



СОВРЕМЕННАЯ НАУКА ГЛАЗАМИ МОЛОДЁЖИ

МАТЕРИАЛЫ
V студенческой научно-практической
конференции



Санкт-Петербург
2026

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

МАТЕРИАЛЫ

**V студенческой научно-практической
конференции**

**«СОВРЕМЕННАЯ НАУКА
ГЛАЗАМИ МОЛОДЁЖИ»**

Научное издание
2026

Санкт-Петербург
2026

УДК 378.2
ББК 72
С 568

Редакционная коллегия:

кандидат химических наук, доцент *Р. А. Смит*
(Санкт-Петербургский государственный университет промышленных
технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики)

С 568 Материалы V студенческой научно-практической конференции «Современная наука глазами молодёжи» (1 июня 2026 года, Санкт-Петербург) / Отв. ред. Р. А. Смит. — СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2026. — 43 с.
ISBN 978-5-91646-495-5

Сборник включает материалы V студенческой научно-практической конференции «Современная наука глазами молодёжи», состоявшейся 1 июня 2026 г. в Высшей школе технологии и энергетики СПбГУПТД.

УДК 378.2
ББК 72

ISBN 978-5-91646-495-5

СОДЕРЖАНИЕ

Журавлев Я. А., Смит Р. А. Атомно-эмиссионный анализ отработанных масел на приборе OILSPEC-1000.....	4
Ватанская Д. А., Черкасова А. В., Смит Р. А. Идентификация состава промывочных растворов, используемых при фотополимерной печати, и оценка методов их регенерации.....	6
Зюрюнина К. А., Нестерова Д. И., Кавченкова П. П., Смит Р. А. Альгинат натрия: структура, физико-химические свойства, модификация и применение.....	10
Кавченкова П. П., Нестерова Д. И., Зюрюнина К. А., Смит Р. А. Получение альгината натрия из трех видов бурых водорослей.....	13
Нестерова Д. И., Кавченкова П. П., Зюрюнина К. А., Смит Р. А. Модификация альгината натрия солями металлов.....	15
Шубина А. С., Иванов А. Р. Исследование оптических свойств растворов сульфата меди, модифицированных пероксидом водорода.....	18
Зайцева Е. Л., Лабутина Л. П., Демьянцева Е. Ю. Водооборотные циклы на бумагоделательной машине.....	21
Лабутина Л. П., Зайцева Е. Л., Демьянцева Е. Ю. Исследование качества оборотной воды на бумагоделательной машине АО «СЫКТЫВКАРСКИЙ ЛПК»	25
Соколова А. И., Смит Р. А. Седиментационный анализ суспензий целлюлозы.....	27
Ефименко А. С., Ширяева К. В., Мельничук М. С., Демьянцева Е. Ю. Методы повышения степени чистоты целлюлозы.....	30
Ширяева К. В., Ефименко А. С., Мельничук М. С., Смит Р. А., Демьянцева Е. Ю. Влияние температуры и концентрации щелочи на степень полимеризации целлюлозы.....	33
Сальникова У. Е., Ромашева М. М., Смит Р. А., Демьянцева Е. Ю. Сорбционная очистка растворов после получения МКЦ.....	37
Мовчко М. А., Черкасова А. В., Смит Р. А. Исследование количества экстрактивных веществ в кофейном жмыхе.....	41

АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ НА ПРИБОРЕ OILSPEC-1000

Я. А. Журавлев, Р. А. Смит

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург

E-mail: zaroslav580@gmail.com

Аннотация. Предметом настоящего исследования является метод атомно-эмиссионной спектроскопии с ротационным графитовым диском для анализа отработанных масел на приборе Oilspec-1000. К преимуществам метода относят отсутствие пробоподготовки, высокую производительность и мобильность, а к недостаткам – нелинейность градуировки для легких элементов и низкую воспроизводимость для некоторых металлов (Pb, P, Cd). В работе рассмотрены устройство прибора, принцип его работы, этапы калибровки и практическое применение для определения концентрации металлов износа в маслах. Результаты исследования подчеркивают важность этого метода для диагностики оборудования в различных отраслях промышленности.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ, отработанные масла, Oilspec-1000, ротационный графитовый диск, CCD-детекторы, калибровка, металлы износа

Атомно-эмиссионный анализ с ротационным графитовым диском – это метод исследования отработанных масел, позволяющий определить концентрацию металлов износа (Fe, Cu, Cr, Zn, Mn, Al, Na, Mg, Si и др.) непосредственно в пробе без химической подготовки пробы. Метод основан на испарении микропорции масла с поверхности вращающегося графитового диска, возбуждении атомов в искровом разряде и регистрации эмиссионного спектра на CCD-детекторы [1].

Уравнение, связывающее интенсивность спектральной линии с концентрацией, строится эмпирически в процессе калибровки. Однако при его построении необходимо учитывать ряд условий, которые не всегда соблюдаются в реальных системах:

1. Испарение пробы с графитового диска должно быть стабильным. Это условие обычно выполняется для тяжелых металлов (Fe, Cu, Cr, Zn, Mn). Легкие элементы (Al, Na, Mg, Si) часто отклоняются от стабильного испарения, поэтому для них наблюдается нелинейность градуировки.

2. Отсутствие спектральных интерференций. Длины волн аналитических линий должны быть достаточно разделены, чтобы сигналы разных элементов не накладывались друг на друга. Поэтому анализ следует проводить с использованием нескольких альтернативных линий для каждого элемента.

3. Необходимо, чтобы матрица пробы (основа масла) была одинаковой для стандартов и анализируемых проб. Это необходимо для того, чтобы можно было пренебречь влиянием вязкости и химического состава на интенсивность сигнала.

4. Калибровка должна проводиться регулярно, так как интенсивность сигнала зависит от состояния графитового диска, противоэлектрода и условий окружающей среды.

В отличие от седиментационного анализа, который изучает осаждение частиц под действием гравитации, атомно-эмиссионный метод позволяет определять элементный состав непосредственно без разделения по размерам.

Для анализа отработанных масел применяются различные методы. ИСП-АЭС обеспечивает высокую точность, но требует сложной пробоподготовки. РФА не требует подготовки пробы, но имеет низкую чувствительность к легким элементам. Атомно-эмиссионный анализ сочетает в себе простоту и производительность.

Oilspec-1000 – спектрометр, состоящий из кюветы для масла, вращающегося графитового диска, искрового генератора, оптической системы с дифракционной решеткой и

матрицы из 12 CCD-детекторов. Прибор обеспечивает проведение анализа за 30–60 секунд без трудоемкой пробоподготовки с погрешностью 15 %.

Калибровка прибора проводится в два этапа. Первый – калибровка CCD-детекторов по эталонным линиям Ti, Ag, Ni, Cu (коэффициент корреляции $R = 1,0000$). Второй – построение градуировочных графиков по стандартам 5, 10, 50 и 100 ppm. Для легких элементов используется кусочно-линейная аппроксимация (Line Segment) из-за нелинейности в области 0–20 ppm [2].

Результаты анализа контрольного раствора с концентрацией 1 ppm показали:

- Отличную воспроизводимость ($RSD < 10\%$) для Fe (3,02 %), Zn (3,24 %), Mn (1,33 %), Cu (8,46 %), Cr (6,87 %), Na (4,80 %).
- Удовлетворительную воспроизводимость ($RSD 10\text{--}30\%$) для Mg (13,80 %), Si (14,75 %), Al (6,56 %, но разноточность между линиями в 27 раз).
- Неудовлетворительную воспроизводимость ($RSD > 30\%$) для Pb (97,09 %), P (75,12 %), Cd (64,09 %).

Седиментационный анализ является универсальным методом для изучения дисперсных систем, но для элементного анализа масел более эффективен атомно-эмиссионный метод. Он позволяет определить концентрацию металлов износа, что важно для контроля качества оборудования, оценки остаточного ресурса и решения различных задач в энергетике, транспорте и машиностроении [3]. Такие спектрометры используют для тестирования масел и смазок мощных двигателей, они широко применяются в автомобильной промышленности, на морских и речных судах, в энергетических комплексах и промышленном производстве, а также в аэрокосмической промышленности и в независимых испытательных лабораториях.

Список литературы

1. Виноградов С. Н. Атомно-эмиссионный анализ масел. – М.: Химия, 2019.
2. Руководство пользователя Oilspec-1000. – Spectro Analytical Instruments.
3. Бармин В. А. Диагностика машин по параметрам отработанных масел. – СПб.: Лань, 2021.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СОСТАВА ПРОМЫВОЧНЫХ РАСТВОРОВ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ПРИ ФОТОПОЛИМЕРНОЙ ПЕЧАТИ, И ОЦЕНКА МЕТОДОВ ИХ РЕГЕНЕРАЦИИ

Д. А. Ватанская, А. В. Черкасова, Р. А. Смит

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург

E-mail: daravatanskaya@gmail.com

Аннотация. В технологии фотополимерной 3D-печати обязательным этапом является постобработка – промывка моделей от незатвердевшей смолы с последующей УФ-полимеризацией. Промывочные растворы на основе изопропилового спирта (ИПС) в процессе эксплуатации загрязняются водой и компонентами фотополимера (акрилатами, фотоинициаторами, пигментами), что снижает их эффективность и требует регенерации или дорогостоящей утилизации. В настоящей работе идентифицирован состав отработанной промывочной жидкости (17 % ИПС, 83 % воды), а также экспериментально оценены методы ее очистки: высаливание сульфатом алюминия, адсорбция активированным углем, криосепарация, выщелачивание с NaOH и перегонка, обезвоживание карбонатом калия. Рефрактометрическим методом показано, что наиболее чистая фракция ИПС (показатель преломления 1,374) получается при перегонке со щелочью, однако выход крайне мал.

Ключевые слова: *фотополимерная печать, промывочные растворы, изопропиловый спирт, станции очистки и полимеризации (Anycubic Wash & Cure), рефрактометрия, высаливание, активированный уголь, криосепарация, регенерация растворителей*

Станции очистки и полимеризации (например, Anycubic Wash & Cure, ультразвуковые ванны с УФ-камерой) используются для финишной обработки деталей после фотополимерной печати (рис. 1) [1]. Процесс включает два этапа: промывку (деталь помещается в контейнер с промывочным раствором, который механически удаляет остатки фотополимера) и финальную полимеризацию (облучение УФ-светом для полного отверждения). Промывочный раствор – это чаще всего изопропиловый спирт высокой концентрации (90–99 %), реже этиловый спирт, специальные жидкости или вода (для водосмываемых смол). После многократного использования раствор загрязняется водой (из воздуха, из смолы), остатками акрилатов, фотоинициаторов, пигментов. Состав меняется, эффективность отмытки падает, жидкость требует утилизации или регенерации [2]. Состав растворителя: 70 % изопропилового спирта, остальное – дистиллированная вода. Фотополимерная смола содержит акриловые олигомеры и мономеры (70–90 %), фотоинициатор (1–5 %) и добавки (пигменты, тиксотропные агенты, наполнители). Прямой слив отработанного промывочного раствора экологически опасен и экономически неоправдан.



Рисунок 1. Станция очистки и полимеризации Anycubic Wash & Cure

В качестве объекта исследования использовали исходную промывочную смесь объемом 10 л, отработанную при постобработке 3D-моделей из стандартной акрилатной смолы.

Высаливание сульфатом алюминия основано на вытеснении органических веществ из сольватной оболочки: соль, хорошо растворимая в воде, «отбирает» молекулы воды у спирта и фотополимеров, вызывая расслоение [3]. Для проведения исследования в 120 мл дистиллированной воды растворили 25 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, полученный раствор добавили в загрязненную смесь, перемешали и наблюдали выпадение осадка (рис. 2). Затем жидкость перегнали, собрали около 10 мл дистиллята. Его показатель преломления составил 1,336, что соответствует примерно 18 % спирта – практически исходному содержанию. Высаливание эффективно удаляет фотополимерные загрязнения, но не концентрирует спирт.



Рисунок 2. Белый осадок акрилатов после высаливания $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Адсорбцию активированным углем проводили для удаления окрашенных и высокомолекулярных примесей [3]. Для этого приготовили 6 колб по 50 мл жидкости: три с исходной смесью и три с предварительно обработанной $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Добавили навески угля

(1,133; 5,040; 10,176 г для исходной; 1,029; 5,079; 10,256 г для очищенной). После контакта и фильтрования измерили показатели преломления. Во всех образцах они оказались близки к 1,331–1,335, то есть к показателю воды. Активированный уголь практически не сорбирует изопропанол из водных растворов, но полностью удаляет окрашенные органические примеси (акрилаты, фотоинициаторы). Метод полезен для осветления и дезодорации, но не для регенерации спирта.

Рефрактометрия основана на измерении показателя преломления света, который зависит от концентрации компонентов [4]. Измерения проводили при 20 °С на D-линии натрия ($\lambda = 589$ нм). Рефрактометр калибровали по дистиллированной воде ($n = 1,331$). Для каждого образца проводили 2–3 измерения и брали среднее. Показатель преломления исходной смеси составил 1,339. Пренебрегая малым содержанием акрилатов, по правилу аддитивности рассчитали состав: 17 % об. изопропанола и 83 % об. воды. Именно высокое содержание воды объясняет потерю моющей способности раствора.

Криосепарация (заморозка) основана на различии температур замерзания: вода и часть акрилатов кристаллизуются, изопропиловый спирт остается жидким [2]. 100 мл исходной смеси поместили в морозильную камеру при от –23 до –25 °С на 1,5 часа. Незамерзшую жидкость отделили, ее показатель преломления составил 1,337, что соответствует содержанию 17 % спирта. Разделения не произошло из-за того, что в смеси крайне низкое содержание изопропанола (83 % воды); опыт признан неэффективным.

Выщелачивание с NaOH основано на том, что гидроксид натрия связывает воду и омыляет остатки акрилатов [2]. К 50 мл исходной смеси добавили ~19 г твердого NaOH (смесь разогрелась). Перегонку проводили при температуре 82–83 °С (температура кипения чистого изопропанола). Получили всего 2 мл дистиллята (рис. 3). Его показатель преломления n составил 1,374, что очень близко к эталону для чистого изопропанола (1,375) [4]. Таким образом, метод позволяет получить почти безводный спирт высокой чистоты, но выход крайне мал (4 % от объема перегонной смеси). Потери связаны с удержанием спирта в гидратных оболочках и возможными побочными реакциями в щелочной среде.



