

## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ  
СМОЛИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПНЕВОГО ОСМОЛА*В. Н. КОЗЛОВ*

Профессор, доктор технических наук

*И. П. КОЛЕНКО*

Научный сотрудник

Лаборатория лесохимии Института химии Уральского филиала АН СССР)

Процесс экстрагирования из твердых материалов является одним из самых распространенных процессов химической технологии. Он применяется в производствах дубильных веществ, канифоли, сахара, естественных красителей и т. п. из сырья растительного происхождения, а также для получения некоторых веществ минерального происхождения [10], [7], [9]. Однако теория процесса экстрагирования из твердых материалов еще мало изучена, и развитие ее сильно отстает от аналогичных диффузионных процессов сушки, адсорбции и др. [2].

Одним из направлений исследований процесса извлечения растворимых веществ при периодической или противоточной экстракции является изучение влияния на этот процесс числа экстракторов в экстракционной батарее, характера движения жидкости и т. д.

За последние годы по вопросам экстракции опубликовано много работ, интересных как с точки зрения теории, так и практики.

К ним можно отнести работы Хаулея [8], Бакера [5], Равенскрофта [11], Армстронга и Каммермейера [4], Ратса [12], Кросберга [6] и Шейбла [13].

На основании экспериментальных данных ими выведены уравнения, позволяющие производить расчеты процесса экстракции аналитически и графически.

Козлов и Смоленский [18] дали метод расчета непрерывного противоточного процесса экстракции растворенного вещества из одной жидкой фазы другой жидкой фазой.

Приняв допущение Шейбла (при экстракции твердое тело — жидкость происходит распределение экстрагируемых веществ между жидкостью, окружающей твердое тело, и жидкостью, проникшей в твердое тело; отношение концентраций в этих двух фазах есть коэффициент распределения) и использовав уравнение Козлова — Смоленского, мы вывели следующие формулы:

а) концентрация смолистых веществ в растворе, находящемся в щепе, при выходе из первого (хвостового) экстрактора при  $p = const$ :

$$y_1 = \frac{z(p-1)}{p^n(1+Q) - Qp^{n-1} - 1}, \quad (1)$$

при  $n \rightarrow \infty$ ;  $y_1 = 0$

при  $n = 0$ ;  $y_1 \rightarrow \frac{zp}{Q}, \quad (2)$

б) концентрация смолистых веществ в растворе, находящемся внутри щепы, в  $n$ -ом экстракторе при  $p = const$

$$y_n = \frac{z(p^n - 1)}{p^n(1+Q) - Qp^{n-1} - 1} = \frac{z\left(1 - \frac{1}{p^n}\right)}{\left(1 + Q - \frac{Q}{p} - \frac{1}{p^n}\right)} \quad (3)$$

при  $n = 0$ ;  $y_n = 0$

при  $n \rightarrow \infty$   $y_n \rightarrow \frac{z}{1 + Q\left(1 - \frac{1}{p}\right)}. \quad (4)$

в) концентрация смолистых веществ в растворе, находящемся внутри щепы, в любом экстракторе:

$$y_m = \frac{z(p^m - 1)}{p^n(1+Q) - Qp^{n-1} - 1}. \quad (5)$$

г) концентрация смолистых веществ в растворе, находящемся в щепе, в  $n$ -ом экстракторе (головном) при  $n = const$  и переменном  $p$

$$y_n = \frac{z\left(1 + \frac{1}{p} + \frac{1}{p^2} + \dots + \frac{1}{p^{n-1}}\right)}{\left[(1+Q) + \frac{1}{p} + \frac{1}{p^2} + \dots + \frac{1}{p^{n-1}}\right]} \quad (6)$$

при  $p \rightarrow \infty$   $y_n \rightarrow \frac{z}{1+Q}. \quad (7)$

д) концентрация смолистых веществ в растворе внутри щепы в первом (хвостовом) экстракторе при  $n = const$  и переменном  $p$

$$y_1 = \frac{z}{p^{n-1}(1+Q) + p^{n-2} + p^{n-3} + \dots + p + 1} \quad (8)$$

при  $p = 0$   $y_1 = z$

при  $p \rightarrow \infty$   $y_1 \rightarrow 0,$

где  $y_1$  — концентрация смолистых веществ в растворе, находящемся внутри щепы, в первом экстракторе;

$z$  — содержание смолистых веществ в исходном сырье для данного растворителя;

$$p = \frac{L}{a}K$$

$L$  — количество растворителя, приливаемого в экстрактор за данный период экстракции;  
 $a$  — количество раствора, поглощенного щепой;  
 $k$  — коэффициент распределения;

$$Q = \left( \frac{L}{a} - 1 \right) K$$

$u_n$  — концентрация смолистых веществ в растворе, находящемся внутри щепы, в  $n$ -ом экстракторе;  
 $u_m$  — то же в экстракторе  $m$ ;  
 $n$  — число экстракторов в экстракционной батарее;  
 $m$  — любой номер экстрактора в батарее.

Целью данной работы явилось исследование процесса извлечения смолистых веществ из пневого осмола различной степени зрелости при противоточной экстракции органическими растворителями и выяснение следующих положений:

1) Закономерностей распределения смолистых веществ между двумя растворами и извлечения экстрагируемых веществ по экстракторам при противоточной экстракции в зависимости от содержания экстрагируемых веществ в исходном сырье, соотношения фаз и природы органического растворителя.

