

УДК [668.486:66.061.51:634.0.892.6]:51.001.57

Е.Н. Коптелова, Н.А. Кутакова, С.И. Третьяков

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

Коптелова Елена Николаевна окончила в 2004 г. Поморский государственный университет имени М.В. Ломоносова, аспирант кафедры лесохимических производств Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Имеет 8 печатных работ в области изучения экстрактивных веществ.
E-mail: elen-koptelova@yandex.ru



Кутакова Наталья Алексеевна окончила в 1975 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, профессор кафедры лесохимических производств Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Имеет около 50 научных трудов в области технологии сорбентов и экстрактивных веществ.
E-mail: lesochim@agtu.ru



Третьяков Сергей Иванович родился в 1946 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, профессор кафедры лесохимических производств, зав. кафедрой стандартизации, метрологии и сертификации Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Имеет около 70 научных трудов в области химической переработки древесины.
E-mail: lesochim@agtu.ru



ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ МАССОПЕРЕНОСА В ПРОЦЕССЕ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ БЕРЕСТЫ

Рассмотрены основные стадии массообменного процесса экстрагирования бересты, предложен алгоритм расчета и определены коэффициенты внутренней диффузии.

Ключевые слова: береста, бетулин, массообмен, диффузия, массоотдача, экстрактивные вещества.

В березовой коре (бересте) содержится бетулин, который может найти самое разнообразное применение [2]. Экстрагирование бересты с целью выделить бетулин и другие экстрактивные вещества (ЭВ) является массообменным процессом, осложненным капиллярно-пористой структурой.

Вопросами математического описания скорости диффузионного извлечения целевых компонентов из твердых пористых тел занимались различные авторы. При этом в основном использовались методы аналогии переноса теплоты и массы и решения полученного таким образом уравнения диффузии с соответствующими граничными и начальными условиями [3]. Анализ возмож-

ных вариантов решения приведен в монографии [1]. Подробно проанализированы процессы, идущие в капиллярно-пористых телах [5].

Кинетику переноса вещества из твердого тела в жидкую фазу можно описать обобщенной зависимостью

$$(X_n - \bar{X}) / (X_n - y_0) = f(\text{Fo}_d, \text{Bi}, \Gamma, b), \quad (1)$$

где X_n, \bar{X}, y_0 – концентрация распределяемого вещества соответственно начальная и текущая в твердом теле и в жидкой фазе;

Fo_d – диффузионный критерий Фурье, $\text{Fo}_d = D\tau/l^2$;

D – коэффициент внутренней диффузии (массопроводности);

τ – продолжительность процесса экстрагирования;

l – определяющий линейный размер (для пластины – половина толщины, для шара и цилиндра – радиус R);

$\text{Bi} = \beta l/D$ – критерий Био;

β – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе;

Γ – симплекс геометрического подобия, характеризующий форму и размеры частиц;

b – отношение суммарного объема твердых частиц к объему жидкой фазы.

Явный вид зависимости (1) при условии постоянства критерия Bi приведен в работе [1]. Для периодического, прямоточного и противоточного процессов решение имеет следующий вид:

$$\frac{X_n - \bar{X}}{X_n - y_0} = \frac{1}{1+b} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4(v+1) \exp(-\mu_n^2 \text{Fo}_d)}{\left(1 + \frac{2}{\text{Bi}}\right) \mu_n^2 - 2(v+1) \left[\frac{\mu_n^2}{\text{Bi}} - 2(v+1)b \right] + \left[\frac{\mu_n^2}{\text{Bi}} - 2(v+1)b \right]^2}, \quad (2)$$

где n – числа натурального ряда;

$v = \frac{1}{2}(\Gamma - 1)$, для пластины $v = -\frac{1}{2}$, для цилиндра $v = 0$, для сферы $v = \frac{1}{2}$;

μ_n – корни характеристического уравнения.

При $\text{Bi} \rightarrow \infty$ (процесс лимитируется внутренней диффузией) уравнение (2) приобретает следующий вид:

$$\frac{X_n - \bar{X}}{X_n - y_0} = \frac{1}{1+b} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4(v+1) \exp(-\mu_n^2 \text{Fo}_d)}{\mu_n^2 + 4(v+1)^2 b(1+b)},$$

при $\text{Bi} \ll 1$ (процесс лимитируется внешней диффузией):

$$\frac{X_n - \bar{X}}{X_n - y_0} = \frac{1}{1+b} \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\mu_n^2 \text{Fo}_d) \right].$$

Уравнение (2) можно записать в упрощенном виде:

$$\frac{X_n - \bar{X}}{X_n - y_0} = \frac{1}{1+b} - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-\mu_n^2 \text{Fo}_d). \quad (3)$$

Здесь A_n – параметр, определяющий форму частицы.

