

УДК 661.185.222.2; 544.777; 544.72.05

СЕЛЯНИНА Светлана Борисовна, кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник Института экологических проблем Севера Уральского отделения РАН (г. Архангельск). Автор 123 научных публикаций, в т. ч. трех монографий и трех учебных пособий

ПАРФЁНОВА Лариса Николаевна, кандидат химических наук, заведующая лабораторией химии растительных биополимеров Института экологических проблем Севера Уральского отделения РАН (г. Архангельск). Автор 85 научных публикаций, в т. ч. одной монографии

ТРУФАНОВА Марина Витальевна, кандидат химических наук, научный сотрудник Института экологических проблем Севера Уральского отделения РАН (г. Архангельск). Автор 38 научных публикаций

БОГОЛИЦЫН Константин Григорьевич, доктор химических наук, профессор, проректор по научной работе Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, директор Института экологических проблем Севера Уральского отделения РАН (г. Архангельск). Автор 480 научных публикаций, в т. ч. 11 монографий и 10 учебных пособий

МАЛЬЦЕВА Елизавета Владимировна, кандидат химических наук, научный сотрудник Института химии нефти Сибирского отделения РАН (г. Томск). Автор 32 научных публикаций

БОГДАНОВ Михаил Владиславович, кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии института теоретической и прикладной химии Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Автор 96 научных публикаций, в т. ч. двух монографий и 8 учебных пособий

ЯРЫГИНА Ольга Николаевна, младший научный сотрудник Института экологических проблем Севера Уральского отделения РАН. Автор 20 научных публикаций

ЭКСТРАКЦИЯ БИТУМОВ ИЗ ВЕРХОВОГО ТОРФА*

Исследован процесс дебитуминизации верхового торфа органическими растворителями с варьированием методов экстракции. Охарактеризован состав извлекаемых соединений. Обосновано, что для процесса дебитуминизации торфа, представляющего собой первую стадию при определении компонентного

* Исследования выполнены при поддержке Программы межрегиональных и межведомственных фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 12-С-5-1017), Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ № 12-03-90018-Бел_а), Программа ориентированных фундаментальных исследований УрО РАН 12-5-3-008-АРКТИКА, Программы Президиума РАН № 4 (проект № 12-П-5-1021) с использованием оборудования ЦКП «Критические технологии РФ в области экологической безопасности Арктики» (ИЭПС, ИФПА УрО РАН).

© Селянина С.Б., Парфёнова Л.Н., Труфанова М.В., Боголицын К.Г., Мальцева Е.В., Богданов М.В., Ярыгина О.Н., 2013

состава торфа из ряда растворителей (этанол, гексан, этоксиэтан, этилацетат) предпочтительнее использовать этилацетат и этоксиэтан. Установлено, что при экстракции органическими растворителями верхового торфа субарктических территорий извлекаются сырые торфяные воски с показателями, характерными обычно для продуктов после многостадийной очистки.

Ключевые слова: торф, дебитуминизация, экстрактивные вещества, экстракция, торфяной воск.

В России сосредоточено от 40 до 60 % мировых ресурсов торфа, в т. ч. на Северо-Западе России и в Сибири до 80 % российских запасов торфа и именно торфяно-болотные экосистемы являются в этих регионах основными биогеоценозами [10]. Если в мировом сообществе наблюдается стабильный рост добычи торфа и производства продуктов на его основе [18], то в России его использование постоянно снижается [4, 9]. Вместе с тем, развитие Северного и Сибирского регионов – одна из приоритетных задач современности, решение которой невозможно без эффективного использования возобновляемых ресурсов и, в частности, торфяников.

Исследования в области использования торфяных ресурсов базируются на определенных представлениях о процессах образования, структуре, физических, физико-химических и химических свойствах торфа и его компонентов. Вместе с тем в литературе отсутствует информация о специфике свойств торфа арктических и субарктических территорий. Вместе с тем, основываясь на аналогии с химией растительных соединений, можно ожидать, что геоклиматические условия во многом определяют как содержание экстрактивных веществ в торфе, так и их компонентный состав.

