной обработке энзимом. Легко видеть, что стадия О снижает содержание остаточного лигнина только до 85%, число Каппа до 8,4, вязкость – до 912, показатель белизны достигает 52,1. Таким образом, использование стадии ферментной обработки улучшает практически все показатели отбеливаемого полуфабриката.

Выводы. Результаты работы показали универсальную и эффективную способность ферментной обработки делигнифицировать, а также повышать эффективность процессов делигнификации и белимости при последующих воздействиях отбельных реагентов.

АКВАСОРБ А380/А500 – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

В.М. Воробьева

Алтайский государственный медицинский университет, пр. Ленина, 40, Барнаул, 656038 (Россия) E-mail: vmv@agmu.ru

В настоящее время особый интерес представляет внедрение в фармацевтическую технологию вспомогательных веществ с высокими основообразующими свойствами, сорбционной активностью и иммобилизирующей способностью. Данные свойства полимеров позволяют разрабатывать на их основе лекарственные препараты с пролонгированным высвобождением лекарственных веществ, а также увеличивают биодоступность мало- и труднорастворимых соединений, удлиняют сроки годности лекарственных препаратов. Высокой биосовместимостью с тканями организма характеризуются полисахариды и аминополисахариды, к которым относятся производные целлюлозы и хитозана.

На рынке полимерных материалов поставщики предлагают высокоочищенные модифицированные производные натрий-карбоксиметилцеллюлозы под торговыми марками АКВАСОРБ™ А 380 и АКВАСОРБ™ А 500 производства Франции. Согласно сопроводительной документации продукт АКВАСОРБ™ производится в соответствии с действующими положениями GMP, содержит не менее 99,5% натрий–КМЦ и соответствует требованиям по чистоте, изложенным в Фармакопеи США XXII и EP.

Данные полимеры представляют собой белые или слегка кремовые порошки с размером частиц от 0,180 до 0,850 мм (А 380) и от 0,075 до 0,0250 мм (А 500), частично растворимые в воде, без запаха, с высокой абсорбирующей способностью по 1% раствору натрия хлорида 22 г/г и 30 г/г соответственно. Изучены такие физико-химические и технологические свойства модифицированных производных целлюлозы как плотность, смачиваемость, гигроскопичность, насыпная масса, сыпучесть, влажность, pH 2% геля, сорбционная способность по метиленовому синему, желатину, альбумину. Высокие показатели адсорбирующей способности модифицированных производных целлюлозы обу-

словливают перспективы разработки энтеросорбентов и сухих дренирующих сорбентов для терапии первой фазы раневого процесса.

АКВАСОРБ™ А 380 и АКВАСОРБ™ А 500 представляют собой гидрофильные гелеобразователи, что позволяет получать на их основе 2–6% гели с регулируемыми осмотическими свойствами, pH=6,5–8,0. С целью улучшения консистентных свойств, предотвращения высыхания и снижения синерезиса гелевых композиций в состав вводили глицерин и ПЭО-400 в концентрации 10–20%. Полученные композиционные составы выдерживают стерилизацию паром под давлением 120 °С 8–15 мин в зависимости от массы. Данное обстоятельство обусловливает возможность разработки на их основе лекарственных форм в виде кремов или гидрофильных мазей, предназначенных для закрытия ожоговых и раневых поверхностей.

Гели аквасорбов в концентрации до 2% являются эффективными гранулирующими растворами в производстве таких лекарственных форм как таблетки и гранулы с разрыхляющими и связывающими функциями одновременно.

Таким образом, суперабсорбенты на основе высокоочищенной натриевой карбоксиметилцеллюлозы АКВАСОРБ™ А 380 и АКВАСОРБ™ А 500 является перспективными вспомогательными веществами для использования в производстве различных лекарственных форм.

СВОЙСТВА ДРЕВЕСНЫХ ТОПЛИВНЫХ БРИКЕТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЯЗУЮЩИХ ИЗ СУБЕРИНА БЕРЕЗОВОЙ КОРЫ

И.Г. Судакова[1], Н.М. Иванченко[1], Б.Н. Кузнецов[2]

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия) E-mail:inm@icct.ru

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

Древесные брикеты используются во всех видах топок котлов центрального отопления, а также в коммунальном секторе (в каминах и

печках, грилях и пр.). Одним из достоинств брикетов является постоянство температуры при их сгорании на протяжении всего времени горения. Другим положительным моментом при использовании древесных брикетов в качестве топлива является снижение ущерба окружающей среде, по сравнению с ископаемым твердым топливом [1].

В настоящее время в мире все большее внимание уделяется повышению экологической безопасности бытовых топлив. В связи с этим, получение древесных топливных брикетов с применением нетоксичных связующих является весьма актуальной задачей исследований [2]. Особый интерес представляет использование связующих на основе доступных природных веществ и растительных отходов.

В данной работе предложено использовать для получение древесных топливных брикетов связующие вещества на основе суберина – природного полиэфира, содержащегося в бересте коры березы.

Целью исследований являлось изучение влияния содержания суберинового связующего и технологических параметров процесса горячего прессования на физико-механические характеристики получаемых брикетов.