Уравнения для определения A_n и μ_n , полученные для тел разной формы, приведены в табл. 1 [1, 3, 5].

Таблица 1

Параметр	Уравнение для тела в форме		
	пластины	цилиндра	шара
A_n	$A_n = \frac{2}{\left(\frac{\mu_n^2}{Bi} - b\right)^2 + \mu_n^2 \left(\frac{1}{Bi} + 1\right) + b}$	$A_n = \frac{4}{\mu_n^2 + \left(2b - \frac{\mu_n^2}{Bi}\right)^2 + 4b}$	$A_n = \frac{6}{\left(3b - \frac{\mu_n^2}{Bi}\right)^2 + \mu_n^2 \left(1 - \frac{1}{Bi}\right) + 9b}$
A_n при $Bi \rightarrow \infty$	$A_n = \frac{2}{\mu_n^2 + b(1+b)}$	$A_n = \frac{4}{\mu_n^2 + 4b(1+b)}$	$A_n = \frac{6}{\mu_n^2 + 9b(1+b)}$
μ_n	$ctg\mu = \frac{\mu}{Bi} - \frac{b}{\mu}$	$\frac{J_0(\mu)}{J_1(\mu)} = \frac{\mu}{Bi} - \frac{2b}{\mu}$	$ctg\mu = \frac{1}{\mu} + \frac{1}{\frac{3b}{\mu} - \frac{\mu}{Bi}}$
μ_n при $Bi \rightarrow \infty$	$tg\mu = -\frac{\mu}{b}$	$\frac{J_0(\mu)}{J_1(\mu)} = -\frac{\mu}{2b}$	$ctg\mu = \frac{1}{\mu} + \frac{\mu}{3b}$

Уравнения для определения μ_n (характеристические) решаются графически или численными методами. Ряд в правой части уравнения (3) быстро сходится. При экстрагировании растительных материалов критерий $Fo_d > 0,1$, поэтому можно ограничиться первым членом ряда, что вносит существенные упрощения в расчет. Первый корень характеристического уравнения для шара выражается формулой

$$\mu_1 = [3Bi(1+b)]^{1/2}.$$

Коэффициент внутренней диффузии D , входящий в критерии Fo_d и Bi , определяется опытным путем. Наиболее доступным способом экспериментального исследования кинетики процесса массообмена в системе твердое тело – жидкость является проведение периодического процесса в аппарате с мешалкой, куда загружаются определенное количество твердого вещества и жидкости и где можно проконтролировать изменение концентрации раствора во времени. Если эксперимент проводится достаточно длительное время, то устанавливается равновесие. При этом принимается, что равновесная концентрация извлекаемого вещества в растворе, заполняющем поры твердого тела, такая же, как в и полученном растворе – y_p .

При $\tau \rightarrow \infty$ и $Fo_d \rightarrow \infty$ из уравнения (3) для периодического процесса ($y_0 = y_n$) имеем

$$\frac{X_n - y_p}{X_n - y_n} = \frac{1}{1+b}, \quad (4)$$

где y_p – равновесная концентрация в экстракте;
 y_n – начальная концентрация экстрагента (растворителя).

Отсюда следует:

$$b = (y_p - y_n)(X_n - y_p).$$

Если ограничиться одним членом ряда, то при подстановке $1/(1 + b)$ из (4) в (3), получим выражение

$$\frac{\bar{X}' - y_p}{X_n - y_n} = B_1 \exp(-\mu_1^2 Fo_d), \quad (5)$$

где $B_1 = bA_1$.

