

УДК 634.0813:674.87

***В.М. Ушанова, Л.И. Ченцова***

Ушанова Валентина Михайловна родилась в 1950 г., окончила в 1973 г. Сибирский технологический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии, процессов и аппаратов химических производств Сибирского государственного технологического университета. Имеет более 90 печатных трудов в области химической переработки растительного сырья.



Ченцова Лилия Ивановна родилась в 1938 г., окончила в 1962 г. Сибирский технологический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры промышленной экологии, процессов и аппаратов химических производств Сибирского государственного технологического университета. Имеет 50 печатных трудов в области теории растворов, процессов и аппаратов химических производств.



### **ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ И ОБРАБОТКИ СЖИЖЕННЫМ СО<sub>2</sub> НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКЦИИ КОРЫ ХВОЙНЫХ**

Установлено, что предварительная экстракция коры хвойных сжиженным диоксидом углерода положительно влияет на последующую экстракцию сырья водно-спиртовыми растворами; при этом увеличение концентрации спирта повышает выход фенолкарбоновых кислот, а увеличение температуры – суммарный выход полифенольных соединений.

*Ключевые слова:* кора, хвойные, экстракция, сжиженный диоксид углерода, водно-спиртовые растворы.

Рациональное использование коры является главной проблемой деревообрабатывающих предприятий. Один из способов утилизации коры хвойных – химическая переработка с получением экстрактивных веществ.

Цель данной работы – исследовать влияние растворителя, а также предварительной экстракции коры хвойных сжиженным диоксидом углерода на выход и состав получаемых экстрактов. Объектом исследования служила кора пихты и ели, измельченная на лабораторном измельчителе шнекового типа. Основную массу сырья составляли фракции коры размером 1 ... 3 мм, на долю которых приходится более 60,0 %: для коры ели – 22,2; 20,2; 20,1 %, для коры пихты – 26,8; 20,9; 22,1 %. Такие размеры сырья позволяют извлекать наибольшее количество экстрактивных веществ [8, 9].

Экстракцию коры пихты и ели осуществляли сжиженным диоксидом углерода (СО<sub>2</sub>-экстракция) при давлении 5,8 ... 6,0 МПа, температуре 20 ... 22 °С в течение 4 ... 5 ч при соотношении сырья и экстрагента 1 : 5 [6, 7].

Выход углекислотного экстракта для коры пихты и ели соответственно составлял 2,5 ... 6,0 и 1,5 ... 1,8 % (от а. с. с.).

Особенностью экстракции сжиженным диоксидом углерода является увеличение как удельного объема сырья [1, 4], так и удельной площади поверхности.

Нами были определены удельные площади поверхности исходной коры пихты и ели, а также их твердых остатков после экстракции сжиженным диоксидом углерода. Определение удельной площади поверхности проводили по методике [2], которая основана на способности метиленовой сини адсорбироваться мономолекулярным слоем на поверхности опущенного в ее раствор сырья, причем 1 мг красителя покрывает площадь поверхности, равную 1,05 м<sup>2</sup>.

Полученные результаты показали, что удельная площадь поверхности исходной коры пихты и ели значительно меньше, чем у твердых остатков после экстракции сжиженным диоксидом углерода. Например, у коры пихты размером 1 мм она составляет 268,7 м<sup>2</sup>/кг, а после СО<sub>2</sub>-экстракции – 583,3 м<sup>2</sup>/кг; у коры ели – соответственно 160,2 и 685,6 м<sup>2</sup>/кг. С увеличением размера коры (от 1 до 3 мм) удельная поверхность после СО<sub>2</sub>-экстракции возрастает значительно. Например, для коры пихты размером 2 мм удельная площадь поверхности составляет 349,3 м<sup>2</sup>/кг, после СО<sub>2</sub>-экстракции – 751,9 м<sup>2</sup>/кг. Это характерно и для коры ели. Увеличение удельной поверхности сырья после экстракции коры сжиженным диоксидом углерода свидетельствует о целесообразности последующей экстракции.

В твердых остатках коры пихты и ели сохраняется большое количество водорастворимых и других веществ, содержащих биологически активные компоненты (витамины, полифенольные соединения, свободные и жирные кислоты и др.), поэтому кору экстрагировали водой и водно-спиртовыми растворами – это важно с точки зрения комплексного использования сырья и охраны окружающей среды.