Для получения древесных топливных брикетов в лабораторных условиях применяли сосновые опилки фракционного состава < 2,5 мм, с влажностью 0,8% масс. В качестве связующего применяли суберин - частично гидролизованный природный полиэфир, полученный щелочной экстракцией бересты коры березы 3%-ным водным раствором NaOH [3]. Суберин, представляет собой аморфный порошок коричневого цвета с температурой плавления 130–145 °С, кислотным числом 88–89 мг NaOH/1г, йодным числом 24 г J_2/100г и влажностью 8,9%.

Суберин и древесный наполнитель, взятые в массовом соотношении 0–50 : 50–100, тщательно смешивали при температуре 140 и 175 °С. Затем из полученной пресс-массы формировали ковер и прессовали его на лабораторном прессе.

Пригодность суберина, в качестве связующего, и влияние технологических параметров процесса горячего прессования на характеристики получаемых древесных брикетов оценивали по водопоглощению, набуханию и прочности на сжатие, определяемых по стандартным методикам.

Было изучено влияние содержания в композите суберинового связующего на физико-механические свойства получаемых древесных брикетов (табл. 1).

Таблица 1. Влияние содержания суберина в композите на физико-механические свойства древесных брикетов (температура прессования 85 °С; давление 40 МПа)

Количество связующего, % мас.	Физико-механические свойства брикетов			
	Плотность, кг/м^3	Предел прочности на сжатие, МПа	Водопоглощение за 2 ч, %	Набухание по толщине за 2 ч, %
0	617	7	170	48
20	823	21	49	3
30	850	29	27	4
40	862	23	26	5
50	908	17	21	5

Как следует из данных, представленных в таблице 1, для получения древесных брикетов с наиболее высоким показателем прочности на сжатие (29 МПа), и низкими значениями водопоглощения и набухания (27 и 4% соответственно), достаточно добавления в композит 30% мас. суберина. Увеличение концентрации суберина в композите до 50% мас. приводит к возрастанию плотности древесных топливных брикетов до 908 кг/м^3, но не улучшает их прочностные характеристики.

Для повышения прочности и водостойкости древесных топливных брикетов была использована термическая модификация суберинового связующего и термообработка брикетов после их прессования. Термическое модифицирование суберина проводили при температуре 175 °С в течение 60 мин., а термообработку исходных брикетов – при температуре 200 °С в течение 60 мин.

Данные по влиянию термообработки суберина и исходных брикетов на их прочностные характеристики представлены в таблице 2.

Таблица 2. Влияние термической модификации суберина и термообработки исходных топливных брикетов на их прочность и водостойкость

Способ модификации	Предел прочности на сжатие, МПа	Водопоглощение за 2 ч, %
Термообработка суберина брикетов отсутствует	29	27
Термическое модифицирование суберина	35	19
Термообработка брикетов	47	14

Из полученных результатов следует, что применение процесса термообработки исходных древесных брикетов при 200 °С в течение 60 мин приводит к более значительному улучшению их прочностных показателей, по сравнению с брикетами, полученными с применением термомодифицированного суберина.

Как было обнаружено ранее [4], при термообработке суберина протекают поликонденсационные процессы, приводящие к увеличению его молекулярной массы. При термообработке исходных брикетов вероятно интенсифицируются реакции между функциональными группами суберина и лигнина древесного наполнителя с образованием сетчатых структур, что способствует увеличению прочности и водостойкости получаемых древесных брикетов.

Древесные топливные брикеты с наиболее высокой прочностью на сжатие и низкой гигроскопичностью были получены путем смешения при температуре 140 °С суберинового связующего и сосновых опилок (фракция < 2,5 мм), взятых в массовом соотношении 30 : 70 с последующим формированием ковра и его прессованием при удельном давлении 40 МПа и температуре 85 °С и термообработкой исходных брикетов при 200 °С в течение 60 мин.

Литература

1. Азаров В.И. Полимеры в производстве древесных материалов. М., 2003. 230 с.
2. Сангалов Ю.А., Красулина Н.А., Ильясова А.И. Композиты: дисперсная древесина – термопластичные полимеры, как перспективное направление химической технологии переработки древесины // Химическая промышленность. 2002. №3. С. 1–9.
3. Патент РФ №2119503. Способ получения суберина из коры березы / В.А. Левданский, Н.И.Полежаева, А.П. Еськин, Б.Н. Кузнецов / 1998. БИ. №27.
4. Судакова И.Г., Иванов И.П., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н. Получение пленкообразующих материалов из суберина коры березы повислой // Химия растительного сырья. 2004. №1. С. 31–34.

ПОЛУЧЕНИЕ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ СУБЕРИНА БЕРЕЗОВОЙ КОРЫ

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

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия) E-mail:inm@icct.ru

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

Разработка методов получения экологически чистых прессованных материалов из измельченных древесных отходов является весьма актуальной задачей. Появление на рынке строительных материалов новых видов древесных плит обеспечивает значительное снижение токсичности жилых помещений, что улучшает комфортность жилья и сохраняет здоровье людей [1].

В настоящее время производится достаточно широкий ассортимент древесных плитных материалов путем прессования измельченной древесины (наполнитель) при повышенной температуре и пропиткой полимерными веществами (матрица) [2].