В химии и технологиях переработки торфа широко используются растворители различной природы [1, 2]. В частности, экстрактивные смолистые вещества (именуемые в химии торфа битумами) выделяют экстракцией бензолом, гексаном, этанолом, этоксиэтаном, этилацетатом, смешанными растворителями и др. [2, 5]. Дебитуминизация проводится с тем, чтобы исключить загрязнение выделяемых биополимеров гумусовой природы этими компонента-

ми. Вместе с тем, в состав экстрактов входят ценные биологически активные соединения, такие как воски, стерины, жирные кислоты и др., востребованные косметологией, медициной и другими отраслями [8, 5, 18].

Ранее нами были подробно исследованы особенности взаимодействия полимерной матрицы торфа с водой, раствором гидроксида натрия и этанолом [6], экспериментально доказана многостадийность процесса и установлена прямая связь между энтальпией взаимодействия и извлекающей способностью растворителей.

Экспериментальная часть. В представляемом исследовании в качестве объекта использовали репрезентативные образцы верхового торфа мохового типа, отобранные на месторождениях Брусовица (Архангельская обл.) и Темное (Томская обл.) с глубины 50-70 см.

Для экстракции торф после высушивания до воздушно сухого состояния (влажность 7,1 %) и просеивали на сите с отверстиями 2 мм, удаляя крупные растительные остатки.

В качестве экстрагентов были выбраны растворители, используемые как в химии торфа, так и в технологических процессах для извлечения битумов [1, 3, 5]: этанол, гексан, этоксиэтан, этилацетат.

Экстракцию проводили при температуре 25 °С методом настаивания при непрерывном перемешивании, при температуре кипения растворителей методами настаивания и дефлегмации с настаиванием в аппарате Сокслета. Результаты представлены на *рис. 1, 2 и 3.*

На *рис. 1* представлены зависимости коэффициента извлечения экстрактивных веществ от продолжительности настаивания при 25 °С

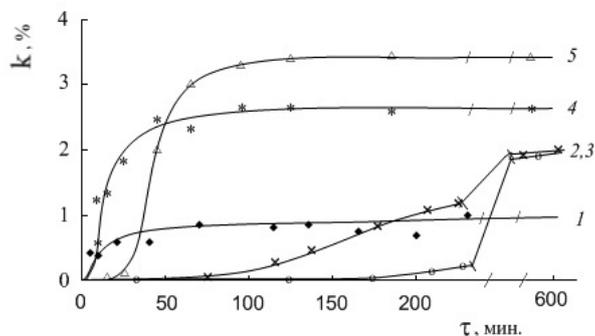


Рис. 1. Зависимость коэффициента извлечения битумов от продолжительности экстракции торфа: 1 – гексаном; 2 – водой; 3 – этанолом; 4 – этанолом; 5 – этоксиэтаном

и при температуре кипения исследуемых растворителей (T_k).

На представленных зависимостях отчетливо прослеживается стадийность процесса экстракции, рассмотренная ранее при термокинетических исследованиях взаимодействия торфа с водой, этанолом и 0,1 М раствором NaOH [16]. Повышение температуры экстракции, как видно на примере этанола, значительно увеличивает скорость всех стадий и, в некоторой степени, глубину экстракции. Интересно, что индукционный период в начале процесса наи-

более выражен при экстракции этоксиэтаном, что может быть отчасти связано с низкой температурой кипения этого растворителя ($35,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ по сравнению с $68,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ у гексана и $78,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ у этанола). Подобная закономерность указывает на лимитирование внутренней диффузией процесса экстрагирования торфа растворителями различной природы.