2) Применимости уравнения Козлова — Смоленского для расчета процесса экстракции в системе твердое тело — жидкость.

3) Влияние степени зрелости осмола и влаги, содержащейся в древесной щепе, на процесс экстракции и на выход смолистых веществ.

Для выполнения экспериментальной части работы нами было заготовлено сырье — средние пробы зрелого и свежего пневого осмола с различным содержанием смолистых веществ и влаги. Всего было приготовлено шесть образцов. На каждый образец пневого осмола выкорчевывалось по три пня. Разделку пней и отбор средних проб производили по методике, описанной Андерсеном [3].

При разделке пней были отобраны средние пробы опилок для каждого из образцов с целью определения содержания в них смолистых веществ и влаги.

Результаты анализов приведены в табл. 1.

Таблица 1

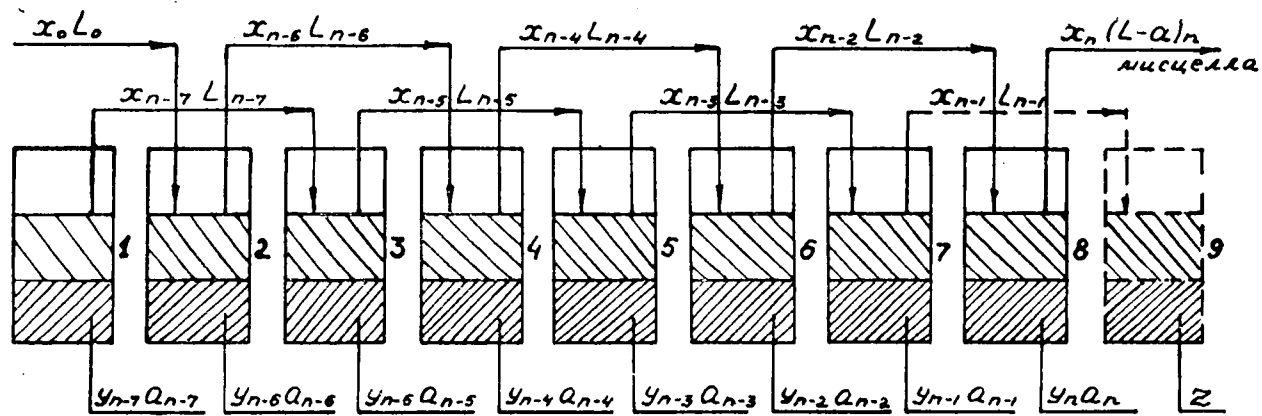
№ образца	Возраст пневого осмола	Влажность	Количество смолистых веществ, экстрагируемых органическими растворителями в % к весу абс. сух. древесины				
			бутанол	спирто-бензол	дихлорэтан	этиловый эфир	бензин «Калоша»
1	18	8,92	31,99	30,78	29,47	29,05	27,11
2	17	12,43	23,92	23,68	22,36	21,72	21,02
3	14	37,25	13,68	12,63	12,70	12,53	11,88
4	1	18,77	7,96	9,71	7,77	7,64	6,79

Из таблицы видно, что наибольшей экстрагирующей способностью обладает бутиловый спирт и спирто-бензольная смесь и наименьшей — бензин «Калоша».

В качестве экстрагентов нами были взяты два органических растворителя: бензин «Калоша» и первичный нормальный бутиловый спирт.

Экстракция осуществлялась в установке, состоящей из восьми экстракторов (рис. 1), каждый из которых представлял собой сосуд,

1 цикл



2 цикл

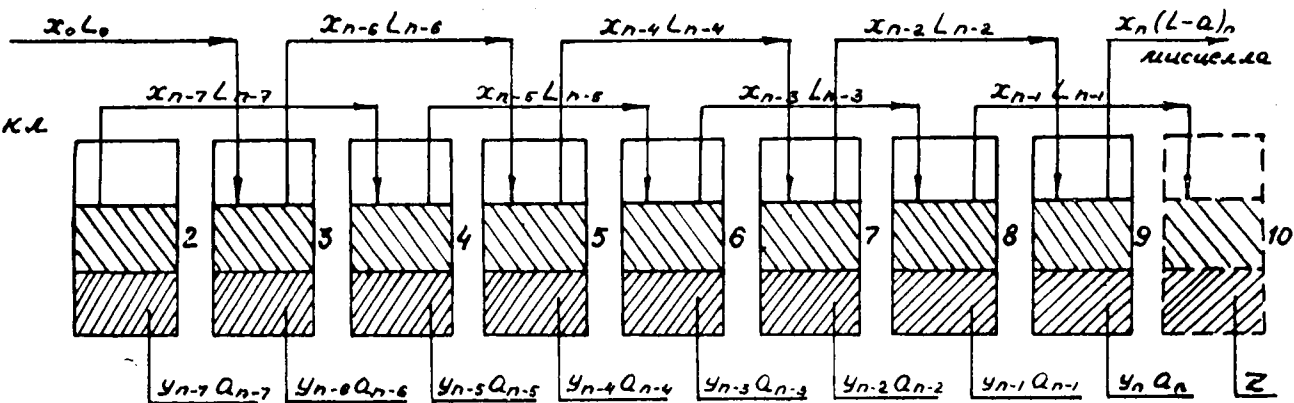


Рис. 1. Схема лабораторной установки.