Для разработки новых методов получения древесных плитных материалов с улучшенными экологическими, физико-механическими и эксплуатационными свойствами целесообразно использовать связующие агенты растительного происхождения. К ним, в частности, относится суберин, выделенный из коры березы. Суберин является природным высокомолекулярным веществом, содержащим реакционноспособные непредельные и эфирные связи, свободные кислородные группы, что делает преспективным его применение в качестве связующего при производстве древесных плитных материалов [3].

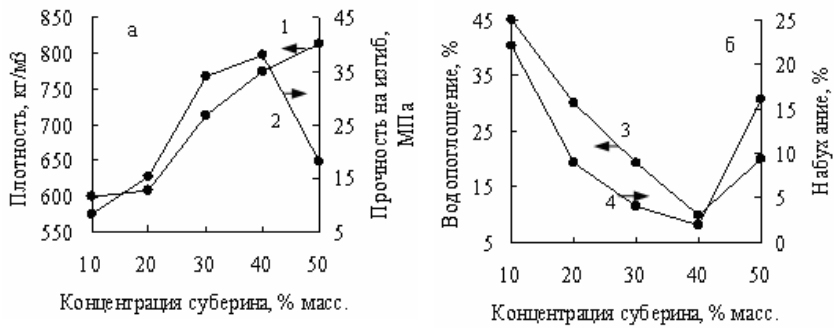
Целью данной работы было изучение влияния концентрации суберинового связующего в пресс-композиции, влажности древесного наполнителя, а также давления и температуры прессования на физико-механические характеристики древесных плитных материалов.

В качестве связующего материала использовали суберин, полученный гидролизом бересты березы 3%-ным водным раствором NaOH при гидромодуле 20.

Древесные плитные материалы получали механическим смешением суберина и древесного наполнителя (опилки сосны фракционного состава < 2,5 мм с влажностью 0,8% мас.), взятых в массовом соотношении 1–5 : 5–9 при температуре 150 °С. Из полученной пресс-массы формировали ковер, который прессовали при удельном давлении 7–13 МПа и температуре 130–150 °С в течение 1 мин.

Полученные образцы древесных плитных материалов оценивали по следующим показателям: плотности, набуханию, водостойкости и прочности при статическом изгибе.

На рисунке представлены данные о влиянии содержания суберина в композите на физико-механические характеристики получаемых древесных плитных материалов (плотность, водопоглощение, набухание, прочность при статическом изгибе).



Зависимость физико-механических характеристик древесных плитных материалов от концентрации суберина в композите: 1 – плотность; 2 – прочность при статическом изгибе; 3 – водопоглощение; 4 – набухание по толщине; условия прессования: температура 140 °С; давление 10 МПа

Как следует из полученных результатов (рис. а), при введении в композит 10–20% масс. суберина плотность (кривая 1) полученных образцов изменяется незначительно (от 599 до 608 кг/м^3). Полученные в этих условиях плитные материалы имеют предел прочности при статическом изгибе (кривая 2) 8,2…13 МПа, что значительно ниже показателей древесных плит, выпускаемых промышленностью. Для последних показатель предела прочности при статическом изгибе при толщине плиты 8–12 мм составляет 16…18 МПа, водопоглощение – 20…14% и набухание 15% [4]. При повышении содержания суберина в пресс-

массе до 40% масс. возрастает плотность образцов до 775 кг/м^3. Получаемые при этом древесные плитные материалы имеют предел прочности при изгибе 34….38 МПа, что значительно выше прочностных показателей плит, получаемых в промышленности.

Водопоглощение (рис. б, кривая 3) и набухание по толщине (кривая 4) образцов плитных материалов снижается с 45 до 10% и с 22 до 2%, соответственно, при увеличении концентрации суберина с 10 до 40% мас. Это является следствием уменьшения гидрофильности древесного наполнителя, вероятно, в результате заполнения пор суберином в процессе прессования и протекания реакций конденсации с участием фенольных низкомолекулярных соединений лигноуглеводного комплекса и свободных кислотных групп суберина. Увеличение содержания связующего до 50% мас. приводит к снижению как прочностных свойств, так и водостойкости древесных плитных материалов. Одной из причин этого является вытекание связующего вещества из композита в процессе горячего прессования, что к тому же приводит к прилипанию сформованного изделия к пресс-форме.

Таким образом, для получения древесных плитных материалов с высокими показателями прочности и водостойкости содержание суберина в пресс-композиции не должно превышать 40% масс.

При увеличении влажности ковра композита с 0,8 до 32,4% плотность плитных материалов возрастает с 714 до 906 кг/м^3. При этом, предел прочности при статическом изгибе резко снижается (от 35 до 14 МПа), а водопоглощение и набухание по толщине соответственно увеличиваются от 22 до 38% и от 3 до 18%. При горячем прессовании влага, содержащаяся в суберине (8,9% масс.), может переходить в древесный наполнитель, что приведет к его дополнительному увлажнению. Наблюдаемые ухудшения физико-механических характеристик композитов при увеличении содержания влаги согласуется с литературными данными [5].

Было изучено влияние температуры и давления прессования на физико-механические характеристики образцов древесных плитных материалов.

Увеличение температуры прессования от 130 до 150 °С при давлении прессования 7-10 МПа приводит к возрастанию плотности плитных материалов от 604 до 781 кг/м^3, а также их прочности и водостойкости. Прессование в условиях повышенной температуры, вероятно, способствует образованию сетчатой структуры за счет химического взаимодействия между реакционноспособными группами суберина и

древесного наполнителя, что приводит к улучшению физико-механических характеристик древесных плитных материалов.