Вместе с тем извлекающая способность этоксиэтана наиболее высокая в ряду использованных для экстракции растворителей, даже несмотря на то, что в этанольный экстракт должен содержать и водорастворимые компоненты и часть гуминовых веществ. Рис. 4 наглядно демонстрирует, что этоксиэтаном битумы извлекаются наиболее полно, а гексан проявляет наименьшую экстрагирующую способность. Как видно из графика на рис. 2, в случае экстракции гексаном более эффективен метод настаивания, тогда как при экстрагировании этанолом и этоксиэтаном более высокий выход экстрактивных веществ обеспечивает дефлегмационный метод.

Для оценки состава выделенных битумов зачастую используются показатели кислотное число (КЧ), число омыления (ЧО) и эфирное число (ЭЧ), характеризующие в комплексе содержание свободных кислот и сложных эфи-

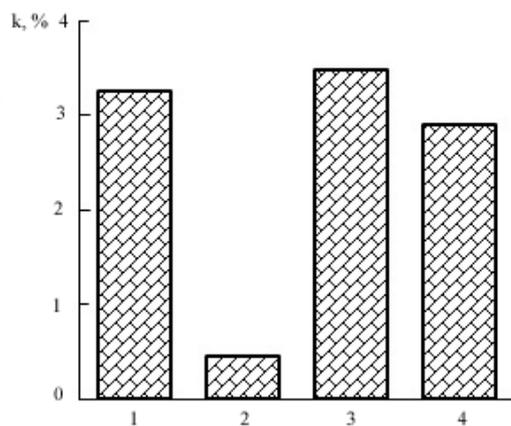


Рис. 2. Влияние экстрагента: 1 – этанола; 2 – гексана; 3 – этоксиэтана; 4 – этилацетата на коэффициент извлечения битумов из торфа

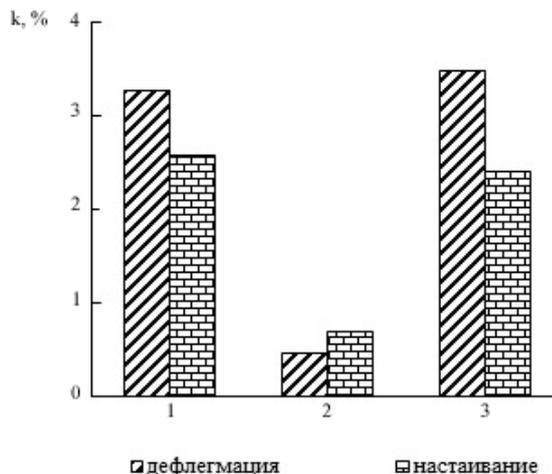


Рис. 3. Влияние метода экстракции 1 – этанолом; 2 – гексаном; 3 – этоксиэтаном на степень извлечения битумов из торфа

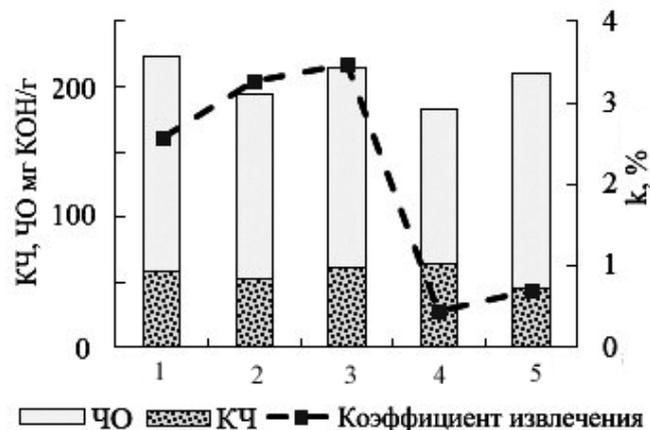


Рис. 4. Характеристика битумов из верхового торфа, экстрагированных: 1 – этанолом (настаивание); 2 – этанолом (дефлегмация); 3 – этоксиэтаном (дефлегмация); 4 – гексаном (настаивание); 5 – гексаном (дефлегмация)

ров, выделяемых в виде высокоценного биологически активного продукта – торфяного воска. На рис. 3 проведено сопоставление кислотного числа и числа омыления выделенных битумов со степенью их извлечения в зависимости от экстрагента и способа экстракции. Несмотря на значительную разницу в экстрагирующей способности рассмотренных экстрагентов состав экстрактов различается незначительно.