снабженный обратным холодильником и двумя отводами с пришлифованными кранами. Навески измельченной щепы пневого осмола помещались в экстрактор и заливались тем или иным растворителем в количестве, определяемом условиями опыта.

Жидкость и щепка находились в каждом экстракторе в течение одного часа при температуре кипения растворов. После этого раствор из экстрактора  $n-1$  переливался в экстрактор  $n+1$ , а раствор из экстрактора  $n-2$  в экстрактор  $n$ . Раствор, слитый с  $n$ -го экстрактора, шел как готовый экстракт.

Прозекстрагированная щепка, оставшаяся в первом экстракторе, считалась отработанной и выводилась из цикла экстракции. К щепке, оставшейся во втором экстракторе, приливался свежий растворитель (лишенный смолистых веществ) в том объеме, в каком он приливался в начале опыта. Этот экстрактор при следующем (втором) цикле являлся по отношению к другим экстракторам первым. На этом заканчивался один цикл экстракции.

Для достижения стабильного состояния, таких циклов в каждом опыте проводилось, как минимум, в два раза больше числа экстракторов в батарее. После этого батарея останавливалась, растворы сливались в тарированные колбы, взвешивались, затем определялся их объем и удельный вес пикнометрическим методом. Отгонка растворителя и уваривание смолистых веществ производились обычными способами.

Концентрация смолистых веществ выражалась в весовых процентах.

В щепке, удаленной из экстракторов, определялся вес раствора смолистых веществ. Затем щепка помещалась в бумажные патроны и экстрагировалась в аппарате Сокслета в течение 8 часов (в час делалось 2—3 слива). Экстрагирование производилось тем растворителем, который был использован в данном опыте. Концентрация смолистых веществ в растворе, проникшем в щепку, так же выражалась в весовых процентах.

Концентрация смолистых веществ в растворе, находящемся вне щепки, обозначалась через  $x$ , а внутри щепки через  $y$ . Коэффициент распределения, представляющий собой отношение концентрации смолистых веществ в растворах, находящихся вне и внутри щепки, вычислялся для каждого экстрактора.

Расчетные концентрации смолистых веществ в растворах, находящихся внутри щепки, определялись по формуле (5), а вне щепки по формуле

$$x_m = Ky_m \quad (9)$$

Проценты извлечения смолистых веществ по экстракторам вычислялись по следующим формулам:

$$\begin{aligned} G_1 &= \frac{y_2 - y_1}{z} \cdot 100 \\ G_2 &= \frac{y_3 - y_2}{z} \cdot 100 \\ &\dots \dots \dots \\ G_n &= \frac{y_{n+1} - y_n}{z} \cdot 100 \end{aligned} \quad (10)$$

где  $G_1$ ;  $G_2$ ;  $G_3 \dots G_n$  — процент извлечения смолистых веществ в экстракторах 1; 2; 3...  $n$ ;

$y_1$ ;  $y_2$ ;  $y_3 \dots y_n$  — концентрация смолистых веществ в растворах, находящихся внутри щепки, в экстракторах 1; 2; 3...  $n$ .

С каждым образцом пневого осмола и каждым органическим растворителем были проведены две серии опытов при различном соотношении фаз. Всего было проведено 36 опытов.

В настоящей работе приведены результаты экстракции четырех наиболее характерных образцов бензином «Калоша» и бутиловым спиртом.

При изучении закономерности распределения смолистых веществ в растворе вне и внутри щепы начальное содержание их в исследуемой щепе для каждого образца и экстрагента принималось то, которое было определено в аппарате Сокслета. Результаты исследования даны в табл. 2 и 3.

Из данных таблиц видно, что при увеличении содержания смолистых веществ в исходном сырье концентрация их в растворах, находящихся вне и внутри щепы, для обоих взятых растворителей повышается.

В случае экстракции бутиловым спиртом концентрации смолистых веществ в растворах, находящихся вне и внутри щепы во всех экстракторах ниже, чем при экстракции бензином. Исключение составляет раствор, находящийся вне щепы, в восьмом экстракторе, где концентрация смолистых веществ при экстракции бутиловым спиртом выше. Эта закономерность наблюдается как при соотношении фаз 1 : 3, так и при соотношении фаз 1 : 6.

Таким образом, экстрагирование бутиловым спиртом приводит с одной стороны к получению более высокого содержания смолистых веществ в мисцелле, а с другой — к уменьшению содержания смолистых веществ в обработанной щепе.

С этой точки зрения бутиловый спирт более выгодный растворитель для смолистых веществ, чем бензин. При увеличении соотношения фаз концентрации смолистых веществ в обеих фазах уменьшаются, а степень извлечения смолистых веществ для всех образцов и растворителей возрастает.

Закономерность изменения концентраций смолистых веществ в растворах, находящихся вне и внутри щепы, для взятых образцов и растворителей можно считать одинаковой.

В случае экстрагирования образцов № 1 и № 2 бутиловым спиртом при соотношении фаз 1 : 3 количество смолистых веществ, извлекаемых в каждом экстракторе, постепенно возрастает от первого (хвостового) экстрактора к восьмому (головному) экстрактору включительно.