Максимальными прочностными свойствами и высокой водостойкостью обладают образцы древесных плитных материалов, полученные при температуре прессования 140 °С и давлении 10 МПа. Дальнейшее увеличение температуры прессования несколько ухудшает указанные характеристики, вероятно вследствие изменения химического состава суберина.

Из анализа полученных данных следует, что оптимальными технологическими параметрами получения древесных плитных материалов толщиной 8–12 мм с использованием суберинового связующего являются: содержание суберина – 30…40% масс.; температура прессования – 130…140 °С; давление прессования – 10…13 МПа; влажность древесного наполнителя $\leq$ 10% мас.

Литература

1. Азаров В.И., Ковернинский И.Н. Роль и место химии и химической технологии // Химия в России. 2000. №12. С. 8–11.
2. Мельникова Л.В. Технология композиционных материалов из древесины. М., 2002. 234 с.
3. Кислицын А.Н. Экстрактивные вещества бересты: выделение, состав, свойства, применение // Химия древесины. 1994. №3. С. 10–19.
4. ГОСТ 11368-89. Массы древесные прессовочные. Технические условия. М., 1990. 23 с.
5. Сангалов Ю.А., Красулина Н.А., Ильясова А.И. Композиты: дисперсная древесина – термопластичные полимеры, как перспективное направление химической технологии переработки древесины // Химическая промышленность. 2002. №3. С. 1–9.

Alimov U. *3* 246
Bozorov T. *3* 246
Mamadrakhimov A. *3* 246
Абдуллин М.И. *2* 58
Абрамов Я.К. *1* 146, *3* 200
Авдеева Е.В. *2* 240
Авдеева Е.Ю. *2* 334
Аврамчик О.А. *2* 332, 350
Ажунова Т.А. *2* 325
Азарова О.В. *2* 378
Алаудинова Е.В. *2* 106
Алашкевич Ю.Д. *3* 90, 99, 102, 107, 111, 137, 151
Алеева С.В. *3* 66
Александрова Г.П. *1* 105, *2* 328
Алексеева Л.И. *2* 324
Алексеева Т.П. *3* 214
Алешина Л.А. *1* 114, 168, 173
Алланиязова М.К. *2* 148
Амельченко В.П. *2* 263, 332
Антипова И.А. *2* 360, 364
Артамонова Е.С. *2* 267
Астапенко Э.П. *1* 53
Атабекян Л.В. *2* 367
Атаханов А.А. *3* 76, 185
Аутлов С.А. *1* 75
Афанасьев М.В. *3* 80
Афанасьева А.С. *2* 230
Бабкин В.А. *1* 213, *2* 83, *3* 51, 132
Баев Д.С. *2* 78
Баев О.М. *3* 210
Базарнова Н.Г. *1* 9, 63, 75, 83, 87, 127, 130, 135, 151, *3* 150
Бакиева Д.Р. *1* 197
Баклагина Ю.Г. *1* 53
Балакина Г.Г. *2* 225
Балтина Л.А. *2* 70
Балтина Л.А. (мл.) *2* 70
Баранов О.И. *3* 132, 135
Баринова Т.В. *1* 155
Барышников С.В. *3* 27, 37
Батура И.И. *3* 132, 135
Батура Н.Г. *3* 32
Бахтин Г.Ю. *2* 110
Баширова Р.М. *2* 70
Баштан-Кандыбович И.И. *3* 142
Баяндина И.И. *2* 225
Береговцова Н.Г. *3* 27, 37
Бершак О.В. *1* 176
Беспалова Ю.С. *1* 77
Блинушова О.И. *3* 94, 116
Боголицын К.Г. *1* 110, 119
Болтенков Е.В. *2* 204
Ботиров Э.Х. *2* 295
Бочарникова И.В. *2* 221
Бровко О.С. *3* 267
Брызгалов А.О. *2* 73
Брындин В.Е. *2* 15
Брюханов В.М. *2* 373, 378
Бугаенко М.Б. *3* 155
Будаева В.В. *2* 151, 198, *3* 9, 42, 229
Булгаков В.П. *2* 378
Бурмистрова Т.И. *3* 214
Бутылкина А.И. *3* 63
Бывшев А.В. *1* 36, 40, 43, 46
Валишина З.Т. *1* 146
Варданян Л.Р. *2* 367
Варданян Р.Л. *2* 367

