

УДК 630\*866

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ПРИ РЕЗОНАНСНЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

*Е. Г. АКСЕНОВА, Р. Ш. АБИЕВ, Г. М. ОСТРОВСКИЙ,  
С. Н. ВАСИЛЬЕВ, В. И. РОЩИН, М. Ю. АЛЯБЬЕВА*

С.-Петербургский технологический институт ЦБП  
С.-Петербургская лесотехническая академия

Проблема сбережения лесов, повышения их продуктивности, более полного и рационального использования очень актуальна.

Древесная зелень — один из основных вторичных лесных ресурсов — содержит многочисленные биологически активные и энергопластические вещества, широко используемые в народном хозяйстве [6].

Выделение экстрактивных веществ проводят в аппаратах дефлегмационно-оросительного типа с использованием в качестве экстрагента гидрофобного растворителя — бензина БР-1, БР-2 или нефраса. При этом извлекается приблизительно 50 % находящихся в древесной зелени смолистых веществ (около 5 % от абс. сухого сырья). Концентрация хлорофиллиновых пигментов в бензиновом экстракте составляет 20... 30 %, а каротиноидов — до 50 % от содержания их в исходном сырье [2], что явно не отвечает современным требованиям.

Для интенсификации процесса извлечения экстрактивных веществ и выделения углеводов, фенольных и других «полярных» соединений предложено использовать гидрофильные растворители [3, 6]. Однако эффективность процесса экстракции не ограничивается выбором типа растворителя и технологического режима, а существенно зависит от способа подготовки сырья и аппаратурного оформления процесса.

При извлечении биологически активных веществ в аппаратах с интенсивным массообменом — дисковых экстракторах, а также роторно-пульсационных аппаратах [4] — существенно повышается выход экстракта и снижаются продолжительность и температура экстрагирования. Но их применение связано с рядом трудностей, возникающих при эксплуатации.

Возможность интенсификации процесса экстрагирования с помощью низкочастотных колебаний в традиционном варианте [1] также мало реализуема по причине высокой энергоемкости и низкой надежности имеющихся конструктивных решений.

Перевод работы пульсационных аппаратов в резонансную область [5] способствует устранению указанных недостатков и открывает новые перспективы их применения. Однако вопрос о возможности использования этих аппаратов для рассматриваемого процесса можно решить лишь при наличии сведений о выходе экстрактивных веществ.

Ранее исследования массообмена в системе жидкость — твердое капиллярно-пористое тело при резонансном режиме колебаний вообще не проводились. Нами сделана попытка оценить влияние резонансных колебательных воздействий на выход и состав экстрактивных веществ древесной зелени.

Для организации резонансного режима колебаний использован лабораторный образец экстрактора вместимостью 0,0015 м<sup>3</sup>, в котором

колебательные воздействия от генератора передаются рабочей среде через газовую полость.

После загрузки древесной зелени и экстрагента до достижения жидкостного модуля — 3 при заданной температуре, обеспечиваемой нагревателем, включают генератор колебаний и регулируют его частоту до установления в жидкофазной среде резонансного режима, который поддерживают на протяжении всего процесса.

При резонансном режиме колебаний происходит постепенный разрыв неподвижного слоя осевшей на дне емкости древесной зелени и образование однородной смеси, в которой взвешенные частицы совершают возвратно-поступательные перемещения. Через определенные промежутки времени производят отбор проб экстракта на содержание экстрактивных веществ. В полученных экстрактах определяют содержание восков, жидкорастворимой фракции, а также пигментов.

Для сравнения одновременно проведены опыты на установках дефлегмационно-оросительного типа. В качестве экстрагентов использованы гексан и изопропанол (последний — различной концентрации). Исследована древесная зелень одинаковой дисперсности со средним радиусом частиц 0,2 мм, площадью поверхности 2100 м<sup>2</sup> на 1 кг и влажностью 49,5 %, собранная в июне 1992 г. в Ленинградской области. Характеристика исходного сырья, а также образцов древесной зелени после экстрагирования изопропанолом приведена в табл. 1.