При экстрагировании этих же образцов бензином и образцов № 3 и № 4 бутиловым спиртом и бензином «Калоша» при соотношении фаз 1 : 3 максимальное количество смолистых веществ извлекается в седьмых экстракторах, считая по ходу движения растворов.

С увеличением соотношения фаз максимальное количество смолистых веществ извлекается в восьмом экстракторе. Такое различие в извлечении смолистых веществ по экстракторам при изменении соотношения фаз может быть отнесено, главным образом, за счет следующих факторов: а) влаги, находящейся внутри древесины; б) воздуха, заполняющего межклеточные пространства и полости трахеид; в) повышения вязкости раствора смолистых веществ при уменьшенном соотношении фаз.

Влага, находящаяся в древесине, затрудняет проникновение растворителя по капиллярам внутрь древесины и понижает растворимость смолистых веществ в растворителе. Чем больше влажность древесины, тем меньше количество смолистых веществ, извлекаемых из щепы в последнем (головном) экстракторе при прочих равных условиях.

Воздух, заполняющий поры древесины, препятствует диффузии

Растворители	№ экстратора	Соотношение фаз	О б р а з е ц № 1				$\frac{x}{y}$
			концентрация смолистых веществ в %				
			о п ы т н а я		р а с ч е т н а я		
			x	y	x	y	
Б у т и л о в ы й с п и р т	1	1:3	0,27	0,61	0,25	0,66	0,3788
		1:6	0,05	0,16	0,04	0,19	0,2263
	2	1:3	0,66	1,46	0,60	1,54	0,3896
		1:6	0,13	0,45	0,12	0,50	0,2300
	3	1:3	1,20	2,71	1,12	2,83	0,3959
		1:6	0,27	0,96	0,25	1,02	0,2451
	4	1:3	1,97	4,53	1,86	4,66	0,3997
		1:6	0,52	1,78	0,48	1,88	0,2553
	5	1:3	3,05	7,06	2,89	7,13	0,4052
		1:6	0,95	3,36	0,91	3,52	0,2585
	6	1:3	4,58	10,19	4,26	10,43	0,4084
		1:6	1,70	5,72	1,62	5,95	0,2723
	7	1:3	6,74	15,00	6,48	15,08	0,4298
		1:6	3,01	10,23	2,94	10,42	0,2621
	8	1:3	9,32	21,77	9,27	20,83	0,4451
		1:6	5,27	17,50	6,16	17,55	0,2940
Б е н з и н "К а л о ш а"	1	1:3	0,52	1,40	0,42	1,70	0,2471
		1:6	0,07	0,38	0,055	0,51	0,1078
	2	1:3	1,14	3,23	0,96	3,58	0,2682
		1:6	0,22	1,19	0,18	1,3	0,1314
	3	1:3	1,90	5,24	1,62	5,68	0,2852
		1:6	0,45	2,15	0,35	2,40	0,1458
	4	1:3	2,81	8,20	2,57	8,59	0,2997
		1:6	0,76	3,61	0,62	3,92	0,1582
	5	1:3	3,90	11,35	3,62	11,54	0,3137
		1:6	1,22	5,64	1,06	6,02	0,1768
	6	1:3	5,22	14,30	4,94	14,75	0,3349
		1:6	1,88	8,53	1,74	8,81	0,1975
	7	1:3	6,80	18,45	6,73	18,80	0,3380
		1:6	2,85	12,47	2,72	12,93	0,2137
	8	1:3	8,72	23,45	8,69	23,37	0,3718
		1:6	4,23	18,37	4,23	18,22	0,2324

Таблица 2

извлече- ние смолистых веществ в %	О б р а з е ц № 2						извлече- ние смолистых веществ в %
	концентрация смолистых веществ в %				$\frac{x}{y}$		
	о п ы т н а я		р а с ч е т н а я				
	x	y	x	y			
3,11	0,19	0,44	0,17	0,49	0,3469	3,80	
1,09	0,03	0,12	0,03	0,14	0,1939	1,20	
4,57	0,45	1,10	0,41	1,17	0,3535	4,38	
1,84	0,09	0,35	0,08	0,39	0,2051	1,83	
6,47	0,82	2,00	0,76	2,08	0,3654	6,18	
3,04	0,18	0,70	0,16	0,77	0,2078	4,00	
8,74	1,34	3,26	0,23	3,36	0,3661	9,11	
5,80	0,35	1,53	0,32	1,50	0,2133	4,70	
11,66	2,08	5,13	1,98	5,25	0,3772	11,33	
8,59	0,63	2,50	0,58	2,62	0,2214	8,33	
14,80	3,12	7,43	2,99	7,60	0,3934	16,00	
15,80	1,11	4,28	1,05	4,45	0,2360	14,72	
22,00	4,58	10,91	4,41	10,92	0,4037	22,97	
25,20	1,95	7,44	1,90	7,60	0,2501	24,00	
26,15	6,63	15,81	6,60	15,70	0,4204	23,87	
37,97	3,39	12,81	3,33	12,58	0,2648	39,58	
6,65	0,47	1,36	0,38	1,64	0,2317	7,28	
3,06	0,056	0,24	0,044	0,34	0,1294	2,16	
7,54	1,00	2,88	0,82	3,26	0,2515	9,18	
3,68	0,15	0,65	0,12	0,80	0,1395	3,62	
10,47	1,61	4,65	1,38	5,21	0,2649	10,33	
5,47	0,30	0,36	0,24	1,57	0,1529	5,32	
11,72	2,32	7,05	2,00	7,41	0,2705	11,46	
7,57	0,54	2,44	0,47	2,70	0,1741	7,50	
10,55	3,14	9,42	2,78	9,85	0,2827	12,08	
10,06	0,90	3,97	0,81	4,29	0,1888	10,37	
14,69	4,10	12,12	3,84	12,42	0,3092	12,66	
14,89	1,47	5,98	1,31	6,50	0,2002	18,11	
16,54	5,15	14,82	4,98	15,11	0,3296	15,10	
19,10	2,37	10,03	2,30	10,35	0,2232	23,45	
15,70	6,38	18,38	6,31	18,32	0,3472	14,19	
34,38	3,79	15,60	3,75	15,34	0,2367	27,87	