Варфоломеев А.А. *3* 128
Василишин М.С. *3* 42
Васильев В.Г. *2* 225
Васильева Л.С. *2* 328
Васютин В.Г. *3* 107
Величко В.В. *2* 282
Величко Н.А. *2* 342
Веретнова О.Ю. *2* 336
Верещагин А.Л. *3* 232
Веров Д.С. *2* 78
Вершинина С.Э. *2* 356
Веряскина Е.В. *1* 73
Вешняков В.А. *1* 55
Викторова Е.Н. *3* 276
Витязев Ф.В. *1* 203
Вичкуткина Е.А. *2* 373
Войнов Н.А. *3* 163
Воробьева В.М. *3* 283
Воробьева З.К. *3* 32
Воронова М.И. *1* 184
Вураско А.В. *1* 15, 20
Выборнова Т.В. *3* 172
Выглазов В.В. *2* 399
Выдрина Д.А. *1* 211
Габбасов Т.М. *2* 70
Гаврилов В.И. *3* 275
Галимова А.Р. *1* 20
Галин Ф.З. *2* 58
Галочкин А.И. *1* 79
Гамаюрова В.С. *2* 210, 214
Гариева Ф.Р. *3* 275
Гарифуллин Б.Ф. *2* 25
Гартман О.Р. *1* 236
Гарынцева Н.В. *2* 87, *3* 288
Гатилов Ю.В. *2* 208
Гёкташ О. *2* 387
Гелес И.С. *1* 114
Гендин Д.В. *3* 135
Гизетдинова Н.А. *1* 105
Гиннэ С.В. *3* 58
Гоголева О.В. *2* 184
Гоготов А.Ф. *1* 101, 105, *3* 128, 132, 135
Головина В.В. *3* 176
Головченко В.В. *1* 203
Гончаров Д.А. *2* 144
Гофман И.В. *1* 53
Громов Б.С. *1* 40, 43
Грошак Ю.Д. *3* 111
Губайдуллин А.Т. *2* 25
Губанова И.С. *2* 383
Гурьев А.В. *3* 84
Гусакова М.А. *3* 267
Гуцол Л.О. *2* 328
Данилов В.Г. *1* 24, 28, 32
Демин В.А. *3* 247
Демьяненко Т.Ф. *1* 228
Деркачева О.Ю. *3* 280
Доморощенкова М.Л. *1* 228
Драгунский А.В. *3* 51
Дренин А.А. *2* 295
Дрикер Б.Н. *1* 15, 20
Дробышевич В.И. *3* 167
Дроздов В.А. *1* 255
Дудко В.В. *2* 371
Дулькин Д.А. *3* 94, 116
Дунаева Е.А. *2* 140
Душкин А.В *2* 73
Евстигнеев Э.И. *2* 140
Егорова А.В. *2* 271
Егорова Е.Ю. *2* 110
Елкин В.А. *2* 399
Епифанцева Н.С. *1* 258
Еремина А.О. *3* 160, 176
Ермилова Е.В. *1* 222
Ершов Д.В. *3* 145
Есякова О.А. *3* 188
Ефанов М.В. *1* 79
Ефремов А.А. *1* 240, *2* 116, 119, 124, 128, 144, 161, 174, 184, 336, 347, 383, *3* 155
Жандуллаева М.С. *1* 268
Жао СяоПин *2* 38
Житков К.Е. *1* 69
Жукова Н.А. *2* 78
Жукова О.П. *3* 167

Журова С.О. *1* 236
Забываева О.А. *1* 205
Заручевных И.А. *3* 271
Захаров А.Г. *1* 184, 189
Зверев Я.Ф. *2* 373, 378
Зверева Т.И. *2* 58
Земнухова Л.А. *1* 215, 219, 244
Зибарева Л.Н. *2* 350
Зильберглейт М.А. *3* 142
Зимина Л.Н. *2* 287
Золин Б.А. *2* 42, *3* 124
Золотухин В.Н. *2* 198, *3* 42, 229
Зяблова О.Н. *2* 378
Иванов А.А. *3* 219
Иванова Н.В. *1* 213
Иванова С.А. *2* 216
Иванова С.З. *2* 83
Иванченко Н.Л. *1* 110
Иванченко Н.М. *1* 28, *2* 50, *3* 284
Ивахнов А.Д. *3* 263
Игнатов А.С. *2* 133
Идельсон Е.В. *3* 145
Ильина О.П. *2* 234
Ильиных А.В. *2* 177
Ильясов С.Г. *2* 198, *3* 9
Исаева Е.В. *2* 299, 304
Исаева О.В. *3* 254
Ишмуратов Г.Ю. *2* 20
Ищенко Н.В. *2* 54
Кабальнова Н.Н. *2* 58
Кабулова Л.Б. *1* 268
Кадырова Т.В. *1* 222, *2* 371
Казиев Г.З. *3* 55
Кайгородов К.Л. *1* 96
Калашников А.И. *2* 54
Калюта Е.В. *1* 127, 130, 135
Каминский И.П. *2* 371
Карабаева Б.С. *3* 185
Карапчук К.А. *2* 144
Карасёва В. *2* 346
Карелин А.С. *1* 161
Каретникова Н.В. *1* 40, 43
Карпова Е.В. *2* 225
Касимова Л.В. *3* 224
Касрадзе В.Г. *2* 58
Катаев В.Е. *2* 25, 30, 32
Катраков И.Б. *1* 77, *3* 150
Катровская Н.А. *1* 101
Качин С.В. *2* 161, 383
Кащеева З.М. *3* 58
Каюмова М.А. *1* 211
Кершегольц Б.М. *2* 386
Кинд В.Б. *2* 399
Кириенко Н.Н. *2* 184
Киселев В.П. *3* 107, 155
Кнауб Н.Н. *2* 259
Князькова Ю. *2* 346
Ковальская Г.Н. *2* 234
Ковернинский И.Н. *3* 94
Ковехова А.В. *1* 219, 244
Ковыляева Г.И. *2* 25, 32
Когай Т.И. *2* 47
Козлова Л.П. *2* 314
Кокрятская Н.М. *3* 263
Кокшаров С.А. *3* 66
Колзунова Л.Г. *3* 51
Колмакова О.А. *1* 40, 43
Колосов П.В. *1* 83
Комаров В.И. *3* 84
Комарова Е.Н. *1* 83
Комарова Н.И. *2* 208
Кондратенко Р.М. *2* 70
Кондратюк Т.А. *1* 240
Коновалов А.И. *1* 200
Константинова О.В. *2* 90
Конюхова В.В. *3* 90, 99
Королькова И.В. *1* 59
Коропачинская Н.В. *1* 92
Коростелева Ю.А. *3* 254
Коротеев М.П. *3* 55
Короткова Е.И. *2* 332
Косман В.М. *2* 319
Костыро Я.А. *2* 234
Кочеткова Т.В. *3* 229
Кочкина Н.Е. *3* 120
Кравченко О.Ю. *2* 356