Здесь \bar{X}' – средняя концентрация извлекаемого вещества, находящегося в порах твердого тела в произвольный момент времени. Ей соответствует средняя концентрация раствора \bar{y} . Согласно условию материального баланса

$$y_p - \bar{y} = b(\bar{X}' - y_p). \quad (6)$$

Правая часть этого равенства определяет относительное количество вещества, которое перешло в экстракт из твердого тела за время от рассматриваемого момента до конца опыта, левая – приращение концентрации раствора за этот же период времени. Из уравнения (5), используя соотношение (6), выразим

$$\frac{y_p - \bar{y}}{X_n - y_n} = B_1 \exp(-\mu_1^2 Fo_d)$$

или

$$\ln \frac{y_p - \bar{y}}{X_n - y_n} = \ln B_1 - \mu_1^2 \frac{D\tau}{l^2}. \quad (7)$$

В качестве линейного размера l для учета трехмерности процесса массопроводности в анизотропных телах можно применять эквивалентный размер. При этом реальное трехмерное тело условно приводится к эквивалентному одномерному. Анизотропность бересты требует учета неравномерности направлений, по которым идет извлечение. Основным размером бересты является ее размер по толщине образца в радиальном направлении к оси ствола дерева. Однако расчет по пластине не может быть принят, так как именно радиальное направление является наиболее затрудненным для диффузии. Береста обладает защитными свойствами именно в радиальном направлении, и диффузия в этом направлении практически отсутствует. Поэтому расчет массообмена проводится по площади поверхности бересты с учетом свойств, которые она как изотропное тело имеет в поперечном (тангенциальном) направлении. Сопротивление массопереносу к радиальной и продольной поверхностям заменяется равноценным увеличением пути диффузии распределяемого вещества.

Литературных данных об эффективности извлечения ЭВ через различные поверхности бересты нет. Нами установлено, что скорость диффузии в продольном и радиальном направлениях соответственно в 6 и 16 раз меньше, чем в тангенциальном. Значения коэффициентов анизотропии в бересте, обеспечивающих наилучшую сходимость экспериментальных и расчетных данных,

определены методом подбора на основе имеющихся литературных данных по анизотропии древесины, результатов микроскопического исследования структуры бересты, выполненного нами, а также сравнительного анализа кинетических кривых при различном соотношении размеров образцов бересты в различных направлениях.

Приведенный радиус частички бересты

$$\frac{1}{R^2} = \frac{1}{R_1^2} + \frac{1}{(6R_2)^2} + \frac{1}{(16R_3)^2}, \quad (8)$$

где R_1, R_2, R_3 – полудлина ребра частички соответственно в тангенциальном, продольном и радиальном направлениях.

В соответствии с данными табл. 1 для преобразованной сферической частицы получены следующие уравнения:

$$\frac{6}{\left(3b - \frac{\mu_1^2}{Bi}\right)^2 + \mu_1^2 \left(1 - \frac{1}{Bi}\right) + 9b} = B_1; \quad (9)$$

$$\operatorname{ctg} \mu_1 = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\frac{3b}{\mu_1} - \frac{\mu_1}{Bi}}; \quad (10)$$

$$\mu_1^2 \frac{D}{R^2} = \operatorname{tg} \alpha. \quad (11)$$

Для определения μ_1 из (9) и (10) получаем

$$\left(\frac{\mu_1^2}{-1 + \mu_1 \operatorname{ctg} \mu_1} + 0,5\right)^2 + \mu_1^2 = 6b \left(\frac{1}{B_1} - 1\right) + \frac{1}{4}. \quad (12)$$

По уравнению (12) графическим или численным методом находится μ_1 , по уравнению (11) – D , по уравнению (10) – критерий Bi . Критерий Фурье рассчитывается на основании полной продолжительности опыта с помощью формулы $Fo = D\tau/R^2$.

Целью экспериментальных исследований являлось определение лимитирующей стадии процесса массообмена и коэффициентов внутренней диффузии в процессе извлечения экстрактивных веществ (ЭВ) и бетулина при экстрагировании бересты.

В качестве исходного сырья применяли техническую бересту, полученную при окорке фанерного кряжа на Архангельском фанерном заводе. Содержание ЭВ в бересте составляло 34 %, бетулина – 25 %. Количественное содержание бетулина в экстракте определяли с помощью метода ВЭЖХ. Для проведения опытной экстракции готовили модельные образцы бересты с фиксированными (в тангенциальном, продольном и радиальном направлениях) размерами.

Влияние гидродинамических условий на процесс экстрагирования бересты

Скорость экстрагирования бересты определяется темпом диффузии из ее внутреннего объема к поверхности и отводом растворенных веществ в окружающую среду, определяемым гидродинамическим режимом движения (перемешивания) экстрагента. Опыты по исследованию влияния гидродинамического режима на массообменные процессы экстрагирования бересты этиловым спиртом при температуре кипения и постоянном жидкостном модуле 10:1 проводили в лабораторном экстракторе, имеющем обратный холодильник и перемешивающее устройство.