Кислотное число исследуемых продуктов характеризует содержание в них свободных карбоксильных групп. Как видно из данных рис. 4, содержание свободных кислот в выделенных битумах несколько выше (на 15-30 %) при экстракции методом настаивания, чем дефлегмационным, тогда как в отношении восков, являющихся сложными эфирами одноосновных жирных кислот и высокомолекулярных одноатомных спиртов, такой тенденции не выявлено. Вместе с тем можно констатировать, что в извлекаемых продуктах содержание жирных кислот, связанных в виде эфиров в 2-3,5 раза выше, чем свободных. Высокое содержание восков в выделенных битумах подтверждается тем, что при охлаждении во всех экстрактах выпадает светлый хлопьевидный осадок.

Для оценки состава битумов образцы торфа экстрагировали этоксиэтаном методом настаивания при непрерывном перемешивании. В данном исследовании для извлечения экстрактивных веществ из торфа использовали этоксиэтан, т. к. именно этот растворитель обычно применяют в химии растительных соединений [16]. Содержание веществ, извлекаемых этоксиэтаном, в исследованных образцах составило $2,8 \pm 0,1$ %.

Представительные образцы выделенных экстрактивных веществ (битумов) на первом этапе были исследованы в интегральном виде методами ГЖХ и ХМС на оборудовании ЦКП «Арктика».

Методом ГЖХ без предварительной дериватизации летучих компонентов (легколетучих нейтральных веществ) не обнаружено. При анализе экстрактов в метилированном виде определено 11 жирных кислот, среди которых преобладают пальмитиновая, лигноцерилловая и олеиновая.

Методом ХМС удалось определить только жирные кислоты в метилированном виде. Разделение проходило плохо, однако ХМС-анализ позволил выделить 11 соединений, принадлежащих к классу органических кислот.

Анализ полученных результатов и сопоставление их с данными других исследователей [13, 14] указывают, что неомыляемые составляющие экстрактивных веществ торфа, по-видимому, практически полностью связаны в виде восков (сложных эфиров с органическими кислотами). Для квалифицированной характеристики экстрактивных веществ торфа следует проводить предварительное фракционирование, выделяя в виде отдельных фракций свободные кислоты, связанные кислоты и неомыляемые вещества, поскольку при анализе интегральных образцов определяются только свободные жирные кислоты, причем вносить погрешность в определение их состава могут жирные кислоты, связанные в виде эфиров.

Далее полученные из торфа экстракты фракционировали по аналогии с жирорастворимой частью растительных тканей. В отличие от методов фракционирования путем осаждения, принятых при изучении состава битумов торфа [5, 12], экстракция позволяет исключить

неопределенность, связанную с тем, что часть выделяемых фракций, как показано на примере других матриц, остается за счет ограниченной растворимости в маточном растворе [7, 15].

Фракцию свободных кислот при переработке торфа идентифицируют как смолы, а сложные эфиры спиртов (неомыляемых соединений) и органических кислот – как торфяной воск [11].

Исследование методом ГЖХ компонентного состава свободных кислот (см. таблицу) показало, что они представлены преимущественно C_{10} - C_{26} одноосновными предельными алифатическими кислотами, доля которых составляет 75-85 %. Из непредельных кислот выявлены только олеиновая, тетракозеновая и двухосновная азелаиновая. Преобладание предельных соединений в жирнокислотной части ранее отмечались для торфа регионов с умеренным климатом [14].