Краснов Е.А. *1* 222, *2* 332, 334, 371
Кривенко И.В. *3* 206
Кротова И.В. *1* 260
Круглов Д.С. *2* 177
Крымчак М. *2* 346
Кряжев В.Н. *1* 233
Кувачева Н.В. *2* 332
Кузнецов Б.Н. *1* 32, 59, 255, *2* 44, 47, 50, *3* 46, 63, 284, 288
Кузнецова О.В. *2* 202
Кузнецова О.Ю. *2* 210, 214
Кузнецова С.А. *1* 24, 28, 32, *2* 44
Кузьмина С.С. *2* 230
Кукина Т.П. *2* 310, 314
Куковинец О.С. *1* 211, *2* 58, 158
Кулебакин В.Г. *3* 236
Куницкая О.А. *2* 399
Курбанбаева П.К. *2* 148
Куркин В.А. *2* 236, 274, 278, 287
Куркина А.В. *2* 250
Кустов В.А. *3* 163
Кухарева Т.С. *2* 346
Лагуткина Е.В. *1* 69, 73
Лампатов В.В. *2* 373, 378
Ламрини Мохаммед *2* 274
Ларькина М.С. *1* 222, *2* 371
Левданский А.В. *2* 50
Левданский В.А. *2* 50, 62, *3* 63
Левчук А.А. *3* 132
Леонова М.О. *1* 36, 46
Лепилова О.В. *1* 205
Лифшиц Г.И. *2* 73
Личутина Т.Ф. *3* 267
Лобанов В.В. *3* 188
Лобанова А.А. *3* 9
Лодочникова О.А. *2* 25
Ложкина Г.А. *2* 304
Локтионова И.В. *2* 101
Ломовский О.И. *1* 176
Лоскутов С.Р. *1* 209, *3* 181
Лубсандоржиева П.Б. *2* 325
Лукина А.Н. *2* 332
Лунева Т.А. *1* 180
Лунин В.В. *1* 75
Люханова И.В. *1* 168
Ляшевская Н.В. *2* 202
Макаев Ф.З. *3* 210
Макаров А.О. *3* 200
Макаров В.Г. *2* 216
Макарова Д.Л. *2* 263
Макарова И.В. *2* 378
Макасчы А. *2* 387
Малков Ю.А. *3* 51
Малыхин В.В. *2* 54
Маляр Т.А. *2* 116
Маматханова М.А. *2* 85
Мамедов Р. *2* 387
Мамлеева Н.А. *1* 75
Манзюк М.Н. *1* 69
Маркин В.И. *1* 9, 63, 83, 90, 127, 130, 135, *3* 150
Маркина И.А. *2* 317
Мартынов А.М. *2* 112
Матис Е.Я. *3* 219
Матыгулина В.Н. *3* 151
Медведева Е.Н. *3* 51
Медведева С.А. *2* 103, 328, 360, 364
Мезенцева Н.А. *1* 200
Мелех Н.В. *1* 114, 173
Мелкадзе Р.Г. *2* 188
Меняйло Л.Н. *2* 181
Метелева Е.С. *2* 73
Мизина П.Г. *2* 274
Микова Н.М. *1* 255
Микушина И.В. *1* 87, 135
Миндубаев А.З. *1* 200
Минзанова С.Т. *1* 200
Миронов В.Ф. *1* 200
Миронов П.В. *2* 106
Миронова Л.Г. *1* 200