Растворители	№ экстратора	Соотношение фаз	Образец № 3				
			концентрация смолистых веществ в %				$\frac{x}{y}$
			опытная		расчетная		
			x	y	x	y	
Бутиловый спирт	1	1:3	0,23	0,71	0,27	0,66	0,3239
		1:6	0,05	0,31	0,06	0,25	0,1548
	2	1:3	0,53	1,57	0,59	1,43	0,3375
		1:6	0,12	0,71	0,14	0,60	0,1690
	3	1:3	0,87	2,48	0,96	2,32	0,3508
		1:6	0,23	1,25	0,26	1,09	0,1920
	4	1:3	1,25	3,44	1,37	3,36	0,3634
		1:6	0,39	2,00	0,43	1,77	0,1950
	5	1:3	1,82	4,68	1,89	4,58	0,3889
		1:6	0,61	2,96	0,65	2,70	0,2061
	6	1:3	2,43	6,16	2,48	6,01	0,3944
		1:6	0,93	4,34	0,97	4,00	0,2143
	7	1:3	3,14	7,78	3,17	7,66	0,4036
		1:6	1,37	5,96	1,40	5,81	0,2300
	8	1:3	3,99	9,65	3,99	9,65	0,4135
		1:6	1,89	7,85	1,89	7,89	0,2413
Бензин "Калоша"	1	1:3	0,21	0,78	0,24	0,63	0,2692
		1:6	0,04	0,35	0,06	0,27	0,1143
	2	1:3	0,47	1,65	0,53	1,37	0,2848
		1:6	0,11	0,86	0,15	0,65	0,1279
	3	1:3	0,78	2,58	0,87	2,25	0,3023
		1:6	0,21	1,44	0,27	1,18	0,1458
	4	1:3	1,14	3,59	1,27	3,28	0,3175
		1:6	0,36	2,17	0,43	1,91	0,1659
	5	1:3	1,60	4,80	1,75	4,53	0,3333
		1:6	0,60	3,40	0,67	2,95	0,1732
	6	1:3	2,24	6,27	2,32	6,00	0,3535
		1:6	0,92	4,74	0,98	4,35	0,1941
	7	1:3	2,98	8,12	2,99	7,74	0,3674
		1:6	1,37	6,75	1,43	6,32	0,2030
	8	1:3	3,98	10,34	3,79	9,80	0,3864
		1:6	2,05	9,05	2,05	9,05	0,2261

Таблица 3

извлече- ние смолистых веществ в %	Образец № 4					$\frac{x}{y}$	извлече- ние смолистых веществ в %
	концентрация смолистых веществ в %						
	опытная		расчетная				
	x	y	x	y			
7,68	0,08	0,33	0,10	0,29	0,2424	6,38	
3,57	0,02	0,18	0,02	0,12	0,0944	2,97	
8,12	0,19	0,76	0,23	0,65	0,2500	7,70	
4,82	0,04	0,38	0,058	0,28	0,1053	4,45	
8,58	0,34	1,28	0,39	1,10	0,2656	8,30	
6,70	0,08	0,65	0,11	0,53	0,1176	6,62	
10,90	0,53	1,84	0,59	1,66	0,2880	11,12	
8,58	0,15	1,13	0,18	0,88	0,1327	8,60	
13,21	0,78	2,59	0,83	2,35	0,3012	12,00	
12,32	0,26	1,71	0,29	1,40	0,1520	10,81	
14,46	1,10	3,40	1,14	3,21	0,3235	18,40	
14,46	0,41	2,44	0,44	2,15	0,1680	13,63	
16,70	1,47	4,34	1,51	4,27	0,3387	18,40	
16,34	0,65	3,36	0,69	3,25	0,1935	21,95	
13,84	1,98	5,58	1,98	5,58	0,3542	17,35	
29,91	1,00	4,84	1,00	4,84	0,2665	28,34	
7,21	0,12	0,48	0,13	0,41	0,2500	7,69	
4,23	0,03	0,22	0,03	0,18	0,1227	4,07	
7,71	0,26	1,01	0,28	0,89	0,2574	8,43	
4,81	0,08	0,50	0,08	0,43	0,1300	5,67	
8,37	0,42	1,59	0,46	1,45	0,2642	8,57	
5,05	0,12	0,89	0,14	0,76	0,1348	6,98	
10,02	0,60	2,18	0,66	2,09	0,2752	10,60	
10,19	0,20	1,37	0,22	1,22	0,1460	7,55	
13,02	0,84	2,91	0,89	2,84	0,2887	12,33	
11,10	0,29	1,89	0,33	1,79	0,1534	10,88	
14,50	1,12	3,76	1,17	3,72	0,2979	13,64	
16,65	0,44	2,64	0,47	2,60	0,1667	15,84	
18,39	1,43	4,70	1,48	4,70	0,3043	15,10	
19,06	0,65	3,73	0,67	3,67	0,1743	20,46	
14,32	1,84	5,85	1,84	5,85	0,3148	16,10	
25,02	0,93	5,11	0,93	5,11	0,1827	25,92	

