

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 СО₂ 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 (СО₂-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 м².

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 м²/кг, а после СО₂-экстракции – 583,3 м²/кг; у коры ели – соответственно 160,2 и 685,6 м²/кг. С увеличением размера коры (от 1 до 3 мм) удельная поверхность после СО₂-экстракции возрастает значительно. Например, для коры пихты размером 2 мм удельная площадь поверхности составляет 349,3 м²/кг, после СО₂-экстракции – 751,9 м²/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 СО₂, 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 τ_p , с	40,0	76,9	94,3	100,1	84,0

где σ – поверхностное натяжение, Н/м;
 r – эффективный радиус пор образца, м;
 μ – 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 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 CO₂-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 CO₂ 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 CO₂-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, МПК⁶ 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, МПК⁷ 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.