Гидродинамический режим в экстракторе характеризуется критерием Рейнольдса:

$$Re = \frac{nd^2}{\nu},$$

где n – частота вращения мешалки;

d – диаметр мешалки;

ν – кинематическая вязкость экстракта.

В серии опытов с модельной щепой частоту вращения мешалки изменяли от 100 до 800 об/мин. Кинетические экстракционные кривые показаны на рис. 1.

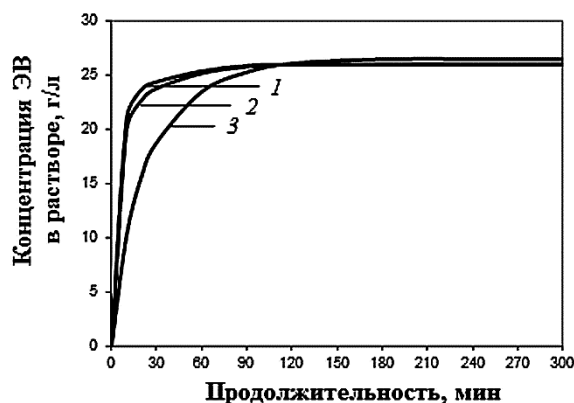


Рис. 1. Кинетические экстракционные кривые при различных значениях критерия Рейнольдса: 1 – $Re = 32\,000$, 2 – $Re = 4\,000$, 3 – без перемешивания

Полученные результаты показали, что для модельной бересты при различной интенсивности перемешивания наблюдается одинаковая закономерность. В начальный период (до 10 мин) скорость процесса высокая и зависит от гидродинамических условий в аппарате. По мере извлечения ЭВ увеличивается рабочая длина пор и процесс массообмена полностью переходит во внутридиффузионную область. При увеличении критерия Re более 4 000 массообмен лимитируется только внутренней диффузией, так как экспериментальные кривые на рис. 1 при $Re = 4\,000$ и $32\,000$ практически совпадают.

В многочисленных статьях по кинетике экстракции рекомендуется экстракцию бересты и других растительных материалов проводить в течение 5 ч (300 мин). Нами показано, что влияние гидродинамического режима (критерия Re) наблюдается только в начальный период экстракции, до 90 мин. Экспериментальные точки в диапазоне от 120 до 300 мин необходимы для подтверждения этого заключения.

Исследование кинетических закономерностей процесса экстрагирования бересты

При изучении кинетики процесса массопереноса опыты проводили в условиях, исключая влияние внешней диффузии ($Re > 4\ 000$) на процесс извлечения ЭВ и бетулина. Влияние диффузии исследовали в серии опытов по экстрагированию модельных образцов бересты этиловым спиртом при температуре кипения. Геометрические характеристики для различных образцов бересты и экспериментальные значения коэффициентов внутренней диффузии, определенные по методу, взятому за основу (D_1), и по упрощенному алгоритму (D_2), приведены в табл. 2.

Таблица 2

Образец	Средние размеры бересты в тангенциальном, продольном и радиальном направлениях (среднее из 100 замеров), мм	Эквивалентный радиус бересты R , м	Коэффициент внутренней диффузии $D \cdot 10^{11}$, м ² /с			
			ЭВ		бетулина	
			D_1	D_2	D_1	D_2
Б1	2,6×2,5×1,6	0,00087	1,76	1,76	1,44	1,44
Б2	2,7×5,3×1,6	0,00174	7,28	7,12	5,50	4,91
Б3	5,3×5,2×1,6	0,00177	6,40	6,20	5,76	5,72
Б4	5,0×7,5×1,7	0,00246	12,40	12,00	14,10	14,10
Б5	7,7×2,6×1,5	0,00091	1,97	1,89	1,36	1,32
Б6	2,6×7,4×1,6	0,00224	12,40	12,00	9,03	8,96

Кинетические кривые для различных образцов бересты (рис. 2) показывают, что с увеличением размеров бересты по ширине и длине снижается скорость процесса и уменьшается степень извлечения ЭВ и бетулина.

