

механизмы органических реакций. - М.: Мир, 1968. - С. 186 - 288. [3]. Векшегонов Ф.Я., Козлов В.Н. Исследование активированных углей, полученных из лигнина // Химическая переработка и защита древесины. - Рига, 1964. - С. 107-113. [4]. Ворожбитова Л.Н., Бойкова Г.И., Серегина Т.А. Свойства углей из лигнина, уплотненного лигниновой смолой // Получение, структура и свойства сорбентов. - Л.: Изд-во ЛТИ, 1978. - С. 39-46. [5]. Вяхирев Д.А., Шишунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. - М.: Высш. шк., 1987. - 335 с. [6]. Гаврилина Л.Я., Вяхирев Д.А. Газовая хроматография в каталитических исследованиях // Успехи химии.-1967.-Т. XXXVI, Вып. 2.- С. 362 - 375. [7]. Давыдова И.Р., Киперман С.Л., Николаева Н.В. О кинетике дегидрогенизации изопропилового спирта в жидкой фазе // Кинетика и катализ. - 1963. - Т.IV, Вып. 4. - С. 603-615. [8]. Епифанцева Е.И. и др. Получение и исследование свойств адсорбентов на основе шлам-лигнина // Проблемы охраны труда: Тез. докл. V Всесоюз. науч. конф. / МИТХТ, Рубежан. филиал Ворошиловград. машиностроит. ин-та. - Рубежное, 1986. - С. 336-337. [9]. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. - М.: Химия, 1984. - 592 с. [10]. Критчфилд Ф. Анализ основных функциональных групп в органических соединениях. - М.: Мир, 1963. - 215 с. [11]. Мазитов Л.А. и др. Характеристики активного угля из бардяного концентрата при очистке сточной воды Туринского ЦБЗ // Исследования структуры и свойств бумаги: Сб. тр. / ЦНИИБ. - М., 1983. - С. 70-80. [12]. Мазитов Л.А. и др. Характеристики активного угля из отработанного сульфитного щелока производства целлюлозы при адсорбции ClO_2 и Cl_2 из их водных растворов // Химические методы интенсификации технологии бумаги: Сб. тр. / ЦНИИБ. - М.: ВНИПИЭИлеспром, 1984. - С. 81-99. [13]. Тарковская И.А. Окисленный уголь. - Киев: Наук. думка, 1981. - 200 с. [14]. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. - М.: Лесн. пром-сть, 1983. - 200 с.

Поступила 11 мая 1995 г.

УДК 630*866

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

С.-Петербургская лесотехническая академия
С.-Петербургский государственный технический университет

Васильев Сергей Николаевич родился в 1963 г., окончил в 1986 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры технологии лесохимических производств и биологически активных веществ С.-Петербургской ЛТА. Сфера научных интересов – изучение химического состава экстрактивных веществ основных лесобразующих пород России; установление связи структура – свойство выделяемых соединений; поиск путей извлечения этих соединений методами химической технологии и создания на их базе препаратов, обладающих уникальными свойствами.





Аксенова Евдокия Георгиевна родилась в 1944 г., окончила в 1967 г. Ленинградский государственный технологический институт, кандидат технических наук, старший научный сотрудник С.-Петербургского государственного технического университета. Область научных интересов – процессы и аппараты химических и других смежных производств. Имеет ряд печатных трудов, 15 авторских свидетельств и 8 патентов РФ.



Островский Георгий Максимович родился в 1944 г., окончил в 1967 г. Ленинградский государственный технологический институт, доктор технических наук, профессор С.-Петербургского государственного технического университета. Область научных интересов – процессы и аппараты химической технологии.



Рошин Виктор Иванович родился в 1945 г., окончил в 1972 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии лесохимических производств и биологически активных веществ С.-Петербургской ЛТА. Имеет более 130 печатных трудов в области изучения состава соединений экстрактивных веществ биомассы дерева и их биологической активности; теории и технологии получения продуктов на основе экстрактивных веществ.



Абиев Руфат Шовкетович родился в 1966 г., окончил в 1987 г. Ленинградский технологический институт им. Ленсовета, кандидат технических наук, ассистент кафедры оптимизации химической и биотехнологической аппаратуры С.-Петербургского государственного технического университета. Область научных интересов – процессы и аппараты химической технологии, в частности пульсационная резонансная аппаратура.