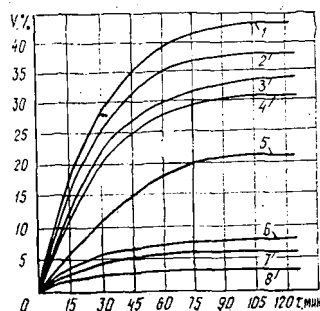
Таблица 1

Характеристика образцов древесной зелени до и после экстракции изопропанолом

Древесная зелень	Целлюлоза	Лигнин	Вещества, экстрагируемые диэтиловым эфиром	Сырой протеин	Хлорофилл	Каротиноиды
Исходная	17,0	32,5	5,87	5,44	8980	240,0
После экстракции изопропанолом: резонансным методом	23,0	32,2	0,06	6,39	...	...
дефлегмационно-оросительным методом	20,3	30,5	0,11	6,58	—	1,2

Кинетические кривые процесса экстракции для применяемых экстрагентов при различной температуре приведены на рисунке.

Зависимость выхода экстрактивных веществ  $V$  во времени  $\tau$  от температуры процесса  $t$ , природы растворителя и метода экстракции: 1—4 — изопропанол при  $t = 75 \dots 78$  °С концентрацией 100, 80, 100 и 60 %; 5 — изопропанол при  $t = 20$  °С концентрацией 100 %; 6—8 — гексан концентрацией 100 % при температуре 65... 68 и 20 °С (кривая 7 — экстракция проведена дефлегмационно-оросительным методом)



Из графика следует, что при резонансных колебательных воздействиях суммарный выход экстрактивных веществ возрастает на 20... 25 % по сравнению с дефлегмационно-оросительным способом как для гидрофобного, так и для гидрофильного растворителя. При этом с повышением температуры от 20 °С до температур, близких к температурам кипения экстрагентов, их выход возрастает в 2,0—2,5 раза.

При экстрагировании изопропанолом происходит снижение его концентрации после регенерации экстракта на 8... 12 %. Поэтому одновременно исследовано влияние на выход и состав экстрактивных веществ не только температуры и природы экстрагента, но и концентрации гидрофильного растворителя (табл. 2).

Таблица 2

Состав экстрактивных веществ в зависимости от способа экстракции, природы растворителя и температуры процесса

Номер опыта	Растворитель (массовая доля, %)	Температура, °С	Общий выход экстракта, % от абс. сухого сырья	Группы соединений, % от суммы			Пигменты в жирорастворимой фракции, мг/кг	
				Воскообразные	Жирорастворимые	Остаток	Хлорофиллин и его производные	Каротиноиды
1	Изопропанол (100)	75...78	42,5	3,5	27,3	69,2	3114,5	107,5
2	То же (80)	75...78	37,4	3,8	21,0	75,2	1295,5	48,6
3	» » (100)	—	32,6	3,4	26,2	70,4	3920,0	146,1
4	» » (60)	75...78	31,1	1,8	15,3	82,9	925,5	31,5
5	» » (100)	20	20,7	—	36,5	64,5	7219,0	467,0
6	Гексан (100)	65...68	8,5	21,9	79,1	—	1802,0	82,6
7	То же	—	5,6	10,3	89,7	—	1408,5	58,5
8	» »	20	3,0	—	100,0	—	552,6	5,8

Примечание. В опытах 3 и 7 экстракция проведена дефлегмационно-оросительным методом.

Из приведенных данных можно сделать вывод о целесообразности использования для экстрагирования изопропанола с концентрацией не ниже 80 % (опыты 1—3), поскольку при более низких концентрациях (опыт 4) происходит значительное снижение выхода (на 30 %) экстрактивных веществ и уменьшение в них жирорастворимой фракции.