Рисунок 3. Дистиллят (2 мл) после выщелачивания NaOH – чистый изопропанол

Обезвоживание поташом (K_2CO_3) и попытка азеотропной перегонки с бензолом. Безводный карбонат калия интенсивно связывает воду [2, 4]. К 20 мл исходной смеси (содержание воды ≈ 83 %) добавили 23 г безводного K_2CO_3 . Произошло расслаивание, верхний органический слой (около 1 мл) имел значение показателя преломления 1,374, что свидетельствует о наличии спирта высокой чистоты, но выход менее 5 % (рис. 4). Перегонка с бензолом для азеотропной отгонки остатков воды не проводили из-за мизерного количества фазы. Метод признан практически бесперспективным в данном случае.



Рисунок 4. Расслаивание при обезвоживании K_2CO_3 :
верхний слой – концентрированный спирт

Таким образом установлено, что при объемной доле спирта 17 % общее количество изопропанола в исследуемом объеме промывочного раствора составляло 1,7 л. В ходе лабораторных опытов удалось выделить лишь около 3 мл чистого спирта. Косвенные расчеты показывают, что в оставшихся 6,5 л жидкости содержится не более 325 мл спирта (около 5 об. %), однако эти цифры требуют проверки более точными методами (например, газовой хроматографией). Высаливание удаляет акрилаты, но не концентрирует спирт; активированный уголь обесцвечивает раствор, не меняя соотношения спирт–вода; криосепарация при $-23...-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ неэффективна; перегонка с NaOH дает чистый спирт, но с крайне низким выходом; обезвоживание поташом также дает микрообъемы. Для промышленной регенерации необходима комбинация – удаление акрилатов (коагуляцией или адсорбцией), затем ректификация с азеотропными агентами (циклогексан, бензол) или мембранная первапорация [2]. Простая перегонка неэффективна из-за близости температур кипения воды и разбавленного спирта.

Список литературы

1. Гибсон И., Розен Д., Стакер Б. Аддитивные технологии. 3D-печать: от прототипирования к производству. – М.: Техносфера, 2020. – 656 с.
2. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. – М.: Издательство иностранной литературы, 1958. – 520 с.
3. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. – 2-е изд. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
4. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1991. – 432 с.

АЛЬГИНАТ НАТРИЯ: СТРУКТУРА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, МОДИФИКАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

К. А. Зюрюнина, Д. И. Нестерова, П. П. Кавченкова, Р. А. Смит
Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург
E-mail: Ksezyu@mail.ru

Аннотация. В работе обобщены данные об альгинате натрия – природном полисахариде из бурых водорослей. Описано строение молекулы (остатки β -D-маннурановой и α -L-гулурановой кислот). Рассмотрены физико-химические свойства: растворимость, термостабильность, pH-чувствительность, гелеобразование с ионами кальция. Показано, что карбоксильные группы обеспечивают комплексообразование с ионами свинца(II), что делает альгинат перспективным сорбентом для очистки воды. Приведены данные о модификации (композиаты, взаимопроникающие сетки, наполнение нанотрубками галлуазита). Рассмотрены методы иммобилизации ферментов (включение, инкапсуляция, адсорбция, ковалентная фиксация) и их применение в пищевой промышленности, биотехнологии, очистке сточных вод. Отмечены медицинские аспекты (антацидное действие, выведение радионуклидов). Сделан вывод о перспективности альгината натрия как биосовместимого, нетоксичного и доступного материала для сорбционных и биокаталитических систем.

Ключевые слова: альгинат натрия, полисахарид, комплексообразование, гидрогель, модификация, иммобилизация ферментов, адсорбция, нанотрубки галлуазита, сорбция радионуклидов

Альгинат натрия – природный полисахарид, экстрагируемый из бурых водорослей (*Laminaria*, *Sargassum*). Впервые выделен в чистом виде Е. Стенфордом в конце XIX века. Промышленно получают из водорослей Индонезии. Альгинат натрия применяют как загуститель и стабилизатор в пищевой промышленности, в молекулярной кухне для образования гелей с ионами кальция, в косметологии как влагоудерживающий компонент, в медицине – для доставки лекарств благодаря биосовместимости и pH-чувствительности [1].

С точки зрения химического строения альгинат натрия является линейным полимером из остатков β -D-маннурановой (М) и α -L-гулурановой (G) кислот, соединенных (1→4)-гликозидными связями. В карбоксильных группах атом водорода замещен на натрий. Молекулярная масса высоковязкого коммерческого альгината превышает 150 000. Соотношение М:G зависит от вида водорослей (содержание G может достигать 65 мол.%). Полимер имеет ячеистую структуру, что обеспечивает прочность и термостабильность [1].

Альгинат натрия представляет собой порошок от белого до светло-коричневого цвета, медленно растворяется в воде с образованием вязкого коллоидного раствора, pH 1 % водного раствора составляет около 7. Нерастворим в этиловом спирте (концентрация выше 30 %), органических растворителях и кислых средах с $\text{pH} \leq 3$. При растворении абсорбирует воду в количестве в 300 раз превышающем его собственную массу. Гель термически необратим, выдерживает замораживание. Альгинат гигроскопичен, сухой, стабилен при 25 °C, растворы стабильны при pH 5–9 [1].

Альгинат натрия является слабой кислотой и гидрофильным полимерным электролитом. При увеличении pH карбоксильные группы диссоциируют, цепи распрямляются, что обуславливает выраженную pH-чувствительность. В присутствии катионов Ca^{2+} или Sr^{2+} ионы натрия замещаются, G-единицы укладываются с образованием сшитой структуры («яичная коробка») и формированием гидрогеля. Условия гелеобразования мягкие, что позволяет сохранять активность белков и ферментов [1].

Наличие карбоксильных и гидроксильных групп обеспечивает способность альгината к комплексообразованию с ионами двухвалентных металлов, включая Pb^{2+} . Это позволяет

использовать его для очистки природных и сточных вод от токсичных металлов, а также для выведения радионуклидов (цезия, стронция). Сорбционная емкость альгинатных гелей по отношению к Pb^{2+} достигает 1,5–2,0 ммоль/г [1].

Для улучшения механических свойств альгинаты модифицируют: формируют композиты, системы с взаимопроникающими (IPN) и полувзаимопроникающими полимерными сетками. Перспективно введение нанотрубок галлуазита. Добавление до 0,3 об.% нанотрубок увеличивает модуль упругости гидрогеля с 1100 до 2500 Па, предел текучести – с 30 до 100 Па. При этом сохраняются псевдопластичность и быстрое восстановление вязкости (82–85 % за 6 с после снятия нагрузки). Такие гидрогели пригодны для экструзионной 3D-печати [2].

Альгиновая кислота и ее соли широко используются в качестве носителей для иммобилизации ферментов. Применяют три основных метода: включение в матрицу (entrapment), инкапсуляцию, адсорбцию и ковалентную иммобилизацию. Адсорбционный метод наиболее прост: фермент удерживается водородными связями, электростатическими и гидрофобными взаимодействиями; выход по белку часто превышает 50 % [1].

Метод включения заключается в смешивании раствора фермента с альгинатом натрия с последующим добавлением ионов Ca^{2+} , что приводит к образованию сшитых гранул, внутри которых фермент оказывается заключенным. α -Амилаза, иммобилизованная таким способом, сохраняла 76 % удельной активности, а ее температурный оптимум повышался с 54 до 60 °С [1]. Липаза, иммобилизованная аналогично, проявляла гиперактивацию и сохраняла активность в течение 10 циклов использования [1].

Инкапсуляция ферментов в альгинатные капсулы защищает их от протеолиза. Инвертаза в альгинатных капсулах была более стабильна при высоких pH и температурах. β -Глюкуронидаза, инкапсулированная с предварительной адсорбцией на $CaCO_3$, сохраняла 67 % активности после 27 дней хранения [1].

Для уменьшения вымывания ферментов используют композитные носители – смеси альгината с хитином, оксидом графена, гидроксипатитом или наночастицами. Пектиназа на композите хитин-альгинат сохраняла 79 % активности после 10 циклов использования и могла храниться 3 месяца при 4 °С [1]. Иммобилизация лизоцима на композите альгинат-оксид графена увеличила возможность многократного использования в 4 раза по сравнению с нативным ферментом [1].

Ковалентная иммобилизация обеспечивает более прочную фиксацию, но часто сопровождается снижением каталитической активности из-за «жесткой» связи и требует использования токсичных активаторов. Тем не менее, пероксидаза хрена, ковалентно иммобилизованная на гранулах поливинилового спирта-альгината, показала улучшенную термическую стабильность и пригодность для очистки сточных вод от красителей [1].

Иммобилизованные на альгинатах ферменты находят применение в пищевой промышленности. Пектиназы, иммобилизованные на композите альгинат-оксид графена, используются для осветления фруктовых соков; они сохраняют 73 % активности после 6 циклов, а их pH-оптимум смещается к 4,0 [1]. Протеаза арауджиин, включенная в альгинатную матрицу, сохраняла 95 % активности после 45 суток хранения при 4 °С и была эффективна в неводных средах для получения пептидов [1].

Соли альгиновой кислоты обладают антацидным действием: снижают повышенную кислотность желудочного сока, останавливают местные кровотечения и стимулируют заживление язвенных поражений слизистой. Механизм основан на реакции нейтрализации с соляной кислотой с образованием альгиновой кислоты и хлорида натрия; альгиновая кислота в виде вязкого геля обволакивает слизистую оболочку желудка. Кроме того, альгинаты эффективно выводят из организма радиоактивные вещества – цезий, стронций, а также продукты их распада [1].

Альгинат натрия подвержен протон-катализируемому гидролизу, скорость которого зависит от времени, pH и температуры. При pH менее 2 или более 6 вязкость растворов быстро снижается даже при комнатной температуре. Основными ограничениями для

промышленного использования альгинатных носителей являются низкая механическая прочность и вымывание нековалентно связанного белка [1]. Для преодоления этих проблем разрабатываются композиты с органическими и неорганическими наноматериалами (графен, магнитные наночастицы, нанотрубки галлуазита), а также полиэлектролитные комплексы [1, 2]. Перспективным направлением является использование альгинатных гидрогелей для 3D-биопечати тканеинженерных конструкций [2].

Таким образом, альгинат натрия является доступным, биосовместимым и нетоксичным природным полисахаридом. Его способность к комплексообразованию с ионами двухвалентных металлов, включая свинец(II), позволяет использовать его в качестве эффективного сорбента для очистки воды. Модификация альгината – формирование композитов, введение нанотрубок галлуазита, создание взаимопроникающих сеток – значительно улучшает механические свойства. Методы иммобилизации ферментов на альгинатных носителях (включение, инкапсуляция, адсорбция, ковалентное связывание) открывают широкие возможности для биотехнологии, пищевой промышленности и медицины.

Список литературы

1. Лавлинская М. С., Сорокин А. В., Зуев Ю. Ф., Холявка М. Г., Артюхов В. Г. Адсорбционная иммобилизация ферментов на альгинатах: свойства и применение препаратов на их основе // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2023. – Т. 23, № 5. – С. 924–937. DOI: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11727.
2. Молчанов В. С., Глухова С. А., Филиппова О. Е. Реологические свойства полисахаридных гидрогелей альгината с малыми добавками нанотрубок галлуазита для экструзионной 3D-печати // Вестник Московского университета. Серия 16. Биология. – 2023. – Т. 78, № 3S. – С. 62–66. DOI: 10.55959/MSU0137-0952-16-78-3S-11.

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ ИЗ ТРЕХ ВИДОВ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ

П. П. Кавченкова, Д. И. Нестерова, К. А. Зюрюнина, Р. А. Смит

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург

E-mail: polinakavcenkova@gmail.com

Аннотация. В работе проведен сравнительный анализ эффективности спиртового метода выделения альгината натрия из трех видов бурых водорослей: вакаме, ламинарии и фукуса. Актуальность исследования обусловлена необходимостью развития отечественных технологий промышленной переработки гидробионтов при наличии значительных природных запасов сырья. Работу выполняли в лабораторных условиях с использованием щелочной экстракции и последующего осаждения этанолом. На основе полученных данных определены ключевые технологические факторы, влияющие на выход полисахарида.

Ключевые слова: *альгинат натрия, бурые водоросли, экстракция, спиртовой метод, выход продукта*

Альгинат натрия является одним из наиболее востребованных природных полисахаридов в пищевой, медицинской и биотехнологической промышленности благодаря своим уникальным гелеобразующим и биосовместимым свойствам. Россия обладает значительными запасами бурых водорослей, однако технологии их глубокой промышленной переработки развиты недостаточно, что обуславливает актуальность разработки и оптимизации методов извлечения целевых компонентов.

В теоретических источниках описываются три основных метода выделения альгината натрия: спиртовой, кальциевый и кислотный. Для настоящего исследования был выбран спиртовой метод, который, по литературным данным, обеспечивает наиболее высокий теоретический выход продукта (до 35 %), минимизирует деструкцию полимерных цепей, сохраняя высокую молекулярную массу, и требует меньшего количества технологических стадий, снижая промежуточные потери сырья. Объектами исследования послужили три вида бурых водорослей, различающихся по своей структуре и традиционному применению: ламинария (классический промышленный источник), фукус (менее изученный сырьевой источник) и вакаме (популярная пищевая водоросль).

