

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ВЫДЕЛЕНИЯ КОРОВОГО ПИХТОВОГО МАСЛА

Исследована динамика отгонки эфирного масла из древесной зелени и коры хвойных древесных пород водяным паром в интервале 100...180 °С. Показано, что половина его объема при 130...180 °С выделяется в первые 9 мин.

Динамика выделения эфирного масла из древесной зелени и коры хвойных древесных пород является предметом исследования многих авторов [1; 2; 3]. Вместе с тем, несмотря на значительный объем опубликованных данных, практически отсутствуют сведения о выходе и динамике отгонки в ее начальный период, что представляет интерес для осуществления некоторых производственных процессов, например изготовления древесностружечных и древесноволокнистых плит.

В качестве объекта исследования взята кора пихты сибирской – многотоннажное, мало используемое, сравнительно богатое терпеноидами сырье, скапливающееся в больших объемах на промышленных площадках лесоперерабатывающих и целлюлозно-бумажных комбинатов. Авторами было изучено влияние температуры, скорости подачи пара и размера частиц на выход и состав эфирного масла на начальной стадии его отгонки.

В предварительной части исследования для характеристики используемого сырья в аппарате Клевенджера при атмосферном давлении была проведена отгонка эфирного масла из коры припевающих деревьев (80–90 лет) и определен его выход, компонентный состав и физико-химические показатели. В результате было получено, что содержание масла составляет 2,60 %, плотность 0,865 5 г/см³, показатель преломления 1,481 1, кислотное и эфирное числа 1,02 и 35,2 мг КОН/г. Полученные данные, как и компонентный состав, согласуются с ТУ 13-0273219-18–90 и выводами [2; 3].

При изучении влияния температурного воздействия на выделение корового эфирного масла опыты проводились на крупнолабораторной ус-

тановке в интервале 100...180 °С с количественным определением вклада его фракций, отгоняемых в течение 1, 3, 5, 7, 9 мин и всего процесса. Помимо динамики отгонки, была оценена доля удаляемых терпеноидов в указанные периоды и скорость их выделения.

Сравнение полученных данных показывает, что температура рабочего пара существенным образом влияет на скорость отгонки и выход эфирного масла. Между интенсивностью его выделения и температурой отмечается прямая пропорциональная зависимость: ее скорость постоянно возрастает с увеличением температуры рабочего пара. Зависимость выхода масла от температурного воздействия имеет более сложный характер (табл. 1).

При подъеме температуры от 100 до 130 °С выход корового масла возрастает почти на 20 %. Температурное инициирование увеличения выхода терпеноидов, по-видимому, связано с более полной отгонкой масла и ускоренным разложением сложных терпеноидных структур с высвобождением несвязанных терпеноидов – компонентов эфирного масла. Снижение выхода при дальнейшем повышении температуры логично объясняется усилением окислительных и поликонденсационных процессов с участием терпеноидов и их переводом в смолистые продукты [4].

Зависимость между объемом V , мл исчерпывающего выделения в представленной выше серии опытов при исследованных температурах t °С рабочего пара корового эфирного масла удовлетворительно описывается квадратным уравнением

$$y = - 0,000 7t^2 + 0,170 3t - 7,59.$$

Таблица 1

Влияние температуры рабочего пара на выход корового эфирного масла

Температура отгонки, °С	Выход масла, мл	Выход, %	Доля от максимального выхода, %
100	4,56	2,55	81,2
130	5,65	3,14	100,0
150	3,01	1,66	52,9
180	2,15	1,19	37,9

Но в начальной стадии отгонки масла при анализируемой продолжительности опытов (0...9 мин) сечение поверхности отклика точнее выражается не этим уравнением, а гиперболической кривой, адекватно описываемой полиномом третьей степени. Уравнение регрессии, выражающее эту зависимость, имеет вид

$$V = 2,7174 \cdot 10^{-5} t^3 - 0,0117 t + 1,6434 t - 72,1996.$$

Вместе с тем в области, близкой к экстремуму, достаточно хорошая аппроксимация достигается при использовании полинома второй степени с уравнением регрессии:

$$V = -0,0014 t^2 + 0,3526 t - 19,2104.$$

При аппроксимации полиномом третьей степени расчетный максимум выхода корового масла (2,82 %) должен наблюдаться при температуре 119,5 °С, полиномом второй степени (2,68 %) – при температуре 124,2 °С.