Выход жирорастворимой фракции, которая аналогична по составу веществам, переходящим в гидрофобный растворитель (опыты 6—8), полученный дефлегмационно-оросительным и резонансным методами, примерно такой же, как и для гексановых экстрактов. Он соответствует полному выделению из древесной зелени этих соединений. Наблюдается значительное увеличение содержания во фракции жирорастворимых соединений пигментов при использовании гидрофильного растворителя (опыты 1—5), особенно проявляющееся при экстрагировании неразбавленным растворителем. Наилучший результат по их выходу достигается при температуре 20 °С (опыт 5). Это, очевидно, объясняется снижением выхода сопутствующих соединений и отсутствием процесса феофитинизации хлорофилла, происходящих при повышенных температурах.

К недостаткам метода резонансной экстракции следует отнести трудности отделения экстракта от отработанного сырья, особенно для гидрофильного растворителя, способного проникать в субклеточные структуры. Вместе с таким экстрагентом в сырье остается до 25 % извлекаемых соединений. Поэтому наиболее перспективным представляется совмещение в одной экстракционной установке как резонансного способа (на стадии извлечения экстрактивных веществ), так и дефлегмационно-оросительного (на стадии удаления остатков экстрактивных

веществ после слива из обработанного сырья основной массы экстракта).

### Выводы

1. Из двух исследованных растворителей более высокую степень извлечения способен обеспечить изопропанол (до 40...45 % от массы абс. сухого сырья).

2. Экстрагирование при температуре, близкой к температуре кипения экстрагента, повышает выход экстрактивных веществ в 2—3 раза.

3. При резонансных условиях колебаний выход экстрактивных веществ возрастает на 20...25 %. Процесс экстрагирования можно считать завершенным за 80...100 мин (см. рисунок).

4. При переработке древесной зелени перспективно использование аппаратов с интенсивным массообменом, позволяющих наиболее полно извлечь ценные биологически активные соединения.

5. Аппараты резонансного типа обладают в этом отношении рядом преимуществ: не требуют серьезных изменений в уже существующих экстракционных аппаратах, отличаются низкой энергоемкостью, отсутствием подвижных частей в зоне экстракции. Объединение резонансного и дефлегмационно-оросительного методов экстракции позволит существенно повысить степень использования древесной зелени.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Аксельруд Г. А., Лысянский В. М. Экстрагирование (система твердое тело — жидкость).— Л.: Химия, 1974.— С. 211—219. [2]. Баранова Р. А., Фрагина А. И., Чернолюдский С. А. Получение и применение хлорофиллосодержащих препаратов из хвои // Лесохимия и подсочка: Обзор, информ. / ВНИИПЭИлеспром.— М., 1973.— 32 с. [3]. Ладинская С. И., Медников Ф. А. Выбор растворителя для экстракции зеленых пигментов из древесной зелени // Лесохимия и подсочка: Реф. информ.— М., 1974.— № 3.— С. 10—11. [4]. Левин Э. Д., Репях С. М. Переработка древесной зелени.— М.: Лесн. пром-сть, 1984.— 120 с. [5]. Островский Г. М., Малышев П. А., Аксенова Е. Г. О работе пульсационных аппаратов в резонансном режиме // Теор. основы химической технологии.— 1990.— Т. 24.— С. 835—839. [6]. Ягодин В. И., Антонов В. И. Экстракционная химическая переработка древесной зелени для получения биологически активных веществ // Химия древесины.— 1983.— № 1.— С. 3—15.

Поступила 1 июня 1993 г.

УДК 630\*861

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЦИАНИД-ИОНОВ НА МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ В УСЛОВИЯХ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

О. Ф. ГОРБУНОВА, С. А. ВЕРБИЦКАЯ, Л. В. ГЕРАСИМОВА

Архангельский лесотехнический институт

При двустадийной азотнокислотно-щелочной делигнификации древесины в водной среде при температуре, не превышающей 90...95 °С, получают целлюлозу, по качеству не уступающую сульфитной. В процессе обработки, как известно, образуется синильная кислота [1, 4, 5], что является недостатком данного способа. Следует отметить, что этому вопросу посвящено мало исследований, в основном работы зарубежных авторов.

Образование синильной кислоты происходит с разрывом С—С связей при нитровании и нитрозировании органических веществ [2]. На примере фенола это можно объяснить восстановлением азотной кислоты