Экспериментальная работа включала несколько последовательных этапов. Воздушно-сухие образцы водорослей массой 40 г каждого вида измельчали на лабораторной мельнице для увеличения площади удельной поверхности контакта фаз. Критически важно контролировать степень дисперсности [1]. Далее измельченное сырье, пройденное через фракцию 0,5 мм, подвергали кислотной обработке 2 % раствором соляной кислоты (HCl) на водяной бане при температуре 30 °С. Данная стадия необходима для перевода нерастворимых солей альгиновой кислоты (альгинатов кальция и магния), находящихся в клеточных стенках водорослей, в свободную форму альгиновой кислоты. Температурный режим 30 °С поддерживался как щадящее условие, предотвращающее гидролитическую деструкцию макромолекул. Твердый осадок отделяли центрифугированием и промывали дистиллированной водой для удаления избытка кислоты и образовавшегося хлорида кальция [2]. На этапе щелочной экстракции промытый осадок обрабатывали раствором карбоната натрия (Na_2CO_3). Свободная альгиновая кислота переходила в растворимый альгинат натрия, тогда как балластные нерастворимые компоненты (целлюлоза) оставались в осадке.

После вторичного центрифугирования очищенный раствор альгината натрия подвергали спиртовому осаждению добавлением 96 %-ого этанола в объемном соотношении 2:3. Этанол разрушает гидратную оболочку макромолекул, вызывая их коагуляцию в виде волокнистой массы. Выделившийся полимер отделяли методом вакуумной фильтрации на водоструйном насосе и высушивали в сушильном шкафу до постоянной массы.

Масса полученного сухого альгината натрия определялась гравиметрически. Выход целевого продукта рассчитывали по формуле:

$$\omega = \frac{m_{ANa}}{m_{исх.в-во} \cdot k_{сухости}}$$

Сравнительные результаты выхода и технологические особенности экстракции приведены в таблице 1.

Таблица 1. Выход продукта в зависимости от вида сырья

Вид водорослей	Масса исходного сырья, г	Масса полученного альгината натрия, г	Выход альгината натрия, %
Ламинария	40	1,668	4,9
Фукус	40	1,176	3,2
Вакаме	40	2,948	8,2

Полученные значения выхода оказались ниже теоретического потенциала (15–35 %). Анализ показал, что главным деструктивным фактором послужило избыточное механическое измельчение сырья на первом этапе. Избыточное измельчение привело к разрыву полимерных цепей и формированию ультрадисперсной взвеси, что вызвало значительные потери продукта на стадиях центрифугирования и фильтрации. Существенное влияние оказал и морфологический фактор: жесткие ткани фукуса, эволюционно адаптированного к жестким условиям литоральной зоны (приливы и отливы), значительно сильнее препятствовали диффузии экстрагентов по сравнению с рыхлой и тонкой слоевищной пластиной вакаме, из которой извлечение прошло наиболее полно [3].

Таким образом, экспериментально подтверждена применимость спиртового метода для выделения альгината натрия. Максимальный выход зафиксирован у образца вакаме (8,2 %). Для оптимизации технологического процесса в будущем рекомендуется исключить интенсивное измельчение сырья и вместо этого использовать более крупные фрагменты. А также повысить температуру экстракции до 60 °С для интенсификации массообмена.

Список литературы

1. Патент 2019981 Российская Федерация, МПК A23L 1/0532. Способ переработки водорослей с получением продукта, содержащего альгинат натрия / Ю. П. Маслюков, В. И. Звалинский, В. И. Пюров. № 4953874/13; заявл. 25.06.1991; опубл. 20.09.1994, Бюл. № 18.
2. А. с. 121904 СССР, МКИ A23L 1/04. Способ получения альгината натрия / В. С. Баранов, А. М. Костомаров, Е. М. Бокова; заявитель Московский ин-т народного хозяйства им. Г.В. Плеханова. № 3804948/28-13; заявл. 25.10.1984; опубл. 23.03.1986, Бюл. № 11.
3. Боровинская Е. В., Бордиян В. В., Колотова Д. С. Получение альгината натрия из бурых водорослей // Проблемы Арктического региона: материалы XXI Международной научной конференции студентов и аспирантов (г. Мурманск, 15-16 мая 2024 г.). – Мурманск: ФГАОУ ВО «Мурманский Арктический университет», 2024. – С. 26.

МОДИФИКАЦИЯ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ

Д. И. Нестерова, П. П. Кавченкова, К. А. Зюрюнина, Р. А. Смит
Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург
E-mail: daria.nesterova0507@mail.ru

Аннотация. Работа посвящена изучению структурно-химических процессов сшивания альгинатов бурых водорослей при взаимодействии с неорганическими катионами различной валентности. Проанализированы механизмы трансформаций макромолекулярной цепи полимера с учетом кислотности среды, природы координирующего катиона и биологического источника сырья. Установлены строгие взаимосвязи между концентрацией сшивающего агента, параметрами гелей и физико-механическими характеристиками формируемых альгинатных сфер. Выявленные закономерности открывают перспективы внедрения модифицированных гидрогелей в пищевую промышленность, регенеративную медицину и технологии создания биодеградируемой упаковки.

Ключевые слова: полисахариды, гелеобразование, альгинатные сферы

Природные полисахариды, синтезируемые бурыми морскими водорослями, представляют значительный научный и практический интерес благодаря уникальной способности к образованию устойчивых гелевых структур. Молекула основного представителя данного класса соединений является неразветвленным блок-сополимером, образованным остатками D-маннуриновой (М-блоки) и L-гулуриновой (G-блоки) кислот, соединенными 1,4-гликозидными связями. Конфигурация полимерной цепи определяет макроскопические физико-химические свойства вещества: М-блоки обеспечивают линейность и гибкость, тогда как G-блоки формируют складчатые, жесткие конформации. [1].

Реализованный лабораторный способ выделения альгината из трех альтернативных водорослевых источников (при использовании стандартизированных навесок массой 40 грамм) выявил строгую зависимость эффективности экстракции от биологического вида сырья. Максимальный выход сухого очищенного продукта обеспечила водоросль вакаме, продемонстрировав показатель 8,2 %. Ламинария показала промежуточный результат на уровне 4,9 %, минимальное количество вещества было извлечено из фукуса – 3,2 %. Обнаруженные расхождения объясняются видовой спецификой химического состава массы [1].

Протекает реакция ионного обмена при капельном введении 3 %-го водного раствора в среды, содержащие многозарядные катионы. Фундаментальный механизм пространственного сшивания описывается стереохимической моделью «яичной коробки» (egg-box model) (рис. 1), где ион поливалентного элемента выступает координационным центром, прочно связывая карбоксильные группы двух независимых макромолекул. Устойчивость комплекса обеспечивается выраженным хелатным эффектом. Непосредственно на границе раздела фаз «капля-раствор» разворачивается мгновенное ионное замещение: одновалентные ионы натрия мигрируют во внешний объем жидкости, а двух- или трехвалентные катионы перемещаются внутрь полимерной сферы, образуя нерастворимые молекулярные мостики [2].

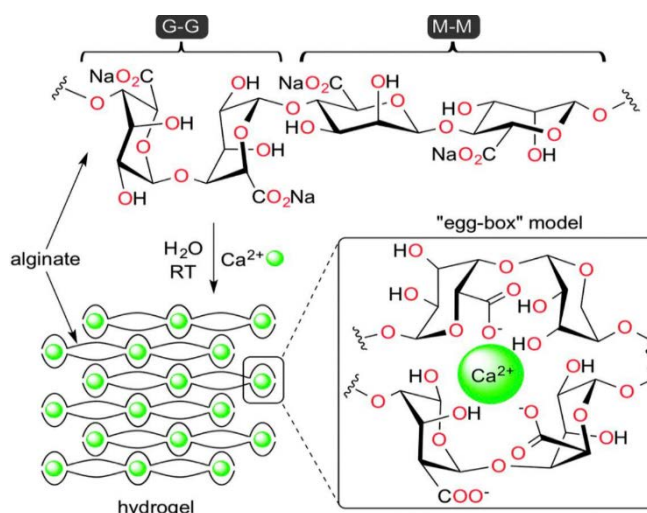


Рисунок 1. Механизм гелеобразования альгината натрия с ионами кальция

Предварительно были заготовлены растворы $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с фиксированными молярными концентрациями: 1 моль/л, 2 моль/л и 3 моль/л.

Кинетика гелеобразования, равно как и механические свойства формируемых альгинатных сфер, находятся в зависимости от концентрации сшивающего реагента. Экспериментальные данные по использованию хлорида кальция обобщены (табл. 1).

Таблица 1. Прочность альгинатных сфер при модификации хлоридом кальция, хлоридом меди, хлоридом железа

Соль	Концентрация (моль/л)	Альгинат вакаме (8,2 %)	Альгинат ламинарии (4,9 %)	Альгинат фукуса (3,2 %)
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	Мягкие, деформируемые сферы	Плотные сферы	Нестабильные сферы
	2	Стабильные сферы, средняя прочность	Идеальные сферы, максимальная прочность	Округлые сферы, низкая прочность
	3	Жесткие альгинатные сферы	Твердые, хрупкие сферы	Сморщенные сферы
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	Светло-голубые мягкие сферы	Бирюзовые эластичные сферы	Зеленые альгинатные сферы
	2	Интенсивно синие сферы	Плотные бирюзовые сферы	Зеленоватые мягкие сферы
	3	Сморщенные темно-синие сферы	Жесткие бирюзовые сферы	Жесткие альгинатные сферы неправильной формы
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (подкисленный)	1, 2, 3	Полное разрушение сфер / отсутствие стабильного геля		

Применение 1-молярного раствора приводит к образованию преимущественно мягких структур из-за недостаточной плотности пространственной сшивки между доступными G-блоками. Повышение концентрации до значения 2 моль/л создает оптимальный баланс: альгинат из ламинарии позволяет образовать альгинатные сферы с максимальной механической прочностью. Дальнейшее увеличение концентрации до 3 моль/л делает альгинатные сферы жесткими и притом хрупкими.

Использование соединений переходных металлов для модификации демонстрирует другой результат. Раствор хлорида меди(II) вступает в координационное взаимодействие с кислородсодержащими функциональными группами, что приводит к изменению цвета полимера. Концентрация реагента 1 моль/л формирует эластичные светло-голубые сферы. При концентрации раствора 2 моль/л сферы образуются более плотными, создавая интенсивно синие (вакуме) и плотные бирюзовые (ламинария). Превышение порога в 3 моль/л провоцирует возникновение избыточной жесткости.

Контакт полимерной цепи с раствором хлорида железа(III) характеризуется принципиально иной, деструктивной химической кинетикой. Взаимодействие 3 % растворов альгината натрия с солью железа приводит к полному разрушению сфер и блокирует саму возможность образования стабильных альгинатных сфер. Растворы трехвалентного железа обладают склонностью к глубокому гидролизу по катиону, генерируя агрессивную кислую среду с показателем pH ниже 2. Помещение альгинатной капли в подобные условия инициирует мгновенное протонирование карбоксилатных групп, что вызывает выпадение осадка свободной неионизированной альгиновой кислоты. Одновременно с этим, сверхвысокий заряд и малый ионный радиус катиона Fe^{3+} провоцируют локализованное, избыточно жесткое стягивание макромолекул, превращая каплю в бесформенную взвесь и накладывая абсолютные технологические ограничения на использование данных солей в промышленной практике.

Строго контролируемая структурная модификация гидрогелей на базе природного возобновляемого сырья создает фундаментальную основу для разработки съедобной биоразлагаемой упаковки, стабилизации эмульсионных систем в пищевой индустрии и конструирования высокотехнологичных биосенсорных материалов [3].

Список литературы

1. Пьянкова А. С. Получение и использование полисахаридов бурых водорослей // Вестник КамчатГТУ. – 2012. – № 20. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/poluchenie-i-ispolzovanie-polisaharidov-buryh-vodorosley> (дата обращения: 05.06.2026).
2. Гелеобразование в системе альгинат натрия – сульфат кальция – пирофосфат натрия с инертным наполнителем и свойства образующихся гидрогелей / А. Л. Верещагин, Е. А. Кукарина, Е. А. Морозова [и др.] // Южно-Сибирский научный вестник. – 2020. – № 3(21). – С. 9-17. – EDN ZYVSQL.
3. Зверькова, Я. А. О свойствах и использовании альгината натрия в упаковочных материалах для пищевых продуктов / Я. А. Зверькова, Д. Казанцева // Образование и наука: материалы национальной научно-практической конференции, Улан-Удэ, 11 апреля 2023 года. – Улан-Удэ: Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, 2023. – С. 30-35. – EDN FKRGYV

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТА МЕДИ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

А. С. Шубина, А. Р. Иванов

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург

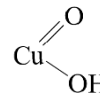
E-mail: salieriamo@gmail.com

Аннотация. Работа посвящена исследованию оптических характеристик водных растворов сульфата меди при их взаимодействии с пероксидом водорода. При использовании спектрофотометра СФ-2000 зафиксированы изменения в спектрах поглощения модифицированных растворов, указывающие на формирование нестабильных координационных соединений меди в высшей степени окисления. В ходе работы при измерении рН исключено протекание интенсивных кислотно-основных процессов, что подтверждает превалирование реакций комплексообразования. Полученные результаты имеют высокую значимость для изучения механизмов каталитического распада H_2O_2 и образования активных частиц.

Ключевые слова: медь, окисление, пероксид водорода, спектрофотометрия

Развитие современной химической науки и промышленного катализа неразрывно связано с поиском и детальным изучением новых высокоэффективных каталитических систем. Особое место в этих процессах занимают переходные металлы, среди которых медь является одним из наиболее перспективных и широко применяемых элементов благодаря своей переменной валентности и способности легко участвовать в окислительно-восстановительных превращениях. Традиционно внимание исследователей сосредоточено на изучении соединений меди в стабильных степенях окисления (+1) и (+2). Однако больший интерес вызывают метастабильные формы и высшие степени окисления этого металла, которые играют ключевую, но зачастую скрытую роль в сложных химических реакциях. Как отмечалось в журнале «Химия и жизнь» (статья «Неизвестное об известном») [1], даже базовые процессы с участием меди часто сопровождаются скрытым диспропорционированием и формированием лабильных интермедиатов. Так, при контакте оксида меди с кислым электролитом ионы водорода адсорбируются поверхностью оксида $\text{CuO} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CuOH}^+_{\text{вод.}}$. При этом электронная плотность в поверхностном слое перераспределяется, и из оксида в раствор переходят ионы Cu^+ , что приводит к обогащению кислородом и образованию активных центров растворения. В них находятся оксиды меди формально высших степеней окисления $\text{CuOH}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{CuOON}$. Ионы Cu^+ частично окисляются до Cu_2O , а частично диспропорционируют с образованием металлической меди, которая далее растворяется уже гораздо медленнее $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Cu}^{2+}$. Структура надоксида CuOON неизвестна.