Согласно экспериментальным данным, достаточно полная отгонка корового эфирного масла осуществляется при 100 °С в течение 180 мин, при 130 °С – в течение 120 мин, при 150 °С – в течение 110 мин и при 180 °С – в течение 90...100 мин. На начальной стадии эта зависимость выражается семейством однотипных кривых, расположение которых определяется температурой пара. При поверхности отклика в диапазоне температур 100...150 °С и продолжительности отгонки τ 0...9 мин поверхность отклика адекватно описывается уравнением второго порядка:

$$V = -12,8101 + 0,2109\tau + 0,4114\tau - 0,0008\tau^2 - 0,0005\tau\tau - 0,01155\tau^2.$$

Согласно этому уравнению 30%-й выход масла достигается при 100 °С в течение 5 мин, при 130 °С – в течение немногим более 4 мин, при 150 °С – в течение 2,5 мин и при 180 °С – в течение менее 2 мин. Для выделения половины находящихся в коре терпеноидов достаточно 8,5 мин при 130 °С, 7 мин при 150 °С, 4 мин – при 180 °С. Следовательно, для отгонки большей части эфирного масла из коры при обработке рабочим паром с температурой 170...180 °С требуется не более 5...6 мин.

Удаление эфирного масла и получение при этом товарного продукта, помимо повышения рентабельности предприятия, улучшает и экологическую ситуацию. Оно способствует снижению неконтролируемого улетучивания в воздушную среду помещений терпеноидов, концентрация которых в атмосфере выше 5 мг/м³ опасна для здоровья [5].

Кроме продолжительности и температуры отгонки, на выход масла влияют скорость подачи пара и степень измельчения сырья.

Влияние скорости подачи пара проявляется в том, что ее величина изменяется в интервале от 30 до 150 мл/мин в пересчете на 1 кг абсолютно сухой массы коры. Установлено, что его оптимум находится на уровне 60 мл/мин. Математическая обработка результатов опытов показывает, что анализируемая зависимость имеет гиперболический характер. Соответствующее уравнение регрессии имеет вид

$$y = 2 \cdot 10^{-6} x^3 - 0,0005 x^2 + 0,0422 x + 1,3305,$$

где x – скорость потока пара, мл/мин, на 1 кг сырья.

При измельчении сырья величина выхода масла при 100 °С заметно возрастает. Это объясняется большей легкостью и интенсивностью удаления терпеноидов из рабочей зоны и, следовательно, их меньшим осмолением. При повышении температуры среды скорость удаления масла из сырья разного размера выравнивается и измельчение отражается на выходе в меньшей мере.

Учет воздействия рассмотренных технологических факторов показывает, что выход эфирного масла при оптимальных условиях в течение 5...7 мин составляет 0,8...1,0 % от абсолютно сухой массы. При использовании 1 т отходов 30%-й влажности получается 5...7 кг дополнительного товарного продукта. Учитывая, что ежедневно перерабатываются гораздо большие объемы сырья, реализация данной технологии может значительно улучшить экономические показатели, лесоперерабатывающих предприятий.

Важное значение имеет качество получаемого эфирного масла, прежде всего его состав. Основные компоненты масла, отогнанные в течение 9 мин при обработке коры пихты острым паром температурой 100 и 180 °С, приведены в табл. 2.

Повышение температуры обработки сырья ведет к увеличению в масле вклада монотерпеновой фракции, хотя ее количество с учетом изменения выхода снижается вдвое.

Вместе с тем роль разных компонентов в наращивании вклада фракций неодинакова.

Ее доля возрастает за счет пиненов – бициклических соединений с одной двойной связью, которые наиболее устойчивы к окислению. А доля камфена, 3-карена, мирцена, лимонена и β -фелландрена – более подверженных окислительным превращениям монотерпеновых углеводородов во фракции уменьшается. На такой характер изменчивости компонентного состава указывается и в работах [4; 6].