Для определения компонентного состава неомыляемой части экстрактивных смолистых

**СОСТАВ КИСЛОТ,
ОПРЕДЕЛЕННЫХ МЕТОДОМ ГЖХ ВО ФРАКЦИОНИРОВАННЫХ ОБРАЗЦАХ**

№	Наименование кислоты	Относительное содержание, %	
		Свободные кислоты	Связанные кислоты
1	Азелаиновая (нонадриновая)	4,9–7,7	0,7–2,5
2	Каприновая	0–1,7	0,6–0,8
3	Лауриновая	1,3–2,5	2,3–1,4
4	Тридекановая	0–0,2	0,3–0,4
5	Миристиновая	2,5–6,5	5,0–9,0
6	Пентадекановая	1,7–2,6	2,0–2,5
7	Пальмитиновая	22,0–27,3	29,0–35,4
8	Стеариновая	8,6–9,3	8,1–14,9
9	Олеиновая	7,3–12,3	7,2–13,5
10	Арахидиновая	6,3–30,1	6,8–7,9
11	Бегеновая	8,0–11,5	4,1–12,2
12	Трикозановая	1,7–2,1	1,7–1,8
13	Лигноцериловая	14,0–16,3	5,5–11,3
14	Тетракозеновая	2,5–5,5	1,8–4,0
15	Церотиновая	2,2–8,7	2,9–3,0

веществ торфа использовали методы ГЖХ и ХМС. В составе нейтральной фракции выделены спирты нормального строения с C_{14} - C_{27} , токоферол, стигмастерин и ситостерин, а также алифатические углеводороды C_{15} - C_{29} .

Выводы. При варьировании методов, температуры экстракции, природы растворителя показано, что для дебитуминизации торфа в исследовательских целях следует применять метод дефлегмации этоксиэтаном, а в техноло-

гических наиболее пригоден этилацетат. При этом удается выделить битумы с высоким содержанием биологически ценных торфяных восков.

Установлено, что при экстракции органическими растворителями верхового торфа субарктических территорий извлекаются сырые торфяные воски с показателями, характерными обычно для продуктов после многостадийной очистки.

Список литературы

1. Бамбалов Н.Н. Баланс органического вещества торфяных почв и методы его изучения. Минск, 1984.
2. Белькевич П.И., Голованов Н.Г. Воск и его технические аналоги. Минск, 1980.
3. Белькевич П.И., Голованов Н.Г., Долидович Е.Ф. Битумы торфа и бурого угля. Минск, 1989.
4. Жеребцов С.И., Мусин Ю.В., Моисеев А.И. Влияние алкилирования на состав и выход битумоидов торфа // Химия растительного сырья. 2009. № 2. С. 125–130.
5. Иншиева Л.И., Головацкая Е.А. Болотные экосистемы – их настоящее и будущее // Самоорганизация и динамика геоморфосистем: материалы XXVII Пленума Геоморфологической комиссии РАН. Томск, 2003. С. 204–205.
6. Комплексная химическая переработка древесины / И.Н. Ковернинский, В.И. Комаров, С.И. Третьяков и др. Архангельск, 2002.
7. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. Минск, 1976.
8. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щёголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. М., 1978.
9. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис. ... д-ра хим. наук. М., 2000.
10. Племенков В.В. Введение в химию природных соединений. Казань, 2001.
11. Селянина Л.И., Селянина С.Б. Переработка низкокачественного сульфатного мыла. Архангельск, 2008.
12. Соколов О.М., Ивко В.Р. Торфяные ресурсы Архангельской области и их использование. Архангельск, 2000.
13. Торф (ресурсы, технологии, геоэкология) / В.И. Косов, А.С. Беляков, О.В. Белозеров и др. СПб., 2007.
14. Торфяной воск и сопутствующие продукты / П.И. Белькевич, К.А. Гайдук, Т.Т. Зуев и др. Минск, 1977.
15. Физика и химия торфа: учеб. пособие / И.И. Лиштван, Е.Т. Базин, Н.И. Гамаюнов и др. М., 1989.
16. Физико-химические характеристики процессов взаимодействия полимерной матрицы торфа с растворителями различной природы / К.Г. Боголицын, Л.Н. Парфёнова, С.Б. Селянина и др. // Химия растительного сырья. 2011. № 4. С. 277–282.
17. Шинкеева Н.А., Маслов С.Г., Архипов В.С. Характеристика группового состава органического вещества отдельных репрезентативных торфов таежной зоны Западной Сибири // Вестн. ТГПУ. 2009. Вып. 3 (81). С. 116–119.
18. International Peat Society. URL: <http://www.peatsociety.org>.