Его можно рассматривать как смешанный оксид-гидроксид меди(III).



Эта формула условна, так как речь идет о кристаллическом веществе ионной структуры, а не о молекулярном. По-видимому, именно этот надоксид – источник кислорода: $\text{CuOON} \rightarrow \text{CuO} + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

При этом систематические данные об оптических свойствах меди (+3) в литературе практически отсутствуют. Дополнительный интерес обусловлен экологическим фактором: ионы меди являются опасными загрязнителями гидросферы и способны неконтролируемо реагировать с природным пероксидом водорода.

Химическая природа элемента обуславливается способностью его атома терять и приобретать электроны. Эта способность количественно оценивается энергией ионизации [2]. В водном растворе сульфат меди образует аквакомплекс с сильным кристаллическим полем. Пероксид водорода выступает как лиганд более слабого поля. Замещение молекул воды на H_2O_2 уменьшает параметр расщепления Δ . По закону Планка, падение энергии фотовозбуждения закономерно смещает спектр поглощения системы в длинноволновую (красную) область [3].

Поэтому целью работы послужила фиксация изменений в оптических спектрах поглощения сульфата меди при взаимодействии с H_2O_2 с параллельным контролем pH. Данное исследование направлено на подтверждение факта комплексообразования и изучение кинетики неустойчивых интермедиатов для создания каталитических систем.

В ходе работы методом оптической спектроскопии были зафиксированы значительные изменения в спектрах поглощения модифицированных растворов. Зарегистрированный оптический спектр качественно отличается от спектров, характерных для одно- и двухвалентной меди, что экспериментально подтверждает протекание сильных окислительных процессов и указывает на формирование соединений меди в высшей степени окисления. Перспективность применения полученных результатов заключается в их использовании для теоретического моделирования каталитических систем. Кроме того, ионы меди относятся к категории опасных загрязнителей гидросферы (тяжелые металлы). В современной литературе практически отсутствуют систематические данные об оптических свойствах и механизмах стабилизации координационных соединений меди в нестабильной высшей степени окисления (+3). Данное исследование восполняет дефицит теоретических и экспериментальных сведений, а также изучение кинетики формирования интермедиатов Cu может найти применение в ветви изучения механизмов каталитического распада H_2O_2 и образования активных частиц.

Экспериментальное исследование проводили на спектрофотометре СФ-2000. На первом этапе готовили модифицированные растворы путем смешивания исходного водного раствора сульфата меди(II). Были сняты спектры водных растворов меди, а также пероксидных. В ходе эксперимента исходный раствор сульфата меди был разбавлен пероксидом водорода в 4 раза, что привело к пропорциональному снижению концентрации ионов Cu^{2+} .

При анализе спектров поглощения было зафиксировано отчетливое изменение длины волны максимума поглощения (λ_{max} – спектр сместился в длинноволновую (красную) область. Кристаллогидрат сульфата меди существует в растворе в виде аквакомплекса – моногидрата сульфата тетрааквамеди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, где лигандом в комплексном катионе выступают молекулы воды, обеспечивающие характерное голубое окрашивание. Прямое взаимодействие данного аквакомплекса с молекулярным кислородом химически невозможно. Однако введение в систему пероксида водорода кардинально меняет координационную сферу.

Зафиксированный сдвиг максимума поглощения находит строгое теоретическое объяснение в рамках теории кристаллического поля:

1. Энергия связи и полярность: Энергия связи нового лиганда H_2O_2 с центральным ионом меди существенно отличается от энергии связи с молекулами воды. Вода обладает более высокой эффективной полярностью в координационной сфере, что обеспечивает ей более высокую энергию связи с ионом Cu^{2+} и создает более сильное кристаллическое поле (большую энергию расщепления Δ).

2. Квантово-химическая зависимость: Связь между энергией поглощаемого кванта света и параметрами спектра описывается фундаментальными уравнениями Планка и волновой оптики: $E=h\cdot\nu$, $\nu=\frac{c}{\lambda}=E\frac{h\cdot c}{\lambda}$

Пероксид водорода H_2O_2 является лигандом более слабого поля по сравнению с водой, замещение молекул H_2O в аквакомплексе приводит к уменьшению параметра расщепления Δ . Согласно обратно пропорциональной зависимости, падение энергии фотовозбуждения закономерно вызывает общее смещение электронного спектра поглощения в длинноволновую (красную) область, что экспериментально подтверждается увеличением значения λ_{max} при неизменности общей геометрии контура спектра.

Для уточнения характера протекающих процессов были проведены параллельные измерения водородного показателя (рН) исходных и модифицированных систем. Сравнительный анализ показал отсутствие значимых изменений рН между водным раствором сульфата меди и раствором, модифицированным пероксидом водорода. Данный факт экспериментально исключает протекание кислотно-основного взаимодействия. Таким образом, подтверждено, что каталитические и спектральные изменения обусловлены исключительно преобладающими реакциями комплексообразования и замещения лигандов в координационной сфере металла.

Экспериментально зафиксировано, что образующееся в ходе реакции координационное соединение меди является крайне нестабильным интермедиатом. Вероятным промежуточным продуктом в цепи каталитического распада пероксида выступает лабильный комплекс состава $[Cu(H_2O_2)]_4$.

Зарегистрированные спектральные характеристики, качественно отличающиеся от базовых спектров одно- и двухвалентной меди, указывают на протекание глубокого индуцированного окисления центрального атома. Пероксид водорода в данных условиях проявляет двойственную функцию: выступает катализируемым субстратом и одновременно окислителем, переводящим ионы меди в нетипичную высшую степень окисления. Полученное соединение трехвалентной меди обладает малым временем жизни и в краткие сроки возвращается к более стабильному состоянию Cu^{2+} , что сопровождается выделением свободного молекулярного кислорода.

В ходе проведенного исследования полностью подтверждена выдвинутая гипотеза. Методом фотометрии на приборе СФ-2000 по изменению оптических свойств показан факт возможного формирования интермедиатов высшей валентности меди при ее взаимодействии с пероксидом водорода. Обнаруженные закономерности стабилизации и последующего распада пероксидных комплексов расширяют теоретические представления о протекании каталитических процессов с участием сульфата меди.

Список литературы

1. Неизвестное об известном // Химия и жизнь. – 1988. – № 12. – с. 78.
2. Кожина, Л. Ф. Медь и ее соединения: учебно-методическое пособие / Л. Ф. Кожина, Т. А. Акмаева. – Саратов: [б. и.], 2017. – 46 с. – URL: sgu.ru (дата обращения: 07.06.2026).
3. Аль-Ансари, С. В. Стабилизация меди(III) комплексами / С. В. Аль-Ансари, Я. Ф. Аль-Ансари, Т. В. Попова // Вестник Санкт-Петербургского университета. Физика и химия. – 2008. – Сер. 4, вып. 3. – С. 110–115.

ВОДООБОРОТНЫЕ ЦИКЛЫ НА БУМАГОДЕЛАТЕЛЬНОЙ МАШИНЕ

Е. Л. Зайцева, Л. П. Лабутина, Е. Ю. Демьянцева

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург

E-mail: zaikalalala@gmail.com

Аннотация. Целлюлозно-бумажная промышленность является одним из самых водозатратных видов производства. В случае бумагоделательной машины проблема перерасхода водных ресурсов решается циклическим, «безотходным» способом использования. Но повторная эксплуатация той же воды приводит к загрязнению получаемой продукции и производственным сложностям. В данной работе представлены общие понятия о загрязнениях воды на целлюлозно-бумажном производстве, видах загрязнений, а также способах их выявления.

Ключевые слова: бумагоделательная машина, водооборотные циклы, примеси воды

Потребление воды на бумажной фабрике составляет около 365 тысяч литров воды в год, из-за чего возникает вопрос об уменьшении количества используемой свежей воды. Данные о потреблении воды во время производства различных сортов бумаги приведены в таблице 1.

Таблица 1. Удельные нормы водопотребления и водоотведения при производстве некоторых видов бумаги

Бумага	Расход воды, м ³ /т	
	свежей	оборотной
Газетная	55	250
Писчая и типографская	85	265
Мешочная	50	265
Оберточно-упаковочная	45	290
Бумага для гофрирования	70	245

В каждом производственном цикле циркулирующая вода обогащается различными примесями. При производстве бумаги встречается не так много видов загрязнений. Их можно подразделить на две группы: загрязнения органической природы (далее ЗОП) и на загрязнения неорганической природы (далее ЗНОП). Все они появляются уже на самой БДМ в процессе производства бумажных и/или картонных изделий.

ЗОП представляют собой в основном остатки гемицеллюлозы, крахмала и лигнина после размола и роспуска [1]. Во время этих процессов изначальная структура сырья разрушается, отчего лигнин, смолы и так далее попадают в воду. Вред от данного вида состоит в снижении качества продукта: бумага теряет свою белизну, становится менее прочной на разрыв и излом. Если белизну и прочность можно восстановить дальнейшим добавлением различных наполнителей, то проблема с порчей оборудования все равно остается. А именно налипание и закупорка сеточной части БДМ образовавшимися комками смол и других полимерных соединений с клейкой способностью. Но это не единственный вид физического ущерба. Например, повышенная концентрация того же лигнина вызывает сильное вспенивание, что значительно усложняет процесс производства.

Неорганические вещества добавляются в сырье еще на этапе подготовки сырья. Наполнители могут занимать до 30 % общей массы сырья, поэтому они легко попадают в

используемую воду. Так, например, мел, использующийся для писчей и офисной бумаги, оседает на поверхности труб в виде накипи, что приводит к частым поломкам оборудования и соответствующим денежным тратам.

Любой из этих типов загрязнений представляет большую помеху для производства продуктов надлежащего качества. Поэтому на производствах существуют нормативы качества оборотных вод в зависимости от типа производимой продукции [2]. Данные с требованиями к составу используемой воды предоставлены в таблице 2.

Таблица 2. Требования к качеству воды, используемой в производстве различных видов бумаги

Показатель	Газетная бумага	Высокозольная		Средней зольности клееная: писчая, белая, цветная, обложечная, для обоев, светочувствительная	Низкозольная		Картон коробочный, ереплетный, кровельный, бумага оберточная марки Д
		Слабоклееная: типографская № 1 и № 2, для глубокой печати	клееная офсетная		слабоклееная : типографская № 1 и № 2, для глубокой печати	клееная офсетная	
Температура, °С, не более	50	30	25	30	30	30	45
Мелкие взвешенные вещества, мг/л, не более	50	50	50	50	50	50	60
Запах, баллов, не более	2,0	0	0	0	0	0	0
Цветность °ПКШ, не более	50	50	50	50	50	50	н/н
Мутность, мг SiO ₂ /л, не более	50	40	40	40	40	40	100
Жесткость общая, мг-экв/л, не более	6,5...7,5	6,5...7,5	5,0	5,0...7,0	3,0...5,0	6,5...7,5	6,5...7,5
Общие содержание растворенных веществ, мг/л, не более	800	750	750	750	750	750	3000
Солесодержание, мг/л, не более	500	500	500	500	500	500	2000
Содержание катионов, мг/л, не более:							
Fe ²⁺	0,5	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	н/н
Mn ⁴⁺	0,1	0,1	0,1	0,05	0,05	0,05	н/н
Ca ²⁺	95	95	70	66	42-70	95	95
Mg ²⁺	27	27	18	21	11-18	27	27
Содержание анионов, мг/л, не более:							
Cl ⁻	200	200	200	200	200	200	н/н

SiO ²⁻	50	50	100	50	10	10	н/н
ХПК, мг O ₂ /л, не более	300	120	120	120	120	120	1000
Окисляемость перманганатная, мг O ₂ /л, не более	150	80	80	80	80	80	800
БПК ₅ , мг O ₂ /л, не более	30	20	20	20	20	20	70

Для того, чтобы вода соответствовала заданным нормативам, необходимо контролировать ее качество и проводить своевременную очистку. Можно выделить три типа очистки по принципу того, какая это вода и в каком цикле она используется [3]:

1) *Улавливание волокна и очистка избыточной оборотной воды.* В промышленности чаще всего используют дисковые вакуум-фильтры. Избыточная оборотная вода фильтруется через намывной слой из длинноволокнистой массы. На выходе получают «фильтрат» высокой чистоты и густую массу, которая сразу возвращается в композицию бумаги.

Существуют также установки напорной флотации. Чаще используются на средних БДМ, а также при переработке макулатуры. Микропузырьки воздуха поднимают мелкие волокна, клейкие вещества и наполнители (мел, каолин) на поверхность в виде пены. Установки эффективны для удаления мелкодисперсных и гидрофобных частиц, которые дисковый фильтр может упустить.

2) *Очистка технологической воды в коротком цикле БДМ.* Для короткого цикла существуют отдельные методы, ведь он работает непосредственно перед подачей массы на сетку БДМ. Скорости и объемы воды здесь огромные. Например, центробежные очистители (гидроциклоны / вихревые очистители): Батареи из десятков или сотен конических циклонов стоят на каждой БДМ. За счет центробежной силы они непрерывно удаляют тяжелые и легкие примеси из потока бумажной массы.

3) *Химические методы.* Очистить воду на БДМ невозможно без правильной химии, так как мелкое волокно и наполнители имеют отрицательный заряд и отталкиваются друг от друга. Так используют высокомолекулярные полиакриламиды. Их дозируют в бумажную массу перед сеткой. Они «склеивают» мелкие частицы в более крупные хлопья. Благодаря этому волокно удерживается на сетке и формирует полотно, а не уходит с водой под сетку, что снижает общую нагрузку на очистные сооружения.

Для контроля качества воды используют простые методы аналитической химии, в частности:

1. ХПК (Химическое потребление кислорода) [4] – главный метод обнаружения органических примесей. Основан на окислении смеси дихроматом калия (K₂Cr₂O₇) и серной кислотой (H₂SO₄). Подразумевает дальнейшее обратное титрование для обнаружения еще не прореагировавшего вещества.