Изменение вклада сесквитерпеноидных соединений подобно монотерпенам. Их вклад при повышении температуры рабочего пара характеризуется тенденцией к увеличению. Возможным объяснением этого может служить их большая стабильность к окислению и сравнительно высокая температура кипения по сравнению с другими летучими терпеноидами.

Компонентный состав корового эфирного масла, % от суммы

Компоненты	Температура, °С		Компоненты	Температура, °С	
	100	180		100	180
Трициклен	1,8	1	Фенхон	1,2	0,6
α-Пинен	44,3	51,6	Камфора	0,7	0,3
Камфен	14,6	11,5	Борнеол	0,4	4,3
β-Пинен	8,7	11,8	Борнилацетат	18,5	7,1
Мирцен	1,3	0,7	Другие	2,2	3,8
3-Карен	6,5	5,7	Всего кислородосодержащих соединений	23	16,1
Лимонен +	19,1	15,3	Кариофиллен	1,1	0,9
β-фелландрен			β-Бизаболен	1,4	1,5
Терпинолен	0,3	0,5	Другие	0,7	1,1
Другие	1,6	2,2	Всего сесквитерпеноидов	3,2	3,5
Всего монотерпеновых углеводов	79,3	80,4			

Кислородсодержащие терпеноидные соединения менее устойчивы к окислению и поликонденсации, чем моно- и сесквитерпеноидные углеводороды [7]. В этой связи снижение вклада их фракции при развитии окислительных процессов при повышении температуры выглядит вполне логично. Увеличение соотношения борнеола по сравнению с другими компонентами данной фракции при отгонке масла при 180 °С объясняется его образованием при гидролитическом расщеплении борнилацетата.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что при паровой обработке древесных отходов перед их использованием в изготовлении плитного материала может быть получен дополнительный товарный продукт – эфирное масло. Наиболее существенными факторами, влияющими на его выход и качество, являются температура рабочего пара и продолжительность обработки коры.

Библиографический список

1. Бараков, Т. В. Получение эфирного масла из коры пихты сибирской / Т. В. Бараков, А. А. Голиков, Г. Н. Черняева // Современные проблемы

повышения эффективности заготовок лесохимического сырья. Химки, 1976. С. 97–100.

2. Технология производства эфирного масла и других продуктов из коры пихты / М. Е. Ильницкий, Г. В. Ляндрес, А. Я. Шпаков и др. // Производство кормовых и биологически активных продуктов из отходов и низкокачественного древесного сырья / Сиб. НИИ лесн. пром-ти. Красноярск, 1990. С. 110–119.

3. Комплексная утилизация коры пихты сибирской / Г. Н. Черняева, Г. И. Перышкина, Пак Чун Дя и др. // Лесн. хоз-во. 1985. № 5. С. 79.

4. Бардышев, И. И. Автоокисление терпеновых углеводородов / И. И. Бардышев, В. С. Шавырин // Синтетические продукты из канифоли и скипидара. Горький : Волго-Вят. кн. изд-во, 1970. С. 203–219.

5. Кустова, С. Д. Справочник по эфирным маслам / С. Д. Кустова. М. : Пищ. пром-сть, 1978. 208 с.

6. Bohe, L. R. Autooxidation de alfa-pinene / L. R. Bohe // Essenzenderiv. agrum. 1983. Vol. 53. № 2. P. 148–152.

7. Терпеноиды хвойных растений / В. А. Пентегова, Ж. В. Дубовенко, В. А. Ралдугин и др. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1987. 96 с.

A. S. Ignatov, S. V. Khizhnjak, R. A. Stepen

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL FACTORS ON THE INITIAL STAGE OF ALLOCATION FROM A BARK OF FIR OIL

Dynamics of allocation of ethereal oil from wood greens and coniferous trees bark species using water steam in the interval of 100...180 °C is investigated. It is shown that half of its volume is allocated at 130...180 °C during the first 9 minutes.