Экстракцию коры пихты и ели, как исходной, так и обработанной сжиженным СО<sub>2</sub>, осуществляли водой и водно-спиртовыми растворами при температуре 22 °С и температуре кипения растворителя в течение 5 ч при соотношении сырья и экстрагента 1 : 10 [9]. Основную массу сырья составляли фракции коры размером 1 ... 3 мм, на долю которых приходится более 60,0 %. Было установлено [9], что общее содержание экстрактивных веществ, определенное весовым методом [5], с увеличением концентрации спирта возрастает. Так, при экстракции исходной коры пихты водой, 20, 40 и 70 %-ми растворами этилового спирта при температуре 22 °С выход экстрактивных веществ увеличивается от 3,2 до 12,6 % (к а.с.с.). При концентрации этилового спирта 96 % происходит некоторое уменьшение выхода экстрактивных веществ (12,3 %). Повышение температуры экстрагента от 22 °С до температуры его кипения приводит к увеличению выхода экстрактивных веществ и соответственно составляет 6,2; 9,6; 10,0; 16,8 и 17,8 % (к а.с.с.). Экстракция твердых остатков коры пихты водой, 20, 40, 70 и 96 %-ми

растворами этилового спирта при температуре 22 °С дала несколько меньший выход экстрактивных веществ: соответственно 3,9; 5,5; 6,8; 12,2 и 10,9 %, а при повышении температуры экстракции до температуры кипения растворителя – 5,9; 9,5; 8,9; 14,7 и 16,7 % (к а. с. с.). Установлено [10], что использование растворителей разной полярности позволяет увеличить выход экстрактивных веществ и получить экстракты, содержащие различные группы соединений.

Нами определены константы скорости пропитки коры хвойных пород водой, спиртом и их растворами. Расчет константы скорости пропитки производили по формуле

$$K = \left( \frac{\sigma r}{2\mu} \right)^{0,5},$$

**Константы скорости пропитки коры хвойных пород водой и водно-спиртовыми растворами при температуре 22 °С**

| Показатель  | Значение показателя при концентрации этилового спирта в растворе, % |      |      |       |      |
|---|---|------|------|-------|------|
|   | 0   | 20   | 40   | 70    | 96   |
| Поверхностное натяжение $\sigma \cdot 10^2$ , Н/м | 7,28  | 4,04 | 3,32 | 2,61  | 2,37 |
| Вязкость растворителя $\mu \cdot 10^3$ , Па·с     | 1,01  | 1,96 | 2,63 | 2,32  | 1,47 |
| Константа скорости пропитки $K \cdot 10^3$ , м/с  | 2,30  | 1,30 | 1,06 | 0,99  | 1,20 |
| Продолжительность пропитки $\tau_p$ , с           | 40,0  | 76,9 | 94,3 | 100,1 | 84,0 |

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение, Н/м;  
 $r$  – эффективный радиус пор образца, м;  
 $\mu$  – вязкость жидкости, Па·с.

Результаты исследований представлены в таблице.

Продолжительность пропитки коры хвойных размером  $(1 \dots 3) \cdot 10^{-3}$  м, водными растворами этилового спирта составляет 80 ... 100 с и существенно не влияет на продолжительность экстракции коры хвойных пород, которая занимает около 5 ... 6 ч. Отдельно проведенные расчеты показали, что при продолжительности экстракции 6 ч степень завершенности диффузионного процесса достигает 0,98.

Важной составной частью экстрактивных веществ коры хвойных пород являются полифенольные соединения – биологически активные вещества с широким спектром действия. При экстракции исходной коры пихты и твердых остатков после  $\text{CO}_2$ -экстракции водно-спиртовыми растворами этилового спирта (концентрация от 20 до 70 % и температура 22 °С) суммарное содержание полифенольных соединений в экстрактах соответственно увеличивается от 30,53 до 37,44 % и от 29,32 до 38,20 %. Однако при экстракции 96 %-м этиловым спиртом содержание полифенольных соединений в экстрактах из исходной коры пихты снижается на 1,00 %, из твердого ос-

татка – увеличивается на 1,60 %. Основную массу полифенольных соединений составляют фенолкарбоновые кислоты. Например, при экстракции исходной коры пихты водно-спиртовыми растворами этилового спирта (концентрация 20 ... 96 % и температура 22 °С) содержание фенолкарбоновых кислот увеличивается от 9,43 до 28,87 %, при экстракции твердых остатков – от 8,90 до 25,29 %.

Повышение температуры экстракции (до температуры кипения растворителя) как исходного сырья, так и твердых остатков после CO<sub>2</sub>-экстракции приводит к увеличению суммарного выхода полифенольных соединений соответственно от 38,52 до 43,17 % и от 37,35 до 59,20 %. Содержание фенолкарбоновых кислот в экстрактах также возрастает от 15,53 до 33,5 %. Увеличение концентрации спирта от 20 до 70 % при температуре 22 °С повышает содержание суммы летучих органических кислот как в экстрактах из исходной коры пихты, так и из твердых остатков соответственно от 14,40 до 21,60 % и от 16,68 до 18,60 %.