References

1. Bambalov N.N. *Balans organicheskogo veshchestva torfyanykh pochv i metody ego izucheniya* [Balance of Organic Matter in Peat Soils and Methods of Its Study]. Minsk, 1984. 174 p.

2. Bel'kevich P.I., Golovanov N.G. *Vosk i ego tekhnicheskie analogi* [Wax and Its Technical Analogues]. Minsk, 1980. 176 p.
3. Bel'kevich P.I., Golovanov N.G., Dolidovich E.F. *Bitumy torfa i burogo uglya* [Bitumen of Peat and Brown Coal]. Minsk, 1989. 127 p.
4. Zherebtsov S.I., Musin Yu.V., Moiseev A.I. Vliyanie alkilirovaniya na sostav i vykhod bitumoidov torfa [Effect of Alkylation on Composition and Yield of Bitumens of Peat]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2009, no. 2, pp. 125–130.
5. Inisheva L.I., Golovatskaya E.A. Bolotnye ekosistemy – ikh nastoyashchee i budushchee [Wetland Ecosystems – Their Present and Future]. *Samoorganizatsiya i dinamika geomorfosistem: materialy XXVII Plenuma Geomorfologicheskoy komissii RAN* [Self-Organization and Dynamics of Geomorphosystems: proc. 27th Plenary Session of the Geomorphological Commission RAS]. Tomsk, 2003, pp. 204–205.
6. Koverninskiy I.N., Komarov V.I., Tret'yakov S.I., et al. *Kompleksnaya khimicheskaya pererabotka drevesiny* [Integrated Chemical Processing of Wood]. Arkhangelsk, 2002. 347 p.
7. Lishtvan I.I., Korol' N.T. *Osnovnye svoystva torfa i metody ikh opredeleniya* [The Basic Properties of Peat and Methods of Their Determination]. Minsk, 1976. 320 p.
8. Nikitin V.M., Obolenskaya A.V., Shchegolev V.P. *Khimiya drevesiny i tsellyulozy* [Chemistry of Wood and Pulp]. Moscow, 1978. 368 p.
9. Perminova I.V. *Analiz, klassifikatsiya i prognoz svoystv gumusovykh kislot: dis. ... d-ra khim. nauk* [Analysis, Classification and Prediction of Properties of Humic Acids: Dr. chem. sci. diss.]. Moscow, 2000.
10. Plemenkov V.V. *Vvedenie v khimiyu prirodnikh soedineniy* [Introduction to the Chemistry of Natural Compounds]. Kazan, 2001. 376 p.
11. Selyanina L.I., Selyanina S.B. *Pererabotka nizkokachestvennogo sul'fatnogo myla* [Processing of Low-Grade Sulfate Soap]. Arkhangelsk, 2008. 208 p.
12. Sokolov O.M., Ivko V.R. *Torfyanые resursy Arkhangel'skoy oblasti i ikh ispol'zovanie* [Peat Resources of the Arkhangelsk Region and Their Use]. Arkhangelsk, 2000. 37 p.
13. Kosov V.I., Belyakov A.S., Belozerov O.V., et al. *Torf (resursy, tekhnologii, geoekologiya)* [Peat (Resources, Technology, Geoecology)]. St. Petersburg, 2007. 452 p.
14. Bel'kevich P.I., Gayduk K.A., Zuev T.T., et al. *Torfyanoy vosk i soputstvuyushchie produkty* [Peat Wax and Related Products]. Minsk, 1977. 232 p.
15. Lishtvan I.I., Bazin E.T., Gamayunov N.I., et al. *Fizika i khimiya torfa* [Physics and Chemistry of Peat]. Moscow, 1989. 304 p.
16. Bogolitsyn K.G., Parfenova L.N., Selyanina S.B., et al. Fiziko-khimicheskie kharakteristiki protsessov vzaimodeystviya polimernoy matritsy torfa s rastvoritelyami razlichnoy prirody [Physical and Chemical Characteristics of the Peat Polymer Matrix Interaction with Various Solvents]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2011, no. 4, pp. 277–282.
17. Shinkeeva N.A., Maslov S.G., Arkhipov V.S. Kharakteristika gruppovogo sostava organicheskogo veshchestva ot del'nykh reprezentativnykh torfov taezhnoy zony Zapadnoy Sibiri [Characteristics of Group Composition of Representative Western Siberian Taiga Zone Peat]. *Vestnik TGPU*, 2009, iss. 3 (81), pp. 116–119.
18. International Peat Society. Available at: <http://www.peatsociety.org>.