Троскина Марина Юрьевна родилась в 1971 г., окончила в 1993 г. С.-Петербургскую лесотехническую академию, аспирант кафедры лесохимических производств и биологически активных веществ этой же академии. Имеет 1 печатную работу в области изучения процессов извлечения и разделения экстрактивных веществ древесной зелени хвойных пород.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ НА ПОРИСТОСТЬ РАСТИТЕЛЬНОЙ ТКАНИ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ

Приведены результаты анализа пористой структуры образцов древесной зелени до и после процесса экстракции; показано влияние способа экстрагирования на глубину проникновения экстрагента в частицу измельченной древесной зелени и, следовательно, степень извлечения биологически активных веществ.

The analysis results of greenwood samples' porous structure before and after the extraction process have been given. The effect of extraction process on the depth of extractant's penetration into a particle of ground greenwood and, therefore, the extraction degree of biologically-active substances has been revealed.

В работе [3] было показано, что периодические изменения давления (периодические воздействия – ПВ) в жидкой среде способствуют пропитке ею капиллярно-пористых тел и извлечению из них растворимых веществ. Это связано с тем, что защемленный в капиллярах пористого тела газ при ПВ периодически изменяет свой объем и приводит к колебательному движению жидкости в капиллярах, способствуя проникновению растворителя и отводу растворенных веществ.

Ранее это было подтверждено косвенно [1]. При экстрагировании измельченной древесной зелени (ДЗ) с влажностью 50 % дефлегмационно-оросительным способом (ДОС) и методом ПВ в пульсационном резонансном экстракторе было установлено, что при ПВ эффективность процесса повышается в значительной степени. Попытаемся дать количественную оценку полученным в [1] результатам по изменениям объемов компонентов, составляющих структуру ДЗ.

Для решения этой задачи были взяты образцы исходной и обработанной [1] ДЗ, которые высушивали и анализировали. В процессе исследований были определены пористость и истинная плотность образцов исходной (до обработки растворителем) ДЗ (ИДЗ), а также образцов, обработанных методом ПВ в пульсационном резонансном экстракторе 80 % - м изопропанолом в течение 90 мин при температуре 75 °С с максимальным выходом экстрактивных веществ (ЭВ) 36,2 % и методом ДОС сначала гексаном, а затем изопропанолом той же концентрации по 120 мин каждым растворителем с максимальным выходом ЭВ на каждой ступени обработки соответственно 5,6 и 26,9 % от массы абс. сухого сырья (общий выход ЭВ – 32,5 %).

Можно принять, что высушенная ДЗ состоит из растительного каркаса, содержащего целлюлозу и лигнин, и сухих ЭВ. Тогда кажущаяся плотность ρ_k ДЗ и объемные доли ее компонентов взаимосвязаны следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \rho_k &= \rho_u \epsilon_u + \rho_s \epsilon_s + \rho_n \epsilon_n; \\ \epsilon_u + \epsilon_s + \epsilon_n &= 1, \end{aligned} \quad (1)$$

где ρ_u, ρ_3, ρ_n – соответственно плотности компонентов целлюлозно-лигнинного каркаса, ЭВ и вещества, заполняющего поры, $\text{кг}/\text{м}^3$;

$\varepsilon_u, \varepsilon_3, \varepsilon_n$ – объемные доли этих компонентов, $\text{м}^3/\text{м}^3$.

Поскольку перед анализом образцы сушили, то предполагалось, что поры сухой ДЗ заполнены газом и, следовательно, выполняется соотношение $(\rho_u \varepsilon_u + \rho_3 \varepsilon_3) \gg \rho_n \varepsilon_n$, в результате чего (1) упрощается:

$$\begin{aligned} \rho_k &= \rho_u \varepsilon_u + \rho_3 \varepsilon_3 + \rho_n \varepsilon_n; \\ \varepsilon_u + \varepsilon_3 + \varepsilon_n &= 1. \end{aligned} \quad (2)$$

Следует ожидать, что при экстрагировании за счет вымывания ЭВ из ДЗ их объемная доля понизится, а объемная доля пустот, наоборот, возрастет. В то же время объемная доля нерастворимого целлюлозно-лигнинного каркаса должна оставаться неизменной, что может служить критерием достоверности результатов при изучении пористой структуры ДЗ.

Нами экспериментально определены методом ртутной порометрии объемная доля пустот ε_m в единице массы ДЗ и методом газовой пикнометрии гелием истинные плотности ρ_k образцов ДЗ. Измерения проводили по методике [4]. Связь измеряемых величин через параметры, входящие в (2), находили из следующих соотношений:

$$\rho_k = (\rho_u \varepsilon_u + \rho_3 \varepsilon_3) / (\varepsilon_u + \varepsilon_3); \quad (3)$$

$$\varepsilon_m = \varepsilon_n / \rho_n (\varepsilon_u + \varepsilon_3). \quad (4)$$