2. Прямое комплексонометрическое титрование или определение жесткости [5] – определение концентрации ионов кальция и магния, которые вызывают зарастание труб накипью. Путем титрования пробы трилоном Б в присутствии индикатора (например, эриохрома черного Т или мурексида) фиксируют точку эквивалентности с помощью мгновенного изменения.

3. Колориметрический (фотоколориметрический) метод – основан на переводе ионов железа в окрашенные комплексные соединения, интенсивность цвета которых прямо пропорциональна концентрации металла. В аммиачной среде ионы железа образуют комплекс, который окрашивает воду в интенсивный желтый цвет. Если нужно определить только трехвалентное железо, анализ проводят в кислой среде, тогда раствор окрашивается в красно-розовый цвет.

Полученный раствор помещают в фотоколориметр или спектрофотометр. Прибор просвечивает кювету и по оптической плотности мгновенно выдает концентрацию железа в мг/л.

Для достижения стабильной работы БДМ при полном замыкании цикла теоретически обоснована необходимость внедрения глубокого третичного контура очистки – локальных очистных сооружений (ЛОС), совмещающих физико-химическую коагуляцию/флотацию (вывод лигнина и железа), ультрафильтрацию (удаление крахмала и микросмол) и обратный осмос (обессоливание).

Таким образом, стопроцентное замыкание водного цикла БДМ без интеграции многоступенчатых систем локальной очистки технологической воды ведет к деградации химрежима и разрушению механических узлов машины. Это обосновывает переход к практической части работы, направленной на расчет и проектирование конкретной технологической схемы ЛОС для очистки избытка оборотной воды.

Список литературы

1. Кейзер, П. М. Технология бумаги и картона: учеб. пособие / П. М. Кейзер, Е. И. Симонова. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2023. – 92 с.
2. Смирнов М. Н. Вода в производстве бумаги и картона (очистка воды и возможности повторного использования), ФГБОУ ВО «С.-Петербург. гос. ун-т промышленных технологий и дизайна»; под ред. проф. А. Н. Иванова. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2022. – 24 с.
3. Зорин И. Ф., Григорьева Н. К., Никитин Я. В. Создание технологических схем с оптимальным водооборотом // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 1998. – № 9-10. – С. 44-46.
4. ПНД Ф 14.1:2:3.100-97. Количественный химический анализ вод. Методика измерений химического потребления кислорода в пробах природных и сточных вод титриметрическим методом: утвержден ФГБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» 01.09.2016: введен в действие с 01.12.2016. – Изд. 2016 г. – Москва, 2016. – 21 с.
5. ГОСТ 31954-2012. Вода питьевая. Методы определения жесткости: межгосударственный стандарт: введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 декабря 2012 г. № 1899-ст с 1 января 2014 г. – Москва: Стандартинформ, 2018. – 21 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА ОБОРОТНОЙ ВОДЫ НА БУМАГОДЕЛАТЕЛЬНОЙ МАШИНЕ АО «СЫКТЫВКАРСКИЙ ЛПК»

Л. П. Лабутина, Е. Л. Зайцева, Е. Ю. Демьянцева

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург

E-mail: ladalabutina672@gmail.com

Аннотация. Целлюлозно-бумажная промышленность является одним из самых водозатратных видов промышленности. Для поддержания качества продукции на бумагоделательной машине необходимо, чтобы технологическая вода соответствовала нормам качества очистки воды. Согласно исследованиям, в изученных образцах воды с бумагоделательной машины АО «Сыктывкарский ЛПК» установлены повышенные показатели содержания взвешенных веществ и органических веществ. Для устранения загрязнений рекомендуется использовать современные комплексные методики очистки воды.

Ключевые слова: *бумагоделательная машина, технологическая вода, анализ воды*

Потребление воды на целлюлозно-бумажных предприятиях составляет около 365 тысяч литров воды в год, из-за чего возникает вопрос об уменьшении количества используемой воды. В случае БДМ эта проблема решается циклическим, «безотходным» способом использования. Но из-за повторной эксплуатации той же воды без надлежащей очистки качество продукции может значительно упасть. Целью этой работы является изучение образцов воды с бумагоделательной машины [1, 2].

Сыктывкарский ЛПК является одним из крупнейших целлюлозно-бумажных комбинатов России. Предприятие ежегодно производит около миллиона тонн продукции, включая офисную, офсетную, газетную бумагу, а также тарный картон и товарную целлюлозу. В связи с большим количеством выпускаемых бумаги и картона, необходимо следить за их качеством. Обычно водооборот на ЦБП является замкнутым, то есть вместо поступления новой свежей воды по предприятию циркулирует старая воды, с каждым новым оборотом все больше загрязняя ее состав. Анализ проб оборотной воды с бумагоделательной машины № 11 позволит определить, нуждается ли Сыктывкарский ЛПК в обновлении своего оборудования и модернизации методов очистки технологической воды.

Для анализа были взяты пробы оборотной воды до и после фильтрации. Результаты исследования по таким показателям, как взвешенные вещества, рН, электропроводность, солесодержание, ХПК, содержание ионов железа и кремния, жесткость и щелочность воды, представлены в таблице 1.

Исходя из данных таблицы 1, становится очевидно, что в отобранных образцах повышено содержание взвешенных и органических веществ (ХПК). Показатели рН, электропроводности, солесодержания, содержания ионов железа и кремния, а также жесткости и щелочности воды находятся в норме. Исследования проводились в соответствии с общепринятыми методиками отбора и анализа воды [3-6].

Таблица 1. Результаты исследования

Параметры для анализа	Оборотная вода до фильтрации	Оборотная вода после фильтрации
Взвешенные вещества, мг/дм ³	1082±324	688±206
рН	8,2±0,02	7,8±0,02
Электропроводность, мкСм/см	525±20	451±20
Солесодержание, мг NaCl/дм ³	253±4	216±4
ХПК (перманганатное число), мг O ₂ /дм ³	401±60	401±60
Содержание ионов железа, мг/дм ³	0,25±0,06	0,20±0,05
Содержание ионов кремния, мг/дм ³	3,00±0,15	3,00±0,15
Жесткость воды, ммоль/л	3,3±0,5	3,3±0,5
Щелочность воды, ммоль/дм ³	0,70±0,08	2,6±0,3

Загрязнение образцов воды взвешенными и органическими веществами может привести к снижению качества продукции и образованию отложений на оборудовании предприятия. Во избежание этого рекомендуется подвергать оборотную воду дополнительной фильтрации перед запуском в оборот: внедрить многоступенчатую систему очистки, повысить уровень удержания волокна в бумажном полотне, применять коагуляцию для избавления от твердых частиц, ферментная обработка.

Список литературы

1. Никитин Я. В., Поляков С. И. Использование воды на целлюлозно-бумажных предприятиях. – М.: Лесная промышленность, 1985. – 208 с.
2. Заморуев Б. М. Использование воды в целлюлозно-бумажном производстве. – М.: Лесная промышленность, 1969. – 216 с.
3. РД 52.24.468-2019. Массовая концентрация взвешенных веществ и сухого остатка в водах. Методика измерений гравиметрическим методом: утвержден Руководителем Росгидромета 30.12.2019: введен в действие с 01.11.2020. – Москва: Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2020. – 32 с.
4. ПНД Ф 14.1:2:3.100-97. Количественный химический анализ вод. Методика измерений химического потребления кислорода в пробах природных и сточных вод титриметрическим методом: утвержден ФГБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» 01.09.2016: введен в действие с 01.12.2016. – Изд. 2016 г. – Москва, 2016. – 21 с.
5. ПНД Ф 14.1:2:4.50-96. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой: утвержден ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» 23.03.2011. – Изд. 2011 г. – Москва: ФБУ «ФЦАО», 2011. – 22 с.
6. ГОСТ 31954-2012. Вода питьевая. Методы определения жесткости: межгосударственный стандарт: введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 декабря 2012 г. № 1899-ст с 1 января 2014 г. – Москва: Стандартинформ, 2018. – 21 с.

СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А. И. Соколова, Р. А. Смит

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург

E-mail: sokolovaanastasia248@gmail.com

Аннотация. Проблема удаления целлюлозного волокна из оборотных и сточных вод целлюлозно-бумажного производства сохраняет высокую актуальность, так как необходимо снизить содержание взвешенных веществ и вернуть вторичное сырье в технологический цикл. В работе представлен седиментационный анализ суспензий лиственной и хвойной целлюлозы $((C_6H_{10}O_5)_n)$ весовым методом. Метод заключается в определении скорости осаждения твердых частиц в суспензии с определением массы осадка в различные моменты времени. В ходе работы получены данные о распределении частиц по размерам суспензий целлюлозы, скорости осаждения и среднем размере частиц. Полученная информация формирует представление о расчетах оптимальной дозы флокулянтов и проектирования узлов гравитационного разделения в системах локальной очистки оборотной воды.

Ключевые слова: *седиментационный анализ, целлюлозно-бумажное производство, скорость осаждения, средний размер частиц, целлюлозное волокно, флокуляция, взвешенные вещества*

Целлюлозно-бумажная промышленность (ЦБП) относится к категории наиболее водоемких отраслей, что выдвигает на первый план задачи рационального водопользования. Особенностью оборотных и сточных вод бумагоделательных машин является присутствие в них мелкодисперсных целлюлозных волокон. Даже незначительное превышение концентрации волокна может привести к ухудшению ключевого показателя – содержания взвешенных веществ. Повышенная мутность воды снижает качество готовой продукции и увеличивает нагрузку на очистные сооружения.

Поэтому удаление целлюлозного волокна из оборотной воды является актуальной производственной задачей. Существуют различные методы очистки, особое место занимает флокуляция, заключающаяся в том, что флокулянты (длинноцепочные полимеры) адсорбируются на поверхности частиц и создают физические «мостики» между ними, собирая их в огромные агрегаты. Эффективность процесса зависит от физико-химических свойств дисперсной фазы, среди которых гранулометрический состав и полидисперсность играют определяющую роль.

Целью работы является определение гранулометрического состава суспензий целлюлозы различных концентраций методом седиментационного анализа.

Задачи работы:

1. Провести седиментационный анализ суспензий целлюлозы разных концентраций.
2. Построить кривые седиментации.
3. Узнать распределение частиц по размерам.

Согласно закону Стокса, скорость осаждения зависит от размера частиц, их плотности и вязкости дисперсионной среды. Следовательно, более крупные частицы оседают быстрее, а более мелкие – медленнее. Можно построить седиментационную кривую по зависимости массы осадка от времени осаждения и определить распределение частиц по размерам.

Результаты седиментационного анализа суспензий 0,2 % лиственной и хвойной целлюлозы с расчетом средней скорости и среднего радиуса. Именно на эту концентрацию был сделан основной упор, так как она дает наиболее стабильные и воспроизводимые результаты, обозначенные в таблице 1.

Таблица 1. Расчеты для суспензий лиственной и хвойной целлюлозы (0,2 %)

№	Время		Масса фракции		Относительное содержание фракции, %		Средняя скорость, м/с		Средний г, см		Δг, см	
	мин		кг·10 ⁻⁶									
	листв	хв	листв	хв	листв	хв	листв	хв	листв	хв	листв	хв
1	0,25		70	90	35	45	0,106		0,072		0,021	
2	0,5		84	120	42	60	0,075		0,051		0,01	
3	0,75		108	127	54	63,5	0,061		0,041		0,005	
4	1		112	136	56	68	0,053		0,036		0,003	
5	1,15		114	138	57	69	0,049		0,033		0,002	
6	1,3		124	144	62	72	0,046		0,031		0,002	
7	1,5		126	152	63	76	0,043		0,029		0,001	
8	1,7		127	160	63,5	80	0,041		0,028		—	

По полученным данным строятся седиментационные кривые (на рис. 1 – зависимость массы осадка от времени осаждения). Касательные, проведенные к полученной кривой для конкретных промежутков времени, отражают относительные количества выпавшего на чашечку весов осадка [1]. При одной и той же концентрации для хвойной и лиственной целлюлозы общий характер кривой похож, но есть отличия в скорости выхода на плато и в массе осадения. Это связано с разницей в размерах, гибкости и способностью впитывать воду.

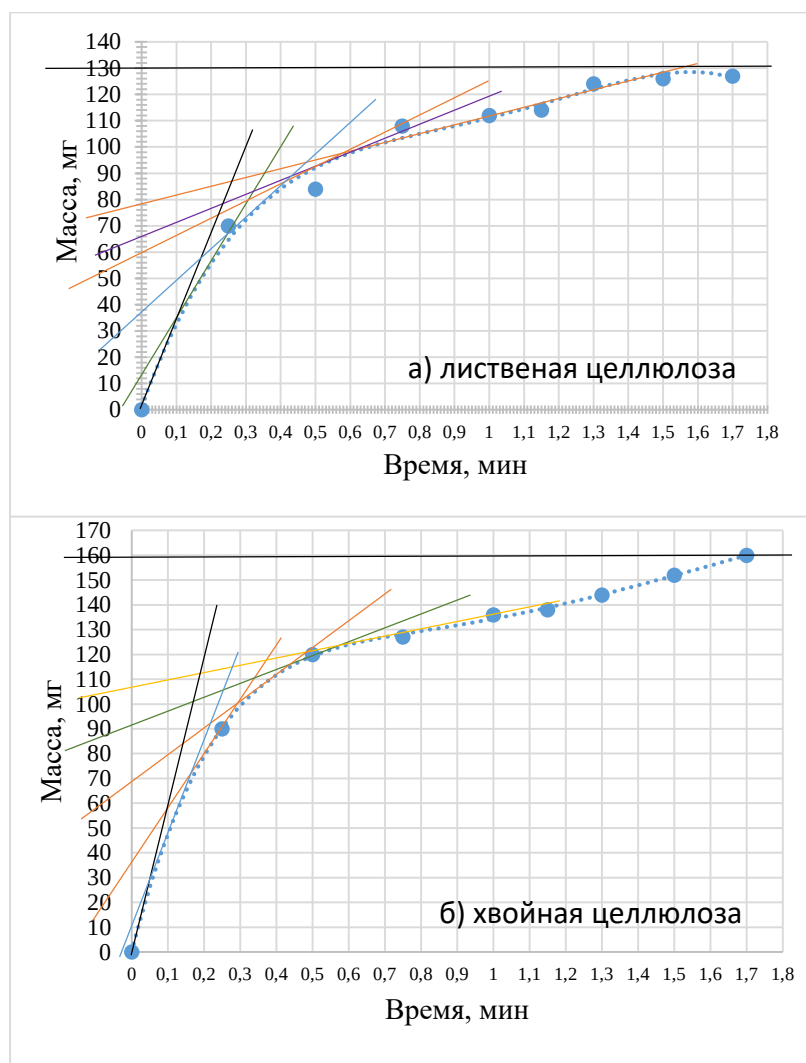


Рисунок 1. Седиментационные кривые:
а) лиственная целлюлоза; б) хвойная целлюлоза

Величину эквивалентного радиуса находят из дифференциальной кривой (рис. 2). Для хвойной целлюлозы характерен сдвиг в область более крупных частиц, что можно объяснить структурой волокна. У концентраций 0,1 % и 0,15 % заметны «гуляющие» участки. Вероятно, это связано с тем, что при более низких концентрациях суспензии волокно легче гидратируется.