Selyanina Svetlana Borisovna

Institute of Ecological Problems of the North, Ural Branch of the
Russian Academy of Sciences (Arkhangelsk, Russia)

Parfenova Larisa Nikolaevna

Institute of Ecological Problems of the North, Ural Branch of the
Russian Academy of Sciences (Arkhangelsk, Russia)

Trufanova Marina Vitalyevna

Institute of Ecological Problems of the North, Ural Branch of the
Russian Academy of Sciences (Arkhangelsk, Russia)

Bogolitsyn Konstantin Grigoryevich

Institute of Ecological Problems of the North, Ural Branch of the
Russian Academy of Sciences; Northern (Arctic)
Federal University named after M.V. Lomonosov (Arkhangelsk, Russia)

Maltseva Elizaveta Vladimirovna

Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the
Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia)

Bogdanov Mikhail Vladislavovich

Institute of Theoretical and Applied Chemistry,
Northern (Arctic) Federal University
named after M.V. Lomonosov (Arkhangelsk, Russia)

Yarygina Olga Nikolaevna

Institute of Ecological Problems of the North, Ural Branch of the
Russian Academy of Sciences (Arkhangelsk, Russia)

EXTRACTION OF BITUMEN FROM HIGH-MOOR PEAT

Debituminization of high-moor peat by organic solvents using various extraction methods was studied; the composition of extracted compounds was described. It was proved preferable to use acetate and diethyl ether for debituminization of peat, which is the first step in determining the component composition of peat from a number of solvents (ethanol, hexane, diethyl ether, ethyl acetate). It was found that during the extraction of sub-Arctic peat by organic solvents we obtain raw peat wax with parameters typical for products after a multistage purification.

Keywords: *peat, debituminization, extractives, extraction, peat wax.*

Контактная информация:

Селянина Светлана Борисовна
e-mail: smssb@yandex.ru

Парфёнова Лариса Николаевна
e-mail: solombalka@yandex.ru

Труфанова Марина Витальевна
e-mail: mtrufanova@yandex.ru

Боголицын Константин Григорьевич
e-mail: biopolimer@iepn.ru

Мальцева Елизавета Владимировна
e-mail: maltseva2@gmail.com

Богданов Михаил Владиславович
e-mail: bmvmticha@mail.ru

Ярыгина Ольга Николаевна
e-mail: olga.yarigina@gmail.com

Рецензент – *Третьяков С.И.*, кандидат технических наук, профессор, заведующий кафедрой стандартизации, метрологии и сертификации Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова