

**НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОТСТОЙНОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА СКОРЛУПЫ КЕДРОВЫХ ОРЕХОВ**

**Н.Н.Колосова, С.А.Сагалаков, А.А.Ефремов\***

*Получена зависимость выхода отстойной смолы пиролиза скорлупы кедровых орехов (СКО) от температуры процесса. Изучены основные физико-химические характеристики водонерастворимых смол пиролиза и их растворов; исследован компонентный состав летучей фракции отстойной смолы пиролиза СКО*

Российская Федерация располагает уникальными лесными запасами и благоприятными возможностями для развития лесопромышленного комплекса. На ее долю приходится более 20% покрытой лесом площади мира, 23% мировых запасов древесины, в том числе 50% хвойной (табл. 1), что в 35 раз больше, чем в США, и в 3 раза больше, чем в Канаде.

Таблица 1

**Доля России в мировых лесных ресурсах**

Показатель	Запасы лесных ресурсов	
	в мире	в России
Площадь лесов, млрд га	3,62	0,76 (21%)
Запасы древесины, млрд м <sup>3</sup>	360	81 (23%)
В том числе хвойных пород	128	64 (50%)

Территориальное распределение российских лесов неравномерно: европейская часть с основной массой населения и промышленных производств располагает всего 7 запасов, 8 находятся в азиатской части России, преимущественно в Восточной Сибири (табл. 2), что создает благоприятную основу для размещения лесопромышленного комплекса [1].

Общая площадь лесов в Сибирском федеральном округе, как известно, 2,6 млн км<sup>2</sup>, что составляет треть общероссийской площади [2]. Лесами покрыто 51% территории округа, причем самую высокую лесистость имеют Иркутская (78%), Читинская области (66%) и Бурятия (63%), а самую низкую – Омская (18%) и Новосибирская области (13%). В среднем на одного жителя в Сибири приходится 12,8 га лесопокрытой площади, а в наиболее лесистой Иркутской области – 21 га (для сравнения: в целом по России – 5 га на человека, в Канаде – 9 га, в скандинавских странах – 3 га).

В сибирских лесах, как уже указывалось ранее, преобладают хвойные породы деревьев. Среди них наиболее распространенной и ценной в хозяйственном отношении считается сосна.

Кроме обычной сосны, на территории РФ растет три вида кедров (кедровых сосен): кедр сибирский, кедр корейский и кедровый стланик.

Кедровая сосна сибирская занимает площадь около 40 млн га в РФ и 1,5 млн га в Монголии, леса из кедровой сосны корейской – около 5 млн га в РФ и 11 млн га в Китае, Северной Корее и Японии. Кедровники Северной Америки занимают около 10 % площади всех кедровых лесов [3].

При переработке кедрового ореха на ценнейшие высококачественные пищевые продукты – ядра и масло – образуется скорлупа кедрового ореха (СКО) в количестве 51-59% от массы самого ореха [4, 5]. В настоящее время объем переработки кедровых орехов резко возрос и будет постоянно расти, что может быть объяснено изменившимися экономическими условиями в стране и возможностью получения пищевых продуктов из возобновляемого растительного сырья.

Таблица 2

**Территориальное распределение лесных ресурсов Российской Федерации, %**

Территория	Площадь лесов	Запасы древесины	
		всего	спелых и перестойных
Сибирь и Дальний Восток	77,2	75,8	82,4
Европейская часть	22,8	24,2	17,6

\* © Н.Н.Колосова, С.А.Сагалаков, Красноярский государственный университет; А.А.Ефремов, Красноярский государственный торгово-экономический институт, 2003

Физико-химические характеристики отстойных смол пиролиза скорлупы кедровых орехов и их растворов

Исследуемое сырье	Показатель преломления раствора смолы в ацетоне (концентрация - 5%)	Вязкость раствора смолы в ацетоне (концентрация - 5%), мПа·с	Плотность смолы, г/см <sup>3</sup>
Смола пиролиза, полученная при температуре 400°C	1.3776	0,3417	(при 20 оС)
Смола пиролиза, полученная при температуре 450°C	1.3783	0,3395	1.05
Смола пиролиза, полученная при температуре 500°C	1.3753	0,3421	1.12

Вместе с тем в литературе практически отсутствуют комплексные схемы переработки СКО с получением максимального ассортимента продуктов пищевого и технического назначения. Следует отметить лишь попытки изучения возможности получения целлюлозы и целлюлозосодержащих полуфабрикатов в кислых и щелочных средах в присутствии окислителей [6], а также пиролиз в инертной атмосфере с получением древесных или активных углей [7-8]. При этом было показано, что образующиеся водорастворимые органические продукты

Таблица 4

Содержание летучей и нелетучей части смолы пиролиза СКО (в масс. %)

Температура пиролиза СКО, °С	Содержание летучей части смолы, %	Содержание нелетучей части смолы, %
400	20,6	79,4
450	23,8	76,2
500	45,0	55,0

Таблица 5

Содержание отдельных компонентов летучей части смолы пиролиза СКО

Компонент	Содержание в смоле, % масс.		
	400 °С	450 °С	500 °С
Трициклен	6,99	6,34	6,86
а-пинен	23,88	22,02	23,13
Камфен	47,99	43,51	45,19
б-пинен	3,14	2,89	3,12
Д <sup>+</sup> -карен	5,84	5,66	5,51
Лимонен	2,95	3,10	2,93
Гваякол	0,16	1,93	2,55
Пинокарвон	0,79	0,55	0,72
2-метокси-крезол	1,84	4,09	2,57
Борнилацетат	6,41	8,77	6,56

представлены нейтральными веществами, кислотами и фенольными соединениями. В то же время состав отстойной смолы пиролиза СКО до сих пор не изучен.

В этой связи в данной работе исследован компонентный состав и выход отстойной смолы пиролиза СКО в интервале температур 400-500 °С и получены сведения о некоторых физико-химических характеристиках смолы.

В качестве исходного сырья использовали СКО урожая 2002 года, полученную при расщеплении исходного ореха пополам, высушенную до постоянного веса при 105°C. Исходная скорлупа в количестве 150-160 г помещалась в обогреваемый герметичный титановый реактор, в который подавался инертный газ аргон или гелий со скоростью 40 мл/мин. Реактор закрывался, и после полного удаления воздуха осуществляли нагрев до заданной температуры в течение 5-6 минут.

Пиролиз СКО проводили при 400, 450 и 500°C в течение 2-3 часов до полного выделения жидких продуктов. Жидкие продукты, количественно собранные после холодильника в приемной колбе, взвешивали, а отстойную смолу пиролиза отделяли после отстаивания в делительной воронке. Выход отстойной смолы определяли грави-

метрически, плотность и показатель преломления – традиционными способами, УФ-спектроскопию и хромато-масс-спектрометрию осуществляли с использованием приборов Shimadzu и Finnigan Automated. .

Вполне очевидно, что состав и выход отстойной смолы пиролиза СКО определяются температурой процесса. В данном случае они были: при 400 °С – 9,07%, при 450 °С – 11,51%, при 500 °С – 12,54%. Увеличение выхода смолы однозначно свидетельствует об увеличении степени деструкции лигноуглеводного комплекса исходного сырья с образованием жидких продуктов.

Смолы пиролиза исследовались современными физико-химическими методами с получением основных физико-химических характеристик (плотность, вязкость 5%-го раствора в ацетоне, показатель преломления 5%-го раствора в ацетоне), характерных для данного продукта. Значения этих показателей для водонерастворимых продуктов, полученных при различных температурах пиролиза, приведены в табл. 3.

Фракционная разгонка смолы пиролиза в вакууме (остаточный вакуум 2-3 мм рт. ст.) до 100 °С показала, что в продуктах имеется летучая и нелетучая части, причем их соотношение различно при различных температурах пиролиза (табл. 4).

Как следует из анализа данных табл. 4, содержание нелетучей части смолы пиролиза СКО закономерно снижается с увеличением температуры пиролиза с 79,4% при 400 °С до 55,0% при 500 °С, что свидетельствует в пользу увеличения степени деструкции лигноуглеводной части СКО с увеличением температуры процесса.

Хромато-масс-спектрометрический анализ летучей части смолы пиролиза СКО показал, что летучая часть представлена терпеновыми углеводородами и фенольными соединениями (табл. 5).

Интересно отметить, что среди терпеновых углеводородов присутствуют основные компоненты так называемого эфирного масла кедрового сибирского. Образование этих компонентов в процессе пиролиза происходит, вероятнее всего, из СКО, и образовавшиеся терпеновые углеводороды захватываются нелетучей частью смолы, образуя водонерастворимую фракцию.

Нелетучая часть водонерастворимой смолы пиролиза СКО, согласно УФ-спектроскопическим данным, представляет собой ароматический полимер нерегулярного стереостроения, хорошо растворимый в спиртах, ацетоне, диоксане.

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Суходолов А.П. Целлюлозно-бумажная промышленность Байкальского региона/А.П.Суходолов. - Новосибирск: Наука, 1995. - 215 с.
2. Суходолов А.П. Лесные ресурсы Сибирского федерального округа: эффективность использования/А.П.Суходолов//Ресурсы регионов России. - 2001. - № 5. – С. 30-37.
3. Лесная энциклопедия. - М., 1986. - Т. 1. - 563 с.
4. Ефремов А.А. Перспективы малотоннажной переработки кедровых орехов в продукты пищевого и технического назначения/А.А.Ефремов// Химия растительного сырья. - 1998. - № 3. – С.83-86.
5. Семена кедрового сибирского /Под ред. Н.Е.Судачковой. – Новосибирск: Наука, 1979. - 129 с.
6. Ефремов А.А. Получение целлюлозосодержащих продуктов из скорлупы кедровых орехов в условиях органосольвентного способа в среде уксусной кислоты/А.А.Ефремов, Е.С.Павлова, К.Б.Оффан, И.В.Кротова//Химия растительного сырья. - 1998. - № 3. – С.87-91.
7. Оффан К.Б. Закономерности пиролиза скорлупы кедровых орехов с образованием древесного угля в интервале температур 200-500°С/ К.Б. Оффан, В.С.Петров, А.А.Ефремов// Химия растительного сырья. – 1999. - № 2. – С.61-64.
8. Рудковский А.В. Технология комплексной переработки кедровых орехов /А.В.Рудковский, О.Г.Парфенов, М.Л.Щипко, Б.Н.Кузнецов//Химия растительного сырья. - 2000. - № 1 – С.61-68.

#### **SOME PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF WATER-INSOLUBLE PITCHES A SHELL OF PINE NUTS OF PYROLYSIS**

**N.N. Kolosova, S.A. Sagalakov, A.A. Efremov**

*Dependence of an output (exit) of water-insoluble pitch of pyrolysis of a shell of pine nuts on temperature of process is received. The basic physical and chemical characteristics of water-insoluble pitches of pyrolysis and their solutions are investigated; the componental structure of flying fraction of settling pitch of pyrolysis is investigated*