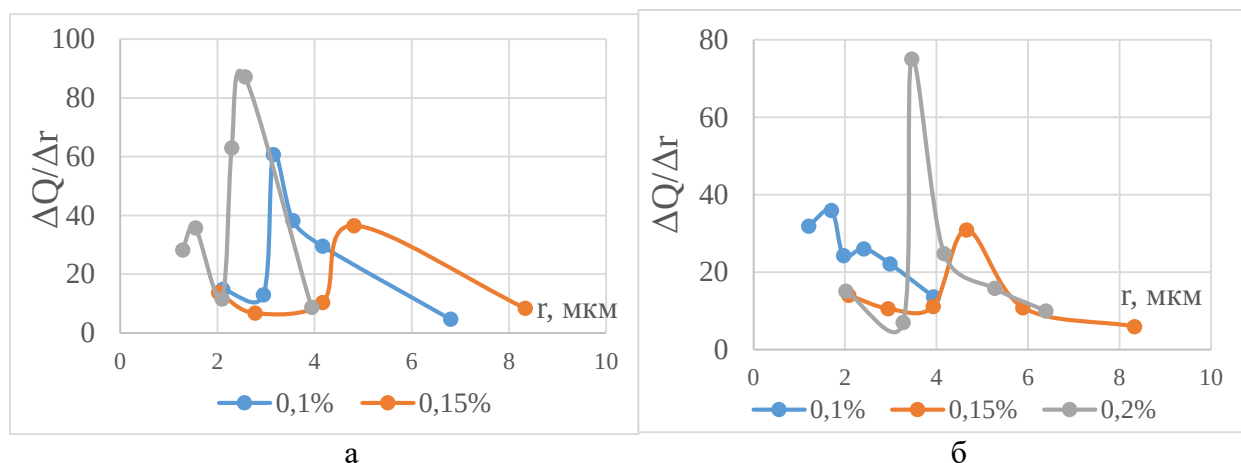


Рисунок 2. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам:
а) лиственная целлюлоза; б) хвойная целлюлоза

Проведенный седиментационный анализ суспензий целлюлоз разных концентраций позволил определить, что все суспензии целлюлоз имеют практически одинаковое время выхода седиментационной кривой на плато, на всех дифференциальных кривых наблюдается бимодальное распределение частиц по размерам и в более концентрированных суспензиях модальный размер хвойных и лиственных целлюлоз составляет 3,5 мкм и 2,6 мкм соответственно. Полученные данные могут быть использованы для расчетов эффективных доз флокулянтов при удалении целлюлозного волокна из оборотных вод в целлюлозно-бумажной промышленности.

Список литературы

1. Сваровская Н. А., Колесников И. М., Винокуров В. А. Методологические указания к лабораторному практикуму по курсу «Физическая и коллоидная химия». – Москва, 2014. – 48 с.

МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А. С. Ефименко, К. В. Ширяева, М. С. Мельничук, Е. Ю. Демьянцева
Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург
E-mail: anya.yefimenko.07@mail.ru

Аннотация. В работе рассматриваются современные методы повышения степени чистоты целлюлозы, используемой в производстве высококачественной бумаги, химических волокон, эфиров целлюлозы и медицинских материалов. Основное внимание уделено трем группам способов: физическим (сортировка, промывка, фракционирование), химическим (кислотная и щелочная обработка, отбеливание с использованием озона, пероксида водорода, диоксида хлора) и биотехническим (ферментативная обработка ксиланазами и целлюлазами). Описаны механизмы удаления лигнина, гемицеллюлоз, смол и минеральных примесей. Показано, что комбинирование методов позволяет достичь содержания α -целлюлозы до 98–99,5 % при минимальном повреждении волокна. Результаты могут быть полезны для оптимизации технологических схем целлюлозно-бумажного производства и получения химически чистой целлюлозы специального назначения.

Ключевые слова: целлюлоза, степень чистоты, α -целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы, отбеливание, ферментативная обработка, сортировка, кислотная обработка, щелочная обработка, озон, пероксид водорода, диоксид хлора

Целлюлоза является основным сырьем для производства бумаги, картона, химических волокон, эфиров целлюлозы, а также для фармацевтической и пищевой промышленности [1].

Современные технологии предъявляют все более высокие требования к чистоте целлюлозы:

- Снижение содержания примесей (лигнин, гемицеллюлозы, зольные элементы, экстрактивные вещества) напрямую влияет на механическую прочность, белизну, стабильность и реакционную способность материала [2].

- Высокочистая целлюлоза востребована в производстве вискозных волокон, целлюлозных пленок, наноцеллюлозы, биоккомпозитов и в целлюлозной химии (карбоксиметилцеллюлоза, микрокристаллическая целлюлоза) [2, 3].

- Повышение экологических требований и необходимость уменьшения расхода реагентов и энергии стимулируют поиск эффективных и «зеленых» методов очистки [4, 5].

Таким образом, разработка и оптимизация методов повышения степени чистоты целлюлозы – актуальная научная и технологическая задача, имеющая большое практическое значение.

Целлюлоза, выделенная из растительного сырья (древесины, соломы, хлопка), всегда содержит примеси: лигнин, гемицеллюлозы, смолы, минеральные вещества и экстрактивные соединения [1]. Для получения высококачественных материалов (например, для кордного волокна, химических эфиров целлюлозы или бездымного пороха) требуется глубокая очистка. Рассмотрим основные методы повышения степени чистоты этого полимера.

1. Химические методы (основной этап варки).

Современные технологии начинаются с селективной варки, где закладывается основа чистоты, в частности предгидролиз: перед варкой сырье обрабатывают паром или слабой кислотой (H_2SO_4 , SO_2). Это гидролизует гемицеллюлозы, которые затем легко удаляются. Конечный продукт (предгидролизная сульфитная или сульфатная целлюлоза) имеет высокую степень полимеризации [1, 4].

2. Многоступенчатая делигнификация (варка + кислород).

Вместо одностадийного процесса все чаще используют две-три стадии:

Кислородно-щелочная обработка: после варки целлюлозу (щелочную) выдерживают под давлением кислорода при 90–110 °С. Лигнин окисляется и переходит в раствор. Степень чистоты возрастает на 3–5 % (снижение числа Каппа) без разрушения волокна [6].

3. Хлорсодержащая и бесхлорная отбелка (финишная очистка).

Это наиболее агрессивные методы удаления остаточного окрашенного лигнина.

Классическая схема (С–Е–Н): хлор, затем щелочная экстракция (растворение хлорлигнина), далее гипохлорит. Дает высокую белизну (до 90–92 % ISO), но токсична [4].

ECF (бесхлорная с использованием диоксида хлора): замена элементарного хлора на ClO_2 значительно повышает чистоту, так как диоксид хлора не разрушает целлюлозу, а избирательно окисляет лигнин до растворимых кислот. Остаточное содержание лигнина – менее 0,2 % [2, 3].

TCF (полностью бесхлорная): озон (O_3), кислород (O_2) и пероксид водорода (H_2O_2). Озон особенно эффективен – он разрывает ароматические кольца лигнина. После такой обработки получают «чистую целлюлозу» с содержанием альфа-целлюлозы выше 95 %, но снижается выход [2, 6].

4. Экстракционная очистка (для спецмарок).

Для получения целлюлозы химических марок (вискозной, кордной) применяют холодную и горячую щелочную экстракцию:

Мерсеризация. Обработка 10–18 % раствором NaOH при 20–30 °С. Гемицеллюлозы набухают и вымываются, а низкомолекулярная (гамма) фракция целлюлозы переходит в раствор. Повышается содержание альфа-целлюлозы (не растворимой в щелочи) до 96–98 % [5].

Делигнификация органическими растворителями (процесс «Органосолв»). Использование спиртов (этанол, бутанол) или уксусной кислоты при высокой температуре. Лигнин растворяется селективно, а целлюлоза остается почти без механических повреждений [7].

5. Ферментативные методы (биоочистка) – экологичный способ удаления специфических примесей.

Ксиланазы гидролизуют гемицеллюлозы без атаки на целлюлозу. Применяются на стадии отбелки, снижая расход химических реагентов на 30–40 % [5].

Лигнинпероксидазы и лакказы окисляют лигнин, делая его более растворимым. Однако пока что метод используется как вспомогательный из-за низкой скорости реакции [4].

6. Физические методы (фильтрация и промывка).

При многоступенчатой противотоковой промывке на фильтр-прессах и вакуум-фильтрах удаляются растворенные примеси. Ключевой параметр – разбавление, а эффективность описывается «кривой вытеснения» [1].

Классификация волокна: процеживание через сита с разным размером ячейки позволяет отделить кострику (осколки сосудов) и мелкие фрагменты, содержащие золу и кремнезем (особенно актуально для рисовой шелухи и соломы) [1, 3].

Совокупность этих методов позволяет достичь для различных видов целлюлоз:

- техническая: α -целлюлоза 92–94 %, лигнин <0,5 % [4].
- вискозная: α -целлюлоза 95–97 %, гемицеллюлозы <3 % [2].
- кордная: α -целлюлоза >99 %, золы <0,05 %, железо <1 ppm [2, 3].

Таким образом, повышение степени чистоты целлюлозы – это комплексный процесс, сочетающий агрессивную химическую делигнификацию, аккуратную экстракцию гемицеллюлоз щелочью и современные «зеленые» методы (кислород, озон, ферменты). Выбор конкретной схемы диктуется целевым назначением продукта и экономической целесообразностью [1, 4, 7].

Список литературы

1. Непенин, Ю. Н. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / Ю. Н. Непенин. – 2-е изд., перераб. и доп. – Санкт-Петербург: Политехника, 2015. – Т. 1: Производство целлюлозы. – 423 с.
2. Федоров, Г. И. Технология вискозных волокон и получение высокочистой целлюлозы / Г. И. Федоров. – Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет, 2017. – 198 с. – ISBN 978-5-9616-0321-7
3. ГОСТ 6840-78. Целлюлоза. Методы определения содержания альфа-целлюлозы. – Введ. 1980-01-01. – Москва: Стандартинформ, 2019. – 8 с.
4. Баранов, А. Б. Современные методы отбелки целлюлозы / А. Б. Баранов, Д. А. Дулькин, Е. В. Ипатова. – Москва: Лесная промышленность, 2018. – 287 с. – ISBN 978-5-94212-034-8
5. Кожевников, А. Ю. Применение ферментов ксиланазы для повышения чистоты целлюлозы / А. Ю. Кожевников, А. Д. Сергеев // Биотехнология. – 2019. – Т. 35, № 2. – С. 78–85. – DOI: 10.21519/0235-2526-2019-35-2-78-85
6. Смирнов, В. А. Кислородно-щелочная делигнификация и ECF-отбелка целлюлозы / В. А. Смирнов, В. М. Кузнецов // Химия растительного сырья. – 2020. – № 3. – С. 45–56. – DOI: 10.14258/jcrpm.2020037452
7. Огородников, С. К. Органосолв-процессы в делигнификации растительного сырья / С. К. Огородников, А. В. Логинов // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2021. – № 4. – С. 112–120. – DOI: 10.37482/0536-1036-2021-4-112-120

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ЩЕЛОЧИ НА СТЕПЕНЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

К. В. Ширяева, А. С. Ефименко, М. С. Мельничук, Р. А. Смит, Е. Ю. Демьянцева
Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург
E-mail: sh.kseniya50@gmail.com

Аннотация. Работа посвящена влиянию температуры и концентрации щелочи на степень полимеризации целлюлозы. Целлюлоза, будучи основным компонентом растительных волокон, играет ключевую роль в производстве бумаги, текстиля и биоматериалов. Работа проводилась в лабораторных условиях с использованием вискозиметрического метода для определения степени полимеризации. Этот подход позволяет точно оценить влияние различных параметров на структуру целлюлозы, что имеет важное значение для оптимизации технологических процессов в целлюлозно-бумажной и химической промышленности. Результаты исследования показывают, что изменение температуры и концентрации щелочи существенно влияет на полимеризацию целлюлозы, что открывает новые горизонты для разработки более эффективных методов обработки растительного сырья.

Ключевые слова: целлюлоза, степень полимеризации, щелочная обработка, кадоксен, вискозиметрия, деструкция.

Качество производимых бумаг специального назначения напрямую зависит от чистоты исходной целлюлозы, в первую очередь от содержания α -целлюлозы, а также от содержания гемицеллюлоз и минеральных веществ [1]. Классический метод облагораживания целлюлозы (горячая щелочная экстракция при температурах 95–110 °С) недостаточно эффективен для удаления гемицеллюлоз и не позволяет достичь высокой чистоты без деструкции целлюлозных цепей [2]. Более перспективным является низкотемпературный подход, основанный на избирательном набухании волокон в разбавленных растворах щелочи. В настоящей работе исследована водно-щелочная обработка сульфатной лиственной целлюлозы.