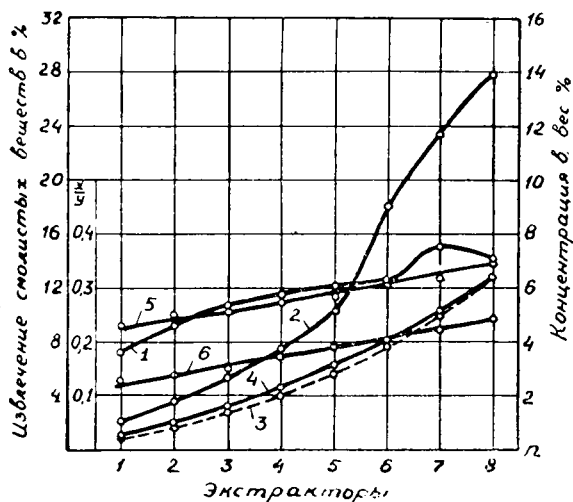


Рис. 2 Изменение концентрации, степени извлечения и коэффициента распределения смолистых веществ при экстракции образца № 2 бензином «Калоша» в зависимости от порядкового номера экстрактора.

Обозначения: Извлечение смолистых веществ по экстракторам при соотношении фаз 1:3 (1) и 1:6 (2); экспериментальные (3) и расчетные (4) концентрации смолистых веществ в растворе вие шены при соотношении фаз 1:3; коэффициент распределения при соотношении фаз 1:3 (5) и 1:6 (6).

растворителя внутрь древесины, вследствие чего в последнем экстракторе, в который загружена свежая неэкстрагированная щепка, проникновение растворителя замедляется.

С увеличением отношения между фазами понижается концентрация смолистых веществ и уменьшается вязкость раствора. Менее вязкий раствор легче проникает по капиллярам внутрь древесины, лучше растворяет смолистые вещества и обладает вследствие этого большей экстрагирующей способностью.

Зависимость извлечения смолистых веществ и коэффициента распределения от порядкового номера экстрактора в случае экстракции образца № 2 бензином графически представлена на рис. 2.

Из табл. 2 и рис. 2 видно, что коэффициент распределения смолистых веществ от первого (хвостового) экстрактора к восьмому (головному) экстрактору постепенно увеличивается по закону прямой линии.

Увеличение коэффициента распределения в направлении от первых к последним экстракторам можно объяснить следующим: в начале процесса в головных экстракторах та часть экстрагируемых смолистых веществ, которая находится в открытых смоляных каналах и разрезанных трахеидах, извлекается быстрее и в общем выходе смолистых веществ занимает большую долю. В хвостовых экстракторах экстракционной батареи увеличивается доля более трудно экстрагируемых веществ, и скорость экстракции падает. Увеличение коэффициента распределения в направлении от первых экстракторов к последним происходит также за счет увеличения экстрагируемых свойств экстрагента вследствие постепенного его обогащения скипидаром. В первом экстракторе экстракционной батареи содержание скипидара в экстрагенте наименьшее. При переключении экстракторов к головной части батареи количество скипидара в экстрагенте увеличивается, и вместе с тем растет его экстрагирующая способность.

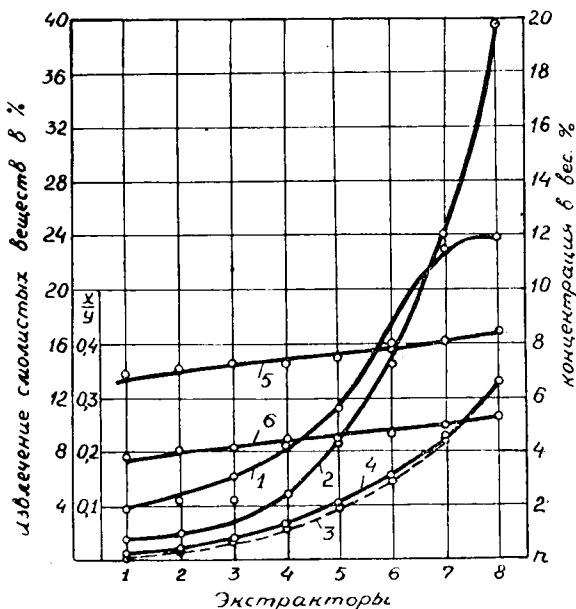


Рис. 3. Изменения концентрации, степени извлечения и коэффициента распределения смолистых веществ при экстракции образца № 2 бутиловым спиртом в зависимости от порядкового номера экстрактора. (Обозначения те же, что и на рис. 2).

Из табл. 2 и 3 видно, что коэффициент распределения также зависит от содержания экстрагируемых веществ и влаги в исходном сырье, соотношения фаз и природы органического растворителя.