Мирошниченко И.В. *1* 36
Митрофанов Р.Ю. *2* 198, *3* 9, 229
Михаилиди А.М. *1* 90
Михалев А.С. *2* 391, 396
Монсеф Шокри Р. *1* 53
Мотина Е.В. *2* 198
Мусин Р.З. *2* 25, 32, *3* 275
Мусин Р.Р. *3* 275
Муслухов Р.Р. *2* 20
Муха С.А. *2* 360, 364
Мухамеджанова М.Ю. *1* 142
Мыльникова Е.Г. *1* 213
Мышкина В.И. *1* 224
Набиев Д.С. *3* 76, 185
Набиева А.А. *3* 111
Наймушина Л.В. *1* 260
Наместников В.В. *3* 206
Насонов А.Д. *1* 69
Неверова Н.А. *3* 51
Невзорова Т.В. *2* 119
Нечаева А.С. *3* 236
Никитина В.С. *2* 155
Николаев С.М. *2* 360, 364
Николаева Г.Г. *2* 360
Никулин М.Я. *1* 260
Нифантьев Э.Е. *2* 346, *3* 55
Новоженов А.И. *1* 79
Новожилова Е.В. *2* 204
Обут С.М. *2* 314
Овсянникова Л.Г. *2* 314
Огородникова С.Ю. *3* 240
Ольхов Ю.А. *1* 69, 87
Онищенко Д.В. *1* 265
Опарина А.С. *2* 210
Оразымбетова Г.Ж. *1* 268
Остроухова Л.А. *3* 132
Офицеров Е.Н. *3* 192, 254
Павлова А.С. *2* 386
Падохин В.А. *3* 120
Пазухина Г.А. *1* 50, 53
Панкрушина Н.А. *2* 317
Панченко О.А. *1* 151, 155, 161
Парфенова Л.Н. *3* 271
Патова О.А. *1* 203
Пен Р.З. *1* 40, 43, 46
Первышина Г.Г. *2* 184
Пермякова Г.В. *1* 209, *3* 181
Песьякова Л.А. *1* 123
Петров В.С. *3* 160
Пирниязов А. *2* 148
Племенков В.В. *2* 12
Плынская Ж.А. *2* 342
Поборончук Т.Н. *3* 160
Погодаева Н.Н. *2* 103
Подолина Е.А. *2* 221
Пожарицкая О.Н. *2* 216
Позднякова Т.А. *3* 172
Покровский Л.М. *2* 314
Полежаева И.В. *2* 66
Полежаева Н.И. *3* 19
Политов А.А. *1* 176
Поляков Н.А. *2* 124
Пономарев Б.А. *1* 146
Попов С.А. *2* 310, 314
Попова Л.Ф. *3* 263
Попова Т.В. *1* 197, *3* 260
Порываева О.В. *3* 224
Посторонка В.П. *3* 210
Потапова Е.Ф. *1* 110
Поткин Н.А. *3* 249
Поткина Г.Г. *2* 202
Правдивцева О.Е. *2* 287
Прусов А.Н. *1* 184, 189
Прусова С.М. *1* 184, 189
Пунегов В.В. *2* 92
Пяк А.И. *2* 332
Радбиль А.Б. *2* 38, 42, 101, *3* 124
Радбиль Б.А. *2* 38, *3* 124
Радзюк А.Ю. *3* 19
Раевских В.М. *1* 236
Разговоров П.Б. *2* 306, *3* 23
Ралдугин В.А. *2* 334
Рафальсон А.Б. *2* 90
Рахмонбердиев Г.Р. *1* 164
Редькина Е.С. *2* 44
Рогачев А.Д. *2* 208
Рощин В.И. *2* 136, 140
Рубинская А.В. *3* 151

Рудаков О.Б. *2* 221
Рудковский А.В. *3* 145, 176
Рузиев Ф.И. *3* 76
Рыбин В.Г. *2* 204
Рыжов В.М. *2* 292
Рязанова Т.В. *1* 180, *2* 299, *3* 276
Салахутдинов Н.Ф. *2* 208
Сальникова О.И. *2* 314
Самбуева З.Г. *2* 360, 364
Санданов Д.В. *2* 317
Сапронова Ю.В. *2* 15
Сатдарова Ф.Ш. *2* 278
Семенович А.В. *3* 181
Сивова Ю.С. *2* 254
Сидиков А.С. *1* 164
Сизова Н.В. *2* 350, 387
Силизерцева О.А. *2* 234
Симкин Ю.Я. *1* 248, 258
Симкина С.Ю. *2* 106
Синегибская А.Д. *3* 128
Скворцова Г.П. *1* 24, *2* 44, 87, *3* 37
Слащинин Д.Г. *2* 124, 128
Смирнов А.К. *1* 194, 197, *3* 260
Смирнов К.А. *3* 137
Смирнов К.В. *2* 306, *3* 23
Смирнова Е.Г. *3* 80
Смирнова Л.Г. *1* 197, *3* 260
Смирнова М.А. *2* 97
Смотрина Т.В. *1* 194
Смыслов Р.Ю. *1* 53
Собенин А.М. *2* 112
Соглаев Ю.И. *3* 200
Соколов Д.Н. *1* 127, 130
Солощенко Е.А. *2* 161, 383
Сонг ДзенКван *2* 38
Сопин В.Ф. *1* 146
Сорокина И.В. *2* 78
Сорокопуд А.Ф. *3* 30
Спецакова И.Д. *1* 228
Стародуб О.А. *2* 181
Стахина Л.Д. *3* 214
Степаненко Л.В. *2* 116, 128
Степень Р.А. *2* 133, *3* 188
Стефогло Е.Ф. *3* 167
Столярова О.В. *2* 70
Стробыкина И.Ю. *2* 25, 32
Стручева Н.Е. *1* 73
Судакова И.Г. *2* 87, *3* 284, 288
Суменков М.В. *3* 30
Супонина А.П. *3* 51
Сурмачев В.Н. *2* 54
Сухов Б.Г. *2* 37, 234, 360, 364
Сухов Д.А. *3* 280
Суховерхов С.В. *1* 215, 219
Сушкова В.И. *3* 14
Сыева С.Я. *2* 170, 192
Сыроватская Г.В. *1* 197, *3* 260
Сыроешкин М.С. *1* 155
Сысоева Е.В. *2* 214
Сысоева М.А. *2* 210, 214
Сысолятин С.В. *2* 54
Сычев Р.Л. *2* 92
Тарабанько В.Е. *1* 92, 96, *2* 97
Тачева Й.И. *2* 151
Терещенко Н.Н. *3* 214
Тетерюк Л.В. *2* 324
Тимофеев Н.П. *2* 165
Тимощина Л.Г. *2* 347
Титова О.И. *1* 151, 155, 161
Титова Э.В. *3* 224
Тихонов В.П. *3* 196
Тихоновецкая А.Д. *3* 76, 185
Ткачев А.В. *2* 15
Тлегенов Р.Т. *2* 18
Толстиков Г.А. *2* 20, 54
Толстикова Т.Г. *2* 73, 78
Томшич С.В. *1* 215, 219
Торлопов М.А. *1* 140
Тримасова О.В. *3* 137
Тробыкина И.Ю. *2* 30
Троицкая М.Ю. *3* 200
Трофимова Н.Н. *1* 213
Тураев А.С. *1* 142
Угай М.Ю. *3* 160, 176
Удоратина Е.В. *1* 138