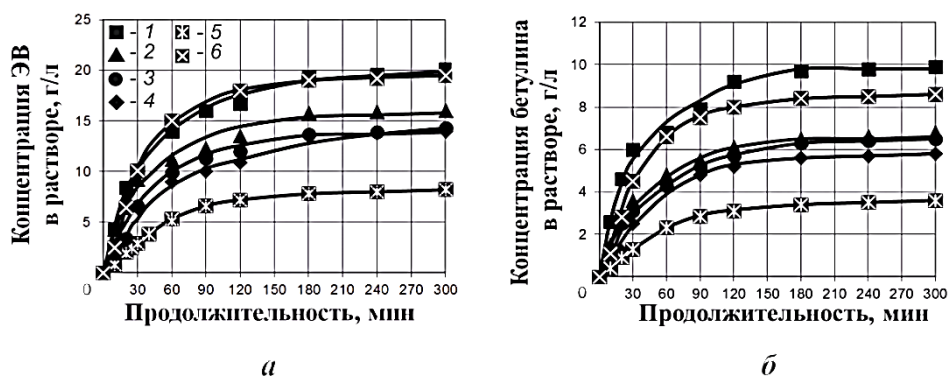


Рис. 2. Кинетические кривые экстракции ЭВ (а) и бетулина (б) из бересты: 1 – Б1, 2 – Б2, 3 – Б3, 4 – Б4, 5 – Б5

В соответствии с уравнением (7) строится графическая зависимость $\ln[(y_p - \bar{y}) / (X_n - y_n)]$ от продолжительности экстракции τ . Так как условия, при которых выведено уравнение (7), соблюдались, то при не очень малых значениях τ (> 3600 с) на графике (рис. 3) получается прямая линия. Это область регулярного режима извлечения. В качестве примера на рис. 3 показан характерный вид логарифмической зависимости симплекса концентрации ЭВ от τ при опытной экстракции образца бересты Б1 этиловым спиртом.

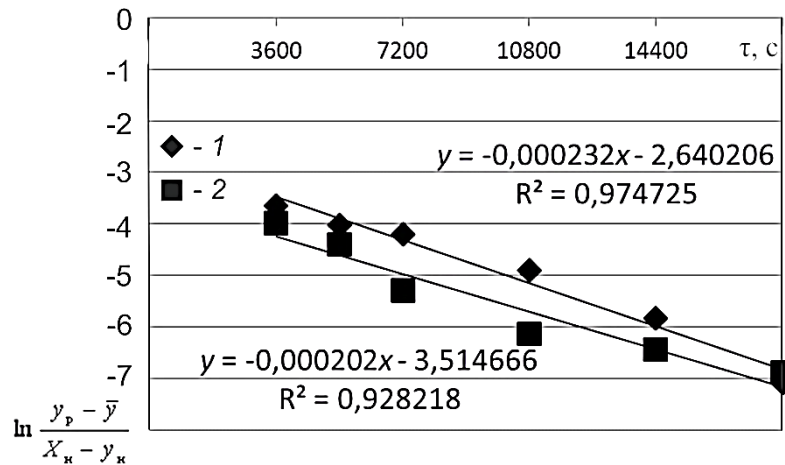


Рис. 3. Зависимость $f(\tau) = \ln[(y_p - \bar{y}) / (X_n - y_n)]$ при извлечении ЭВ (1) и бегулина (2) из бересты

Экстраполяцией прямой линии $\ln \frac{y_p - \bar{y}}{X_n - y_n} = f(\tau)$ до $\tau = 0$ определяли B_1

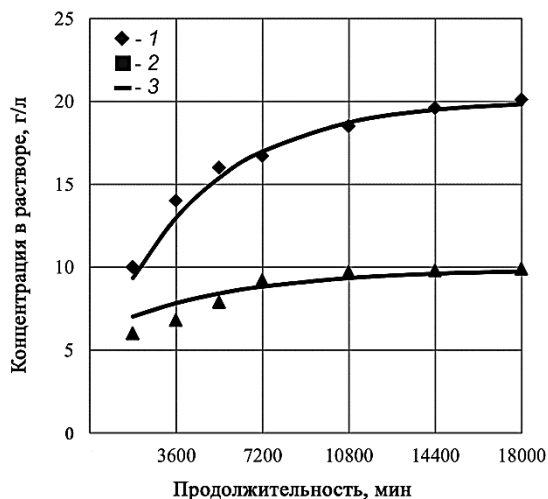
в уравнении (6), а по тангенсу угла α наклона прямой находили $\mu_1^2 \frac{D_1}{R^2} = \text{tg} \alpha$.

По этому уравнению рассчитывали коэффициент внутренней диффузии D_1 .

Сопоставление экспериментальных данных и расчетной кривой экстрагирования для образца бересты Б1 (рис. 4) показывает, что в рабочем интервале времени расхождение результатов не превышает 10 %. Это подтверждает возможность применения предложенного алгоритма для исследования кинетики экстрагирования бересты. Для других образцов бересты получены аналогичные закономерности.

Рассчитанные по опытным данным $\mu_1 = 2,7 \dots 3,1$ и $A_1 = 0,590 \dots 0,645$ близки к теоретическим [1, 4, 5] для шара, что подтверждает правильность выбора представления образца бересты в виде шара. В связи с этим был выполнен расчет коэффициентов внутренней диффузии D_2 (алгоритм расчета аналогичен рассмотренному выше) по упрощенному алгоритму (см. табл. 2),

Рис. 4. Сходимость экспериментальных данных (1, 2) с расчетными кривыми (3) экстрагирования ЭВ (1) и бетулина (2)



когда $\mu_1 = \pi$ и $A_1 = 6/\pi^2 = 0,608$, и построен график зависимости логарифма концентрационного комплекса от продолжительности процесса:

$$\ln E_2 = f(\tau), E_2 = (X - X^*) / (X_n - X^*),$$

где X , X^* и X_n – текущая, равновесная ($\tau \rightarrow \infty$) и начальная ($\tau = 0$) концентрации ЭВ или бетулина в бересте.

На прямолинейном участке определяется тангенс угла наклона графика и по теоретическому значению $\mu_1 = \pi$ и приведенному радиусу R рассчитывается коэффициент внутренней диффузии D_2 .

Экспериментальные значения коэффициентов D_1 и D_2 при извлечении ЭВ и бетулина, рассчитанные двумя методами (табл. 2), показывают, что значения D_1 и D_2 близки и могут быть использованы для расчета кинетики процесса экстрагирования бересты этиловым спиртом.

Коэффициент внутренней диффузии находится в степенной зависимости от приведенного радиуса образца бересты:
для ЭВ

$$D_1 = 1,49 \cdot 10^{-5} R^{1,94} \text{ (коэффициент корреляции } 0,992);$$

для бетулина

$$D_1 = 4,62 \cdot 10^{-5} R^{2,14} \text{ (коэффициент корреляции } 0,989).$$

Степень извлечения при экстрагировании $E = 1 - X/X_n$ рассчитывается по уравнению

$$E = E^* (1 - E_1) + E^* (1 + E_1),$$

где $E_1 = \frac{X - X^*}{X_n - X^*} = B_1 \exp(-\mu_1^2 \frac{D\tau}{R^2})$;

$E^* = 1 - X^*/X_n$ – равновесная (максимальная) степень извлечения для бересты заданного размера, определяемая опытным путем.

Коэффициент внутренней диффузии можно использовать для расчета продолжительности процесса экстрагирования бересты этиловым спиртом в промышленных условиях при заданной степени извлечения ЭВ и бетулина:

$$\tau = \frac{R^2}{D\pi^2} \ln \frac{0,608}{E_1}.$$

Таким образом, экспериментально подтверждена возможность расчета процесса извлечения экстрактивных веществ и бетулина из бересты при постоянных значениях коэффициента внутренней диффузии, установлены зависимости коэффициентов внутренней диффузии от размеров бересты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксельруд Г.А., Лысянский В.М. Экстрагирование (Система твердое тело – жидкость). Л.: Химия, 1974. 256 с.
2. Коптелова Е.Н., Кутакова Н.А., Третьяков С.И. Определение состава этанольного экстракта бересты // Лесн. журн. 2011. № 6. С. 107–111. (Изв. высш. учеб. заведений).
3. Лыков А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. М.: Гостехиздат, 1965. 265 с.
4. Рудобаишта С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия, 1980. 248 с.
5. Романков, П.Г., Курочкина М.И. Экстрагирование из твердых материалов. Л.: Химия, 1983. 256 с.

Поступила 01.11.12

E.N. Koptelova, N.A. Kutakova, S.I. Tretyakov

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

Study of Mass Transfer Kinetics During Birch Bark Extraction

Key stages of mass transfer during birch bark extraction are considered; an algorithm for calculating internal diffusion coefficients is proposed.

Keywords: birch bark, betulin, mass exchange, diffusion, mass transfer, extractives.