Степень полимеризации целлюлозы во многом определяет качество бумаги специального назначения, однако в процессе щелочной обработки неизбежно протекает деструкция макромолекул [3, 4]. Глубина этого процесса зависит от температуры, концентрации щелочи и продолжительности обработки, совместное влияние которых на сульфатную лиственную целлюлозу, прошедшую предгидролиз, изучено недостаточно. Установление указанных зависимостей необходимо для обоснованного выбора технологических режимов, обеспечивающих сохранение требуемой молекулярной массы конечного продукта [3, 4].

Объектом исследования служили образцы сульфатной лиственной целлюлозы производства г. Сыктывкар, полученной из смеси древесины березы и осины в соотношении 50/50. Данный вид целлюлозы характеризуется низким содержанием остаточного лигнина и предназначен для выработки бумаги специального назначения с нулевым содержанием гемицеллюлоз и минеральных веществ (в частности, электроизоляционных видов бумаг) [3].

Перед проведением основной части эксперимента все образцы прошли стадию предгидролиза – предварительного замачивания в воде в течение 45 минут при температуре 20 °С. Целью данной операции являлось удаление минеральных и водорастворимых веществ, а также гидратация и набухание волокна, способствующие повышению его реакционной способности в последующих обработках [5]. Данный этап был выполнен до начала настоящего исследования, и все изучаемые образцы имели идентичную предысторию пробоподготовки. Исходный образец целлюлозы после предгидролиза, но до щелочной

обработки, характеризовался следующими показателями: степень полимеризации (СП) = 1100, содержание α -целлюлозы = 82,3 %.

Экспериментальная часть работы заключалась в установлении количественных зависимостей между условиями последующей щелочной обработки и конечной степенью полимеризации целлюлозы.

В качестве основного химического реагента использовали водный раствор гидроксида натрия (NaOH). Были приготовлены растворы пяти концентраций: 5, 7, 10 масс. %.

В качестве растворителя для вискозиметрического определения СП применяли кадоксен (триэтилендиамин-кадмиевый комплекс) в виде готового раствора. Кадоксен является специфическим растворителем целлюлозы, обеспечивающим ее молекулярное растворение без существенной деструкции макроцепи при соблюдении стандартных условий анализа [6].

Степень полимеризации целлюлозы определяли вискозиметрическим методом. В качестве растворителя использовали готовый раствор кадоксена [7, 8].

Процедура приготовления раствора целлюлозы была следующей. На аналитических весах с точностью до четвертого знака брали навеску воздушно-сухой целлюлозы массой $0,0040 \pm 0,0004$ г. Навеску количественно переносили в стеклянный стакан, после чего в него дозировали 20 мл готового раствора кадоксена.

Для ускорения процесса растворения и предотвращения термоокислительной деструкции применяли криогенный прием. Стаканы с целлюлозой и кадоксеном помещали в морозильную камеру и выдерживали при отрицательной температуре в течение 10 минут. Выдержка при низкой температуре способствует ослаблению межмолекулярных водородных связей в целлюлозе за счет эффектов криогенного набухания, что существенно интенсифицирует последующее растворение полимера без приложения механических усилий [8].

По истечении 10 минут образцы извлекали из морозильной камеры и тщательно перемешивались до получения визуально гомогенного раствора. Далее емкости оставались при комнатной температуре до тех пор, пока раствор не достигал температурного равновесия с окружающей средой.

Измерение времени истечения растворов проводили в капиллярном стеклянном вискозиметре.

Приготовленный раствор целлюлозы заданного объема вносили в загрузочное колено вискозиметра. После с помощью резиновой груши раствор поднимался в измерительное колено выше верхней метки, после чего фиксировали время свободного истечения мениска жидкости от верхней до нижней метки. Для каждого образца проводили не менее трех последовательных измерений, расхождение между параллельными отсчетами не превышало 0,2–0,3 с. В случае большего разброса проводили дополнительные измерения [9].

Аналогичным образом определяли время истечения чистого растворителя (кадоксена) – τ_0 .

На основании полученных данных времени истечения рассчитывались следующие величины:

- Удельная вязкость $\eta = \frac{\tau}{\tau_0} - 1$,

- Приведенная вязкость $[\eta] = \frac{\eta}{C}$,

где τ – время раствора целлюлозы; τ_0 – время кадоксена; C – концентрация целлюлозы в растворе.

Полученное значение характеристической вязкости подставляли в уравнение:

$$\lg \text{СП} = \frac{\lg [\eta]_{0,7}}{0,9}$$

Первичные данные вискозиметрии заносили в лабораторный журнал. Анализ полученных результатов проводили на сопоставлении значений СП образцов, прошедших щелочную обработку в различных условиях, между собой, а также с исходным значением СП = 1100, определенным для образца после стадии предгидролиза. Содержание α -целлюлозы в исходном образце составляло 82,3 %, что дополнительно характеризует чистоту и структурную упорядоченность материала до химического воздействия щелочью.

Оценивалось влияние концентрации щелочи (5–10 %), температуры обработки (20–40 °С) на глубину деструкции целлюлозной макроцепи. Количественной мерой деструкции служило изменение СП относительно исходного уровня.

При интерпретации результатов учитывали следующие теоретические предпосылки. Предшествующий щелочной обработке водный предгидролиз при 20 °С в течение 45 минут, не затрагивая гликозидные связи, обеспечил удаление минеральных и водорастворимых примесей, а также гидратацию и набухание волокна, тем самым способствуя более равномерному распределению щелочного реагента на последующей стадии [5]. В ходе же щелочной обработки увеличение концентрации NaOH способствует усилению набухания и нарушению надмолекулярной структуры целлюлозы, что может приводить как к повышению доступности гликозидных связей для гидролитической атаки, так и к протеканию собственно щелочной деструкции с концевых звеньев [4]. Повышение температуры интенсифицирует кинетику всех химических реакций, включая реакции деполимеризации. Увеличение времени выдержки, в свою очередь, определяет глубину протекания этих процессов [4]. Совокупный анализ полученных экспериментальных данных позволяет установить, какой из трех факторов в исследованных диапазонах оказывает доминирующее воздействие на снижение степени полимеризации целлюлозы в условиях щелочной обработки.

Полученные в ходе эксперимента значения СП и α -целлюлозы для каждого сочетания «концентрация NaOH – температура – время» сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Зависимость концентрации от температуры обработки

Т, °С	Концентрация щелочи (с предгидролизом)					
	5%		7%		10%	
	α -целлюлоза	СП	α -целлюлоза	СП	α -целлюлоза	СП
20	93,9	1250	95,4	1350	97,2	1300
30	94,9	1350	97,8	1450	99,1	1400
40	93,9	1250	95,6	1300	98,6	1300

Температура и концентрация щелочи оказывают значительное влияние на степень полимеризации целлюлозы. Проведенная щелочная обработка целлюлозы в исследованных диапазонах температуры (20–40 °С) и концентрации NaOH (5–10 %) не привела к деструкции полимерных цепей, а, напротив, сопровождалась увеличением степени полимеризации во всех образцах. Максимальное значение СП (1450) достигнуто при 30 °С и 7 % щелочи, минимальное среди обработанных образцов (1250) – при 20 °С и 5 % щелочи, а также при 40 °С и 5 % щелочи. Повышение концентрации щелочи с 5 % до 7 % при всех температурах способствовало росту СП, тогда как дальнейшее увеличение концентрации до 10 % приводило к некоторому снижению СП по сравнению с 7 %, но все равно оставляло его выше исходного уровня. Температура 30 °С являлась наиболее благоприятной для достижения максимальных значений СП. Содержание α -целлюлозы при этом также возрастало, достигая 99,1 % при 30 °С и 10 % щелочи. Таким образом, щелочная обработка в указанных условиях позволяет не только повысить чистоту целлюлозы, но и увеличить степень полимеризации, что может быть связано с удалением низкомолекулярной фракции и дефектных участков макроцепей. Данный результат согласуется с известным положением о том, что обработка целлюлозы растворами щелочи умеренной концентрации

сопровождается экстракцией гемицеллюлоз и низкомолекулярных фракций, что способствует повышению средней степени полимеризации и содержания α -целлюлозы в образце [9].

Список литературы

1. Ацетилцеллюлоза // Большая советская энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1970. – Т. 2. – С. 458–459.
2. Klemm D., Heublein B., Fink H.P., Bohn A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material // *Angewandte Chemie International Edition*. 2005. Vol. 44. No. 22. P. 3358–3393.
3. Фляте, Д. М. Свойства бумаги / Д. М. Фляте. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Лесная промышленность, 1986. – 680 с.
4. Клёнов, А. В. Влияние условий щелочной обработки на молекулярную структуру сульфатной целлюлозы / А. В. Клёнов, В. А. Дёмин // *Химия растительного сырья*. – 2008. – № 3. – С. 41–45.
5. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. – 2-е изд., испр. – СПб.: Лань, 2021. – 624 с.
6. Brown, W. The use of cadoxen as a solvent for cellulose / W. Brown, R. Wikström // *European Polymer Journal*. – 1965. – Vol. 1, № 1. – P. 1–10.
7. ГОСТ 25438-82. Целлюлоза для химической переработки. Методы определения характеристической вязкости. – М.: Изд-во стандартов, 1982. – 22 с.
8. Donetzhuber, A. On the determination of the molecular weight of cellulose dissolved in cadoxen / A. Donetzhuber // *Svensk Papperstidning*. – 1960. – Vol. 63, № 18. – P. 597–600.
9. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособие / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА РАСТВОРОВ ПОСЛЕ ПОЛУЧЕНИЯ МКЦ

У. Е. Сальникова, М. М. Ромашева, Р. А. Смит, Е. Ю. Демьянцева
Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург
E-mail: uliana13saln13@mail.ru

Аннотация. В работе представлены результаты применения динамического метода сорбции для очистки технологических растворов, образующихся при получении микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) из растительного сырья. Исследованы два типа растворов: кислый гидролизат после варки с серной кислотой (очистка на катионите КУ-2-8) и органический раствор после варки с надуксусной кислотой (очистка активированным углем). Показана эффективность выбранных сорбентов в динамическом режиме для удаления ионов металлов, избытка кислоты и окрашенных примесей.

Ключевые слова: микрокристаллическая целлюлоза, МКЦ, динамическая сорбция, ионообменная смола КУ-2-8, активный уголь, очистка гидролизатов

Микрокристаллическая целлюлоза является ценным продуктом, используемым в фармацевтике, пищевой и химической промышленности. Ключевые стадии ее получения включают кислотный гидролиз целлюлозосодержащего сырья. Побочные продукты варки (нерастворимые примеси, окрашенные вещества, соли металлов, остаточные кислоты) требуют удаления для обеспечения высокого качества конечного продукта.

Одним из основных способов получения МКЦ является кислотный гидролиз целлюлозосодержащего сырья с последующей обработкой полученного продукта. В результате процесса варки образуются жидкие гидролизаты, содержащие помимо остаточной кислоты различные примеси: катионы металлов, перешедшие из сырья и оборудования, а также органические соединения, в том числе окрашенные продукты деструкции лигнина и углеводов. Утилизация или возврат этих растворов в производство требует их дополнительной обработки.

Цель работы: исследовать процесс динамической сорбционной обработки гидролизатов, полученных после варки целлюлозы при производстве микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), с использованием длинной воронки в качестве сорбционной колонки, и оценить изменение концентрации кислоты в элюате для двух систем: гидролизат серной и соляной кислоты-катионит КУ-2-8 и надуксусный гидролизат – активный уголь, далее по полученным данным выбрать метод очистки.

Задачи исследования:

1. Собрать лабораторную установку с использованием делительной воронки для проведения динамической сорбции в проточном режиме.
2. Провести сорбционную обработку гидролизата после варки целлюлозы с серной кислотой, используя в качестве сорбента катионит КУ-2-8 (H^+ -форма).
3. Провести сорбционную обработку гидролизата после варки целлюлозы с надуксусной кислотой, используя в качестве сорбента активный уголь.
4. В ходе эксперимента отбирать фракции элюата и определять концентрацию кислоты в каждой фракции методом титрования (титрант-NaOH).
5. Построить графики зависимости концентрации кислоты в элюате от объема пропущенного раствора для обеих систем.
6. Проанализировать полученные графики и объяснить характер изменения концентрации кислоты.
7. Рассчитать динамическую сорбционную емкость сорбентов по формуле [1]:

$$E_d = \frac{V_p \times C_p}{V_{\text{сорбента}}},$$

где V_p – объем раствора, моль/л;

C_p – концентрация раствора, моль/л;

$V_{\text{сорбента}}$ – объем сорбента, г.

8. Сравнить поведение сорбентов в динамическом режиме и сделать вывод о применимости каждого из них для обработки соответствующих гидролизатов, а также предложить оптимальные способы переработки.

Наиболее эффективным методом является динамическая сорбция, которая позволяет проводить процесс непрерывно в колонном режиме, контролируя состав выходящего раствора. В данной работе в качестве сорбционной колонки использовалась длинная лабораторная воронка. Для обработки гидролизата после варки с серной и соляной кислотой применяли катионит КУ-2-8 (H^+ -форма), для раствора после варки с надуксусной кислотой – активный уголь. Основным контролируемым параметром служила концентрация кислоты в выходящем растворе (элюате). В системе с серной кислотой и катионитом КУ-2-8 была получена характерная зависимость: концентрация кислоты в элюате постепенно увеличивалась с ростом объема пропущенного раствора, после чего выходила на плато, что свидетельствует о достижении равновесного режима ионного обмена (рис. 1). Динамическая сорбционная емкость КУ-2-8 по серной кислоте составила 0,5 мг/г.



Рисунок 1. Кривая адсорбции отработанной серной кислоты

В системе с соляной кислотой и катионитом КУ-2-8 также наблюдался рост концентрации кислоты в элюате с последующим выходом на плато (рис. 2). Динамическая сорбционная емкость КУ-2-8 по соляной кислоте составила 1,5 мг/г.