Ульянова О.А. *3* 236
Унжакова М.А. *2* 202
Ушанова В.М. *3* 32
Фаррахова Г.Ф. *2* 70
Федореев С.А. *2* 378
Федоров С.В. *2* 83
Фёдорова О.С. *3* 276
Федорова Т.Е. *2* 83
Федосеева Л.М. *2* 254, 259
Филимонов В.С. *3* 155
Флехтер О.Б. *2* 78
Фоменко В.В. *2* 208
Фролова Л.Л. *2* 58
Фролова С.В. *3* 247
Хабаров Ю.Г. *1* 55, 123
Хабибрахманова В.Р. *2* 210, 214
Хайбуллин Р.Н. *2* 32
Хайтметова С.Б. *1* 142
Хакимов Р.Р. *3* 72
Халилов Р.М. *2* 85
Хамидуллина Е.А. *2* 37
Ханина М.А. *2* 263, 282
Хардыкайнен А.Н. *1* 77
Харина О.В. *1* 83
Харченко У.В. *1* 244
Хвостов М.В. *2* 73
Хлебникова Л.Н. *2* 202
Хмелева А.Н. *3* 232
Ходжакова Д. *1* 142
Холмова М.А. *3* 84
Хорохордина Е.А. *2* 221
Хрипунов А.К. *1* 53
Цыбанов К.Б. *2* 325
Цыганова С.И. *1* 59
Цыренжапов А.В. *2* 364
Чекушкина Н.В. *2* 119
Челбина Ю.В. *1* 96
Чен Т.Е. *1* 161
Чепелева Г.Г. *2* 339
Чепрасова М.Ю. *1* 63
Черняк М.Ю. *2* 97
Чесноков Н.В. *1* 59, 255
Четверикова Т.Д. *2* 328
Чистова Н.Г. *3* 151
Чистякова Г.В. *1* 205
Чунарев Е.Н. *3* 46, 145
Чупрова Н.А. *1* 180
Шабанов Ю.В. *1* 50
Шапиро И.Л. *1* 40, 43
Шарипова Р.Р. *2* 30
Шарова Н.Ю. *3* 172
Шарова О.В. *2* 245
Шарыпов В.И. *3* 27, 37
Шаталина Н.В. *2* 119, 128
Шаталова Ю.Г. *3* 236
Шаяхметова А.Х. *2* 20
Шведов А.Г. *3* 90, 99, 137
Шепель Д.Ф. *3* 210
Шепель Ф.Г. *3* 210
Шеремет О.П. *2* 314
Шиков А.Н. *2* 216
Шилова И.В. *2* 332, 334
Шимова Ю.С. *2* 106
Шин Г.С. *2* 339
Шиповская А.Б. *1* 224
Широких И.Г. *3* 240
Широков В.А. *1* 233
Шкаев А.Н. *1* 110, 119
Шкаева Н.В. *1* 110, 119
Шкапова Ю.А. *2* 42
Шкорина Е.Д. *1* 215, 219, 244
Шомуротов Ш.А. *1* 142
Штонда В.А. *3* 145
Шульц Э.Э. *2* 54
Шурова М.В. *2* 170, 192
Щербакова Т.П. *3* 248
Щипицын С.К. *2* 174
Щипицына О.С. *2* 174
Щипко В.А. *3* 145
Щипко М.Л. *3* 46, 176
Юдина Н.В. *3* 219
Юсупходжаева Э.Н. *1* 164
Якимов Д.Й. *2* 151
Ямансарова Э.Т. *1* 211, *2* 158
Яценкова О.В. *1* 24, 28, 32

Научное издание

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

МАТЕРИАЛЫ
III ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

КНИГА III

Издано в авторской редакции

Подготовка оригинал-макета: Е.М. Федяева, В.И. Маркин

Изд. лиц. ЛР 020261 от 14.01.1997 г.

Подписано в печать 10.04.2007. Формат 60 × 84/16. Бумага типографская. Печать офсетная. Усл. печ. л. 17,2. Тираж 150 экз. Заказ 123

Типография Алтайского государственного университета:
656049, г. Барнаул, ул. Димитрова, 66