С увеличением содержания смолистых веществ в исходном материале для одного и того же растворителя коэффициент распределения возрастает, а разность между начальными и конечными его значениями уменьшается. При увеличении соотношения фаз коэффициенты распределения смолистых веществ уменьшаются, а разность между начальными и конечными величинами коэффициента распределения остается постоянной.

При экстрагировании бутиловым спиртом коэффициент распределения получается наибольший, а изменение коэффициента распределения в процессе экстракции наименьшее (рис. 3).

В случае экстракции бензином зрелого пневого осмола (образцы № 1 и № 2) значение коэффициентов распределения получается наименьшее, а разность между начальными и конечными значениями коэффициентов — наибольшая.

При выводе формул мы допустили, что соотношение фаз и коэффициент распределения по экстракторам являются постоянными.

В процессе работы экспериментально установлено, что соотношение фаз можно считать постоянным по всем экстракторам, кроме восьмого, в котором соотношение фаз меньше, чем в каждом из остальных. Что касается коэффициента распределения смолистых веществ, то, как видно из табл. 2 и 3, он изменяется в зависимости от порядкового номера экстрактора в экстракционной батарее.

Изменение коэффициента распределения в процессе экстракции вызывает расхождение между опытными и расчетными величинами.

Установлено, что расхождение во всех случаях экстракции уменьшается по направлению к головной части батареи и в восьмом (головном) экстракторе опытные и расчетные концентрации совпадают.

При увеличении содержания экстрагируемых веществ в исходном материале разность между начальными и конечными значениями коэффициентов распределения уменьшается. В этом случае расхождение между опытными и расчетными величинами меньше.

При увеличении соотношения фаз разность между коэффициентами распределения в начале и конце процесса экстракции для одного и того же образца почти не изменяется, но относительное расхождение между ними возрастает, вследствие чего возрастает расхождение между опытными и расчетными концентрациями.

В процессе работы установлено, что при увеличении соотношения фаз содержание смолистых веществ в растворах, находящихся как внутри, так и вне щепы, уменьшается, что находится в полном соответствии с формулами (1), (3), (5), (9).

Из таблиц видно, что для обоих растворителей и всех исследованных образцов, концентрации смолистых веществ в растворах, находящихся вне и внутри щепы, возрастают с увеличением порядкового номера экстрактора, что можно видеть и из формул (5), (9).

Из рис. 2 и 3 видно, что характер изменения расчетных и опытных концентраций смолистых веществ примерно одинаков.

В табл. 4 для всех исследованных образцов даны концентрации смолистых веществ в растворах (вне и внутри щепы) и степень извлечения их бутиловым спиртом и бензином «Калоша» при таком начальном содержании смолистых веществ, которое имеет данный образец пневого осмола.

Т а б л и ц а 4

№ образца	Соотношение фаз	Бутиловый спирт			Бензин «Калоша»		
		концентрация смолистых веществ		степень извлечения смолистых веществ	концентрация смолистых веществ		степень извлечения смолистых веществ
		$x_8$	$y_1$		$x_8$	$y_1$	
1	1:3	9,27	0,66	97,50	8,69	1,70	93,76
	1:6	5,16	0,19	98,73	4,23	0,52	98,14
2	1:3	6,60	0,49	97,64	6,36	1,64	92,28
	1:6	3,33	0,14	98,86	3,75	0,34	98,40
3	1:3	3,99	0,71	93,49	3,98	0,78	93,53
	1:6	1,89	0,31	96,70	2,05	0,35	96,11
4	1:3	1,98	0,33	95,18	1,84	0,48	93,06
	1:6	1,00	0,18	97,37	0,93	0,22	97,37

Из данных табл. 4 видно, что степень извлечения смолистых веществ из всех исследованных образцов древесной щепы в случаях экстракции бутиловым спиртом и бензином «Калоша» при соотношении фаз 1:3 меньше, чем при соотношении 1:6.

Для соотношения фаз 1:6 степень извлечения смолистых веществ практически можно считать одинаковой для обоих растворителей и всех исследованных образцов.

При соотношении фаз 1:3 степень извлечения смолистых веществ (при исследовании всех взятых образцов) бутиловым спиртом выше, чем бензином.

Приняв экстрагирующую способность бутилового спирта за единицу, на основании данных табл. 1 мы сделали пересчеты, результаты которых приведены в табл. 5.

Таблица 5

Номер образца	1	2	3	4
Бутиловый спирт	1	1	1	1
Бензин «Калоша»	0,85	0,88	0,87	0,85

При данном соотношении экстрагирующей способности взятых для исследования экстрагентов степень извлечения ими смолистых веществ (по данным табл. 5) показана в табл. 6.

Из табл. 4 и 6 можно видеть, что чем ниже содержание смолистых веществ и влаги в исходной щепе, тем выше степень извлечения и меньше концентрации смолистых веществ в растворе, находящемся внутри щепы для обоих органических растворителей при одном и том же соотношении фаз и одинаковом возрасте пней.

С увеличением соотношения фаз степень извлечения смолистых веществ из осмола возрастает, а концентрации их в растворах вне и внутри щепы для обоих взятых органических растворителей при одной и той же влажности щепы и возрасте пня уменьшаются. Бутиловый спирт извлекает больше смолистых веществ, чем бензин «Калоша», в особенности при меньшем соотношении фаз.