Из (2) – (4) имеем

$$\varepsilon_n = \rho_n \varepsilon_m / (1 + \rho_n \varepsilon_m); \quad (5)$$

$$\varepsilon_u = [\rho_k - \rho_3 (1 - \varepsilon_n)] / (\rho_u - \rho_3); \quad (6)$$

$$\rho_k = \rho_n / (1 + \rho_n \varepsilon_m). \quad (7)$$

В расчетах по уравнениям (5) – (7) истинная плотность целлюлозы $\rho_u = 1500 \text{ кг}/\text{м}^3$ (по справочным данным), сухих экстрактивных веществ $\rho_3 = 900 \text{ кг}/\text{м}^3$ (по результатам экспериментального определения пикнометрическим методом [4]). Опытные значения ε_m (см. таблицу) принимали по интегральной программе, как максимальные показатели для каждого образца.

Окончательной оценкой достоверности проведенных исследований служило сопоставление опытных значений выхода (А) ЭВ с расчетными, которые определяли по изменению содержания ЭВ в обработанной и исходной ДЗ:

$$A = (\varepsilon_3^I - \varepsilon_3^{II}) \rho_3 100 / \rho_{k,и} \quad (8)$$

где $\varepsilon_3^I, \varepsilon_3^{II}$ – объемные доли ЭВ в ДЗ соответственно до и после ее обработки, $\text{м}^3/\text{м}^3$;

$\rho_{k,и}$ – кажущаяся плотность сухой ИДЗ, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Результаты исследований образцов ДЗ

Показатели	Значение показателей для образцов			
	1	2	3	4
Экспериментальные:				
$\rho_{и}$, кг/м ³	1260	1503	1275	1400
$\epsilon_{м} \cdot 10^3$, м ³ /м ³	0,357	1,058	0,660	0,820
A , % масс.	0,0	36,2	5,5	32,5
Расчетные:				
$\rho_{к}$, кг/м ³	869,1	580,2	692,3	651,7
$\epsilon_{п}$, м ³ /м ³	0,31	0,61	0,45	0,54
$\epsilon_{с}$, м ³ /м ³	0,41	0,39	0,34	0,40
$\epsilon_{з}$, м ³ /м ³	0,28	0,00	0,21	0,06
A , % масс.	0,0	29,2	7,2	22,7

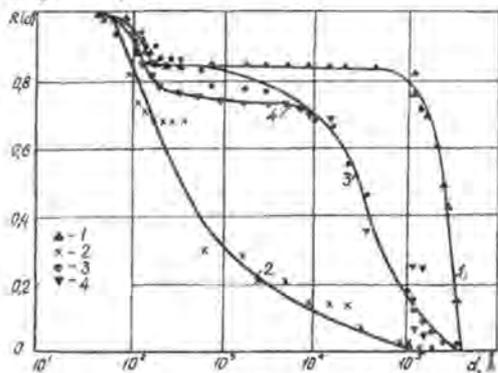
Примечание. Образцы ДЗ: 1 – исходная; 2 – периодическое воздействие изопропанолом; 3 – экстрагирование гексаном при дефлегмационно-оросительном способе; 4 – то же изопропанолом.

Как следует из таблицы, отклонение расчетных значений $\epsilon_{с}$ для всех исследованных образцов ДЗ практически не превышает $\pm 17\%$ и находится в пределах погрешности эксперимента. Расхождение опытных и расчетных значений A составляет $\pm 30\%$, что можно считать удовлетворительным с учетом погрешностей измерений, связанных с рыхлой структурой ДЗ и ее ярко выраженной неоднородностью, для которой известные методы определения пористой структуры не всегда пригодны. Например, получить достоверные опытные результаты по кажущейся плотности образцов не представилось возможным из-за несовершенства метода ртутного заполнения, что не позволило провести сопоставление ее расчетных значений с результатами измерений.

На основании проведенного выше анализа можно заключить, что метод ртутной порометрии дает достоверные результаты. Далее по опытным значениям удельных объемов пор для каждого их размера был проведен качественный анализ путем построения кривых распределения R объема пор по размерам d (см. рисунок). Как следует из представленных на рисунке графиков, в образце ИДЗ (кривая 1) пористость ткани ДЗ сформирована в основном из пор диаметром свыше $100\ 000 \text{ \AA}$. Менее значительную долю ее составляет характерный для структуры растительной ткани [2, 5] участок порового пространства из мелких пор диаметром от 60 до 200 \AA (область более мелких пор из-за ограниченных возможностей метода ртутной порометрии здесь не рассматривается). Согласно кривой 1, средний диаметр пор d_i для ИДЗ соответствует двум размерам: 115 и $200\ 000 \text{ \AA}$. Исходя из средних значений диаметров пор и их удельных объемов в единице массы ИДЗ (по результатам порометрии), удельная поверхность частиц сухой ИДЗ

$$S = 4 \sum_{i=1}^n \epsilon_{Mi} / d_i = 4(0,058 / (1,15 \cdot 10^{-8} + 0,24 / 2 \cdot 10^{-5}) / 10^3 = 20220 \text{ м}^2 / \text{к г},$$

что в сравнении с известным значением удельной поверхности для ДЗ 50 %-й влажности, установленным в [1] опытным путем и соответствующим $2100 \text{ м}^2/\text{кг}$, на порядок выше и может в определенной степени также служить подтверждением истинности результатов ртутной порометрии.