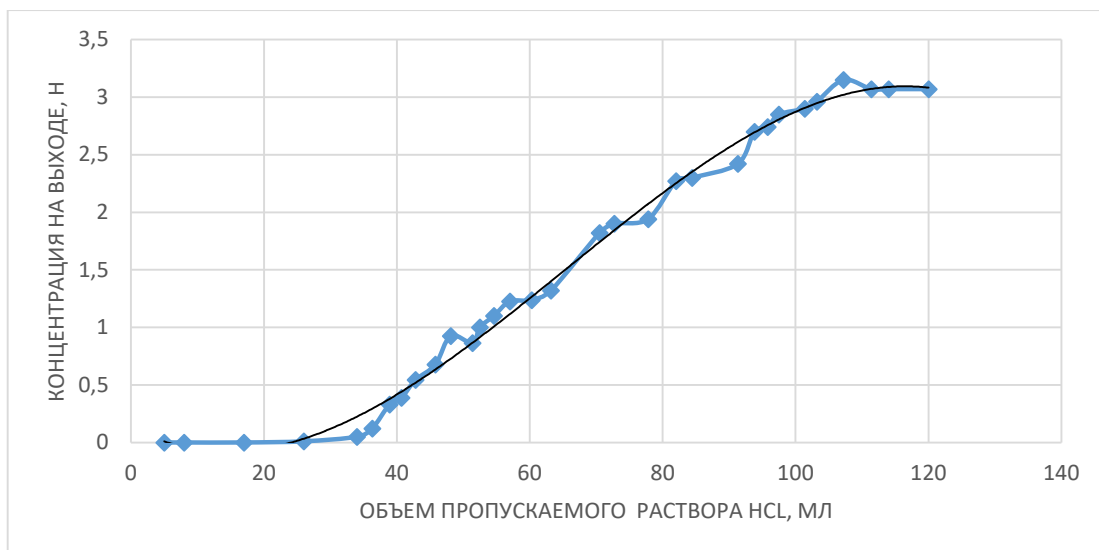


Рисунок 2. Кривая адсорбции отработанной соляной кислоты

В системе с надуксусной кислотой и активным углем также наблюдался рост концентрации кислоты в элюате с последующим выходом на плато. Это свидетельствует о том, что активный уголь в начальный период динамической сорбции частично удерживает молекулы надуксусной кислоты – вероятно, за счет адсорбции на поверхности и в порах сорбента. По мере насыщения угля кислота перестает задерживаться, и ее концентрация на выходе достигает исходного уровня, выходя на плато (рис. 3). Динамическая сорбционная емкость угля БАУ по надуксусной кислоте составила 2,35 мг/г.

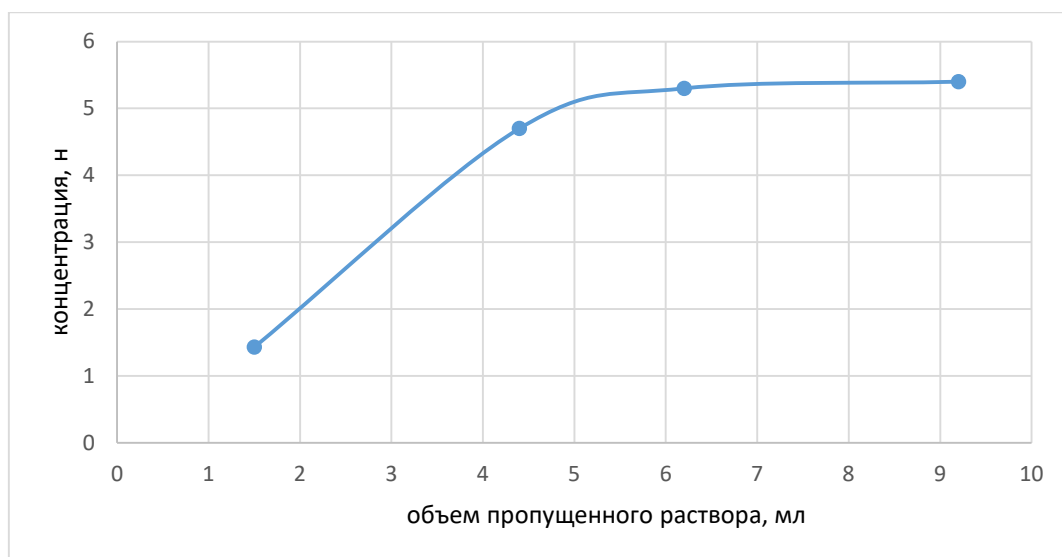


Рисунок 3. Кривая адсорбции отработанной надуксусной кислоты

Таким образом, во всех трех исследованных системах динамическая сорбция сопровождается возрастанием концентрации кислоты в элюате от минимальных значений (в первых порциях) до стабильного плато. Однако механизмы этого явления различны: для катионита КУ-2-8 (серная и соляная кислоты) это связано с ионным обменом и вытеснением протонов, а для активного угля (надуксусная кислота) – с физической адсорбцией молекул кислоты [2].

На основании полученных значений динамической сорбционной емкости рекомендованы следующие способы переработки исследованных гидролизатов. Для растворов надуксусной кислоты (НУК), емкость по которой составила 2,35 мг/г,

целесообразно применение сорбционных методов обработки с использованием активного угля БАУ. Для растворов неорганических кислот (серной и соляной), динамическая емкость катионита КУ-2-8 на которых составляет 0,5 и 1,5 мг/г соответственно, сорбционная обработка менее эффективна, поэтому для них рекомендована переработка электродиализным способом.

Список литературы

1. Поляков Н. С., Петрова Л. В. Лабораторный практикум по сорбционным методам. – Москва 2019.
2. Зеличенко Е. А. Методы очистки сточных вод ионообменными материалами из природных полимеров. – М.: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2014.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛИЧЕСТВА ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В КОФЕЙНОМ ЖМЫХЕ

М. А. Мовчко, А. В. Черкасова, Р. А. Смит

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург

E-mail: eka-pl2713@yandex.ru

Аннотация. Изучение количества экстрактивных веществ в кофейном жмыхе актуально в настоящее время из-за крупнотоннажных отходов кофейной массы в сфере услуг, кофеен, которые не перерабатываются вторично в достаточном объеме. Перспективность такой работы заключается в последующем использовании очищенной целлюлозы в различных отраслях, таким образом снижая количество трудноперерабатываемых отходов. В работе рассматривается возможность выделения экстрактивных веществ из кофейного жмыха путем горячей экстракции, после которой сравнивали выход органических веществ в зависимости от разных растворителей.

Ключевые слова: кофейный жмых, горячая экстракция, получение микрокристаллической целлюлозы

В настоящее время сфера услуг развита достаточно хорошо практически в каждой стране. На каждом углу находятся кофейни или пекарни, которые в день продают более 100 чашек кофе. Если представить, сколько тонн кофейного жмыха получается в день на город, то становится понятно, что отходы данной сферы перерабатываются в малых количествах, хотя потенциал использования жмыха как вторичного сырья довольно значимый.

Отчищенная целлюлоза, которую можно получить из вторичного сырья, может быть использована и в других промышленности, таких как пищевая, ЦБП, фармацевтическая и косметическая.

Сложность переработки жмыха заключается в его составе. Часть растворимых веществ переходит в жидкость при заваривании, но большая часть органики остается в гуще, в том числе и смолы, которые осложняют процесс переработки. Например, в сырье содержится около 15 % липидов, 13,6 % белка, около 20 % лигнина, до 50 % целлюлозы и гемицеллюлозы от сухой массы [1, 2]. Для отчистки массы важно иметь в виду именно содержание целлюлозы, то есть использование органосольVENTных методов, а именно применение органических растворителей для расщепления лигнина и экстракции нецеллюлозных компонентов. Оптимальным способом выделения вещества в лабораторных условиях стала горячая экстракция с последующей фильтрацией раствора и перегонкой растворителя.

Для подбора растворителей была изучена их полярность и растворяемые в них вещества (табл. 1) [3-5]. Для исследования были выбраны изопропиловый спирт и петролейный эфир 40-70.

Таблица 1. Сравнение растворителей

Показатель	Изопропиловый спирт	Петролейный эфир
Полярность	Среднеполярный	Низкополярный
Растворяемые вещества	Карбоновые к-ты, альдегиды, эфиры, некоторые смолы, жирные кислоты	Ненасыщенные и насыщенные углеводороды, масла, жиры, некоторые смолы
Температура кипения °С	82,3	40-70

Практическая часть включала в себя этапы экстракции и перегонки.

В первом этапе брали навеску кофейного жмыха 2 грамма, после чего ее перемещали в круглодонную колбу и заливали 100 мл растворителя. Далее собирали установку для горячей экстракции, представленную на рисунке 1.

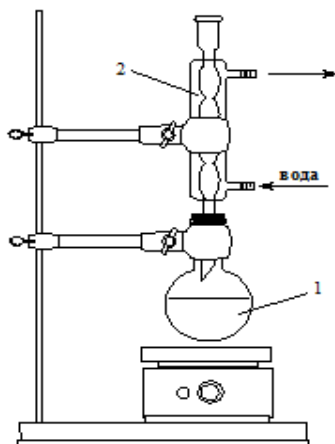


Рисунок 1. Установка для экстракции:

1 – круглодонная колба, стоящая под ней плита и 2 – холодильник

По истечении 1 часа кипения растворителя экстракт остужали, после чего его отфильтровывали.

Для отгонки растворителя собирали установку простой перегонки, представленную на рисунке 2.

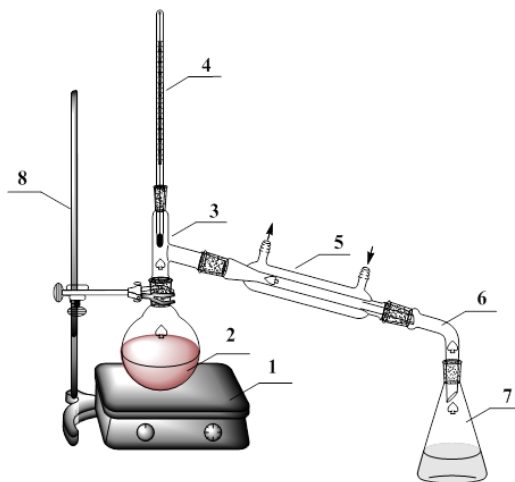


Рисунок 2. Установка простой перегонки:

1 – плита; 2 – круглодонная колба с раствором; 3 – насадка Вюрца; 4 – термометр;
5 – холодильник; 6 – алонж; 7 – приемная колба; 8 – штатив

Для каждого из образцов время перегонки после первой капли составляло около 1,5 часа, температура на термометре не превышала температуру кипения самих растворителей. Остаток в колбе количественно переносили в ранее высушенный бюкс и упаривали до постоянного значения массы бюкса.

Исходные данные для расчета и выход экстрактивных веществ для изопропилового спирта представлен в таблице 2, а для петролейного эфира – таблице 3.

Таблица 2. Исходные данные для расчета и выход экстрактивных веществ при использовании изопропилового спирта

m бюкса, г	m навески, г	m абсолютно сухой навески, г	m осадка, г	выход, %
46,0529	2,0077	1,8611	0,2212	11,83
46,4157	2,0009	1,8546	0,2186	11,79

Таблица 3. Исходные данные для расчета и выход экстрактивных веществ при использовании петролейного эфира

m бюкса, г	m навески, г	m абсолютно сухой навески, г	m осадка, г	выход, %
48,1841	2,0083	1,8617	0,1745	9,37
46,0429	2,0035	1,8572	0,1998	10,76

Известно, что в состав жмыха входят растворимые углеводы (35 %), клетчатка (30,8 %), липиды (20 %) и минеральные вещества (10,7 %), а также содержит до 13,6 % белка, некоторое количество дубильных веществ до 9 %, полифенолов (0,8–1,2 %) и кофеина (1,3 %). Сахара в кофейной массе полимеризованы в структуры целлюлозы и гемицеллюлозы. Липидный состав подобен составу вареного или фильтрованного кофе: 87–93 % триглицеридов, 7–13 % эфиров дитерпеновых спиртов, 0,2–0,9 % стероидов и до 0,8 % полярных веществ. Жирнокислотный состав представлен преимущественно линолевой, пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислотами. В золе (1,6 %) жмыха кофейного содержится несколько минеральных веществ, преимущественно калий, а также фосфор и магний. Кроме того, присутствуют фенольные соединения [6].

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что выход экстрактивных веществ будет выше при использовании изопропилового спирта, как более полярного растворителя, максимальное различие из проведенных опытов составляет 2,46 %. Можно предположить, что в основном были извлечены полифенолы, дубильные вещества, кофеин (является алколоидом). Петролейный эфир является низкополярным растворителем, подходящим для практически неполярных веществ, таких как липиды (триглицериды, стероиды, дитерпеновые спирты). Из-за различий в природе растворителей выход экстрактивных веществ меняется, для кофейного жмыха следует использовать изопропиловый спирт, так как большая часть кофейной массы содержит именно полярные вещества.

Список литературы

1. Макнатт Дж., Он К.С. Отработанная кофейная гуща: обзор текущего использования // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2019. – № 71. – С. 78-88.
2. Муссатто С. И. Исследование по извлечению химических компонентов и сахаров из отработанной кофейной гущи // Carbohydrate Polymers. – 2011. – № 83. – С.368-374.
3. Балабан А. Т. «Петролейные эфиры» в Энциклопедии промышленной химии Ульмана, 2014.
4. Скрибановиц Н. «Спирты» в Энциклопедии промышленной химии Ульмана, 2007.
5. Лайд Д. Р. Справочник по химии и физике CRC, 2004.
6. Ксенофонтова А. А. Жмых кофейный – альтернативное кормовое средство в питании животных // Комбикорма. – 2024. – № 9. – С. 38-39.

МАТЕРИАЛЫ

V студенческой научно-практической конференции «СОВРЕМЕННАЯ НАУКА ГЛАЗАМИ МОЛОДЁЖИ»

2026

Редактор и корректор М. Д. Баранова
Технический редактор А. А. Чернышева

Научное электронное издание сетевого распространения

Системные требования:
электронное устройство с программным обеспечением
для воспроизведения файлов формата PDF

Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=202016, по паролю.
- Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию 27.08.2026 г. Рег. № 5289/26

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.