Для того, чтобы установить зависимость выхода смолистых веществ от возраста пневого осмола, в табл. 7 приведены данные расчета. В них за начальное содержание смолистых веществ принято то, которое соответствует данному экстрагенту для 18-летнего осмола (по определению в аппарате Сокслета).

Из табл. 7 видно, что с уменьшением возраста пневого осмола выход смолистых веществ при применении обоих растворителей падает. Для бутилового спирта выход смолистых веществ из одного и того же образца по отношению к 18-летнему осмолу примерно одинаков. Для бензина «Калоша» выход смолистых веществ несколько выше, чем при экстракции бутиловым спиртом. Объяснить это, по-видимому, можно

тем, что при экстракции бензином образца 18-летнего осмола, содержащего большое количество труднорастворимых окисленных смоляных кислот, общий выход смолистых веществ уменьшается.

С уменьшением соотношения фаз и возраста пневого осмола для одного и того же образца при применении обоих растворителей выход смолистых веществ примерно одинаков, и для образца одногодичной спелости составляет около 23% от выхода смолистых веществ при экстракции 18-летнего осмола.

Таблица 6

№ образца	Соотношение фаз	Степень извлечения смолистых веществ в пересчете на экстрагирующую способность бутанола	
		бутанол	бензин
1	1:3	97,50	79,70
	1:6	98,73	83,42
2	1:3	97,64	81,21
	1:6	98,86	86,59
3	1:3	93,49	81,37
	1:6	96,70	83,62
4	1:3	95,18	79,10
	1:6	97,37	82,76

Таблица 7

№ образца	Соотношение фаз	Выход смолистых веществ	
		бутиловый спирт	бензин «Калоша»
1	1:3	97,50	93,76
	1:6	98,76	98,14
2	1:3	73,02	74,11
	1:6	73,93	79,03
3	1:3	40,03	41,09
	1:6	41,41	42,22
4	1:3	23,66	23,34
	1:6	24,21	24,42

На основании данных табл. 1 и 6 (по бутиловому спирту) нами вычислены соотношения выходов смолистых при применении различных экстрагентов (в процентах от первоначального количества этих веществ, извлеченных из образца 18-летнего возраста). Результаты вычислений даны в табл. 8.

Т а б л и ц а 8

№ образца	Соотношение фаз	Выход смолистых веществ	
		бу спирт	бензин „Калоша“
1	1:3	97,50	67,50
	1:6	98,73	70,69
2	1:3	73,06	53,59
	1:6	73,95	56,89
3	1:3	40,02	30,22
	1:6	41,35	31,05
4	1:3	23,68	16,77
	1:6	24,23	17,57

Из табл. 8 видно, что с уменьшением возраста пневого осмола выход смолистых веществ значительно уменьшается для каждого из взятых растворителей. С увеличением соотношения фаз выход смолистых веществ для одного и того же образца и растворителя несколько возрастает. При использовании осмола свежей заготовки (одного года после рубки) выход смолистых веществ составляет 17% от потенциально

возможного выхода их из осмола 18-годичной спелости.

Следовательно, использование свежего осмола экономически будет оправдываться только в том случае, если переработка будет комплексной.

### Выводы

1. Характер изменения концентраций смолистых веществ в растворе внутри и вне щепы по экстракторам как по результатам опыта, так и вычисленных по предложенным формулам, для всех экстрагентов аналогичен.

2. С увеличением соотношения фаз  $L : a$  повышается степень извлечения смолистых веществ из щепы осмола и понижается концентрация смолистых веществ в растворах внутри и вне щепы.

3. С увеличением параметра  $p$  концентрации смолистых веществ в щепе уменьшаются, причем в первом (хвостовом) экстракторе концентрация стремится к нулю, а в последнем (головном) к асимптоте (7).

4. С повышением концентрации смолистых веществ в растворах вне и внутри щепы, коэффициент распределения возрастает по закону прямой линии.

5. С понижением содержания влаги в щепе повышается степень извлечения и уменьшается концентрация смолистых веществ в растворе внутри щепы при одном и том же соотношении фаз и одинаковом возрасте пней.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. В. Н. Козлов, Б. И. Смоленский. ЖПХ, т. 12, 1950, стр. 1290.
- [2]. Романков, Бао-Ч жи-Цюань. «Труды Ленинградского технологического института имени Ленсовета» вып. XXXIX, 1957, стр. 44. [3]. Andersen. Ind. Eng. Chem. 38, 1946, p. 450—454. [4]. Armstrong and Kammermeier. Ind. Eng. Chem. 34, 1942, p. 1231. [5]. Baker. Trans. Am. Inst. Chem. Ind. 32, 1936, p. 62—72. [6]. Crossberg. Ind. Eng. Chem. 42, 1950, p. 154. [7]. Elgin. Ind. Eng. Chem. 42, 1957, p. 47. [8]. Hawley. Ind. Eng. Chem. 9, 1917, p. 866. [9]. Kenyon, Kruse and Clark. Ind. Eng. Chem. 40, 1948, p. 186. [10]. Passino. Ind. Eng. Chem. 41, 1949, p. 280. [11]. Ravenscroft. Ind. Eng. Chem. 28, 1946, p. 351—355. [12]. Ruth. Chem. Eng. Progress, 44, 1948, p. 71—80. [13]. Sheibel. Chem. Eng. Progress, 49, 1953, p. 354—358.