Кривые распределения функции $R(d)$ по размерам для исследованных образцов ДЗ (Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.)

После обработки ДОС (кривые 3, 4) ткань ДЗ становится более пористой за счет раскрытия пор диаметром от 500 до 100 000 Å, хотя и наблюдается тенденция к снижению содержания пор меньшего размера. При этом объем мелких пор диаметром от 60 до 500 Å сохраняется практически таким же, как в ИДЗ.

Обработка методом ПВ в резонансном режиме (кривая 2) в сравнении с ДОС приводит к еще большему снижению содержания крупных пор диаметром от 500 до 100 000 Å и раскрытию мелких пор диаметром от 60 до 500 Å, причем точка перелома кривой 2 соответствует диаметру пор порядка 500 Å. Раскрытие не только крупных, но и мелких пор свидетельствует о том, что с помощью ПВ, в отличие от ДОС, происходит более глубокое вымывание ЭВ из клеток ткани ДЗ, благодаря чему и повышается эффективность процесса экстрагирования.

Влияние растворителя на пористость ткани ДЗ (исследован методом ДОС, кривые 3, 4) незначительное. В основном оно сказывается при обработке изопропанолом на раскрытии крупных пор (диаметром более 100 000 Å) и незначительном увеличении числа мелких пор.

Представленные в [1] кинетические кривые для метода ПВ получены при обработке ДЗ в количестве 0,5 кг, соответствующем низкочастотному диапазону (резонансная частота $f = 10 \dots 13 \text{ Гц}$). Увеличение загрузки, что вполне реально для промышленных аппаратов, однозначно приведет к снижению резонансной частоты. Поэтому представляет интерес проанализировать влияние более низких частот на поведение жидкости в капиллярах.

С этой целью предварительно сопоставим полученные результаты порометрии ДЗ с расчетными по рекомендациям [3]. В соответствии с [3], для гидродинамических условий, при которых получены кинетические кривые, ПВ с поддерживаемой в экспериментах амплитудой пульсаций давления $P_a = 0,05 \text{ МПа}$ обеспечит перемещение жидкости (в пределах 10 калибров) в капилляре диаметром d :

$$d > 16\pi k \mu f L (1 - \varphi) / P_a = 16 \cdot 3,14 \cdot 10 \cdot 10^{-3} \cdot 11,5 \cdot 0,4 \cdot 10^{-3} (1 - 0,5 \times 0,31) / 50\,000 = 390 \text{ \AA}.$$

Здесь k – калибр пробега жидкости в порах при возвратно-поступательных перемещениях (отношение длины пробега газовой полости к диаметру капилляра; обычно принимают $k \geq 10$);

μ – динамическая вязкость жидкости (принята как для воды), Па · с;

L – характерный размер пор, определяющих сопротивление пропитки (принят равным среднему диаметру частиц молотой ДЗ [1]), м;

φ – исходная объемная доля газа в порах при полном погружении в жидкость пористого тела (принято для ИДЗ 50 %-й влажности из данных таблицы для сухой ИДЗ, $\gamma = 0,5 \epsilon_n$), м³ / м³.

Как отмечалось выше, точка перелома кривой 2 распределения для ПВ примерно соответствует этому значению (даже без учета раскрытия пор этого диаметра, произошедшего при экстрагировании). При более низких частотах для обеспечения режима извлечения целевых компонентов из капилляров этого размера потребуются снижение амплитуды пульсаций давления. Если ее оставить без изменений, то возможен переход в область обработки еще более мелких капилляров. Следовательно, для достижения большей глубины извлечения ЭВ амплитуду пульсаций давления понижать нежелательно.

Выводы

Представленные рекомендации для определения характеристик пористой структуры ДЗ позволяют установить их для любой растительной ткани при наличии значений ее истинной плотности и удельного объема пор.

При обработке молотой ДЗ 50 %-й влажности методом ПВ по сравнению с ДОС степень извлечения экстрактивных веществ повышается за счет их вымывания не только с поверхности частиц, но и из клеток ткани ДЗ