Полученные данные свидетельствуют о том, что рост диэлектрической проницаемости растворителя (диэлектрическая проницаемость воды 20 °С составляет 80,1, этилового спирта – 25,0) [3, 8] приводит к увеличению как общего количества извлеченных веществ, так и отдельных компонентов. При последовательной экстракции коры сжиженным CO<sub>2</sub> и водно-спиртовыми растворами общая сумма извлеченных веществ больше, чем при использовании каждого индивидуального растворителя.

#### *Выводы*

1. Предварительная экстракция коры хвойных сжиженным диоксидом углерода оказывает положительное влияние на последующую экстракцию сырья водно-спиртовыми растворами – увеличивается общий выход экстрактивных веществ.
2. Продолжительность пропитки коры хвойных незначительна по сравнению с экстракцией и существенно не влияет на ее продолжительность.
3. При увеличении концентрации этилового спирта возрастает выход фенолкарбоновых кислот. Повышение температуры экстракции приводит к повышению суммарного выхода полифенольных соединений из исходного сырья и остатков после CO<sub>2</sub>-экстракции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.с. 464612 СССР, МКИ С 11 b 9/02. Способ экстракции сжиженными газами капиллярно-пористых материалов [Текст] / Леончик Б.И., Александров Л.Г., Касьянов Г.И. (СССР). – № 1922579/28-13; заявл. 22.05.73; опубл. 25.03.75, Бюл. № 11. – 2 с.
2. Изучение химического состава древесной зелени. Методические основы [Текст]. – Рига: Зинатне, 1983. – С. 33–36.
3. Краткий справочник физико-химических величин [Текст] / сост. Н.М. Барон [и др.]; под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.; Л.: Химия, 1965. – 160 с.

4. Молчанов, Г.И. Интенсивная обработка лекарственного сырья [Текст] / Г.И. Молчанов. – М.: Медицина, 1981. – 208 с.

5. Оболенская, А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы [Текст] / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

6. Пат. 2067977 РФ, МПК<sup>6</sup> С 07 D 309/40. Способ переработки коры хвойных деревьев [Текст] / Ушанова В.М., Зиганшин А.В., Репях С.М.; заявитель и патентообладатель Красноярская гос. технолог. акад. – № 93045134/13; заявл. 17.09.93; опубл. 20.10.96, Бюл. № 29. – 3 с.

7. Пат. 2238307 РФ, МПК<sup>7</sup> С 11 В 1/10, А 23 К 1/14. Способ получения биологически активных продуктов из отходов окорки [Текст] / Ушанова В.М., Шныткина М.И., Репях С.М.; заявитель и патентообладатель Сибирский гос. технолог. ун-т. – № 2003100277/13; заявл. 04.01.2003; опубл. 20.10.2004, Бюл. № 29. – 4 с.

8. Пономарев, В.Д. Экстрагирование лекарственного сырья [Текст] / В.Д. Пономарев. – М.: Медицина, 1976. – 202 с.

9. Ушанова, В.М. Влияние технологических параметров на выход и качественный состав водно-спиртовых экстрактов из коры хвойных [Текст] / В.М. Ушанова, Л.И. Ченцова, В.К. Горчаковский // Непрерывное экологическое образование и экологические проблемы: сб. статей Всерос. научно-практ. конф. – Красноярск, 2004. – Т. 3. – С. 134–139.

10. Ушанова, В.М. Влияние вида экстрагента на количественный и качественный состав экстрактов, получаемых из коры хвойных [Текст] / В.М. Ушанова, Л.И. Ченцова, В.К. Горчаковский // Химия и химич. технология. – 2006. – Т. 49, вып. 6. – С. 82–87. – (Изв. высш. учеб. заведений).

Сибирский государственный  
технологический университет

Поступила 20.04.06

*V.M. Ushanova, L.I. Chentsova*

### **Influence of Aqueous-alcoholic Solutions and Treatment by Liquefied Carbon Dioxide on Efficiency of Conifers Bark Extraction**

It is established that preliminary extraction of conifers bark by liquefied carbon dioxide has positive influence on the subsequent extraction of raw material by aqueous-alcoholic solutions. In this case the increase of alcohol concentration results in growth of phenylcarboxylic acids yield, whereas the increase of temperature – in ultimate yield of polyphenol compounds.

---