

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;

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

$D$  – коэффициент внутренней диффузии (массопроводности);

$\tau$  – продолжительность процесса экстрагирования;

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

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

$\beta$  – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе;

$\Gamma$  – 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  $\text{Bi}$  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;

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

$\mu_n$  – 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  $\mu_n$ , 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 $Bi \rightarrow \infty$	$A_n = \frac{2}{\mu_n^2 + b(1+b)}$	$A_n = \frac{4}{\mu_n^2 + 4b(1+b)}$	$A_n = \frac{6}{\mu_n^2 + 9b(1+b)}$
$\mu_n$	$ctg\mu = \frac{\mu}{Bi} - \frac{b}{\mu}$	$\frac{J_0(\mu)}{J_1(\mu)} = \frac{\mu}{Bi} - \frac{2b}{\mu}$	$ctg\mu = \frac{1}{\mu} + \frac{1}{\frac{3b}{\mu} - \frac{\mu}{Bi}}$
$\mu_n$ 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  $\mu_n$  (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  $\mu_1$  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  $\mu_1$ , 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;

$\nu$  – 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.

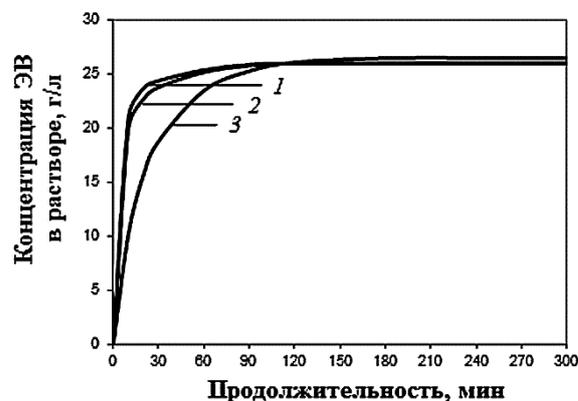


Рис. 1. Кинетические экстракционные кривые при различных значениях критерия Рейнольдса: 1 –  $Re = 32\,000$ , 2 –  $Re = 4\,000$ , 3 – без перемешивания

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 <sup>2</sup> /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.

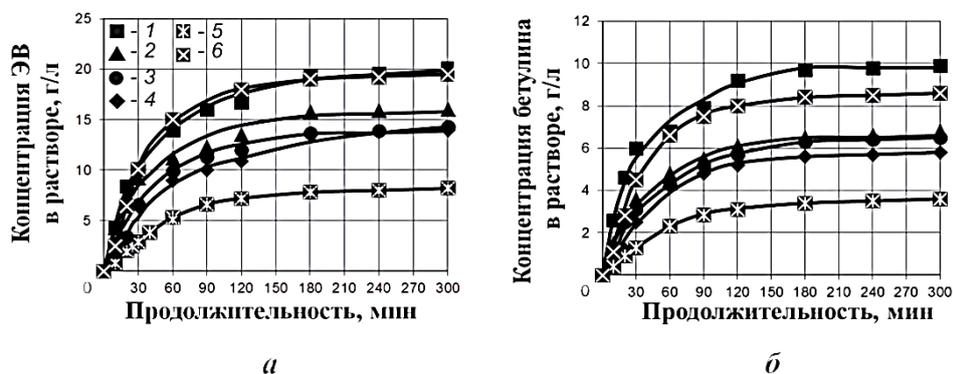


Рис. 2. Кинетические кривые экстракции ЭВ (а) и бетулина (б) из бересты: 1 – Б1, 2 – Б2, 3 – Б3, 4 – Б4, 5 – Б5

В соответствии с уравнением (7) строится графическая зависимость  $\ln[(y_p - \bar{y}) / (X_n - y_n)]$  от продолжительности экстракции  $\tau$ . Так как условия, при которых выведено уравнение (7), соблюдались, то при не очень малых значениях  $\tau$  ( $> 3600$  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  $\tau$  при опытной экстракции образца бересты Б1 этиловым спиртом.

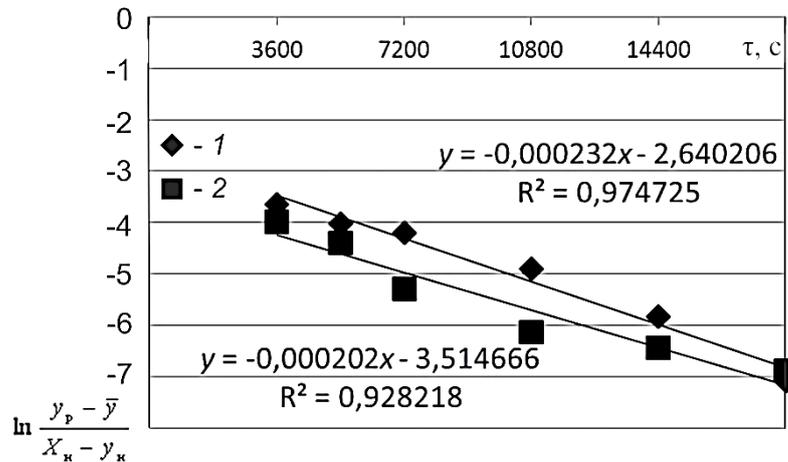


Рис. 3. Зависимость  $f(\tau) = \ln[(y_p - \bar{y}) / (X_n - y_n)]$  при извлечении ЭВ (1) и бегулина (2) из бересты

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

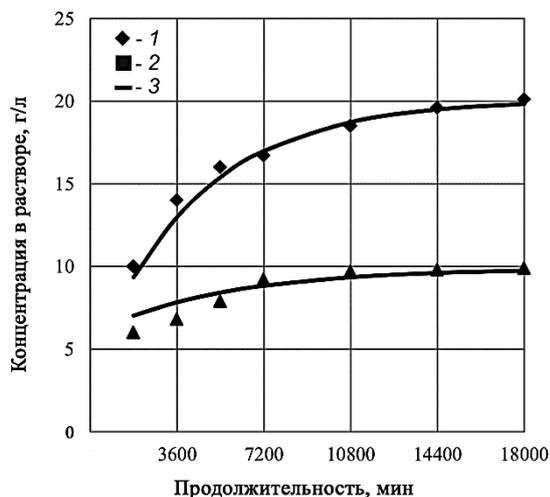
в уравнении (6), а по тангенсу угла  $\alpha$  наклона прямой находили  $\mu_1^2 \frac{D_1}{R^2} = \text{tg} \alpha$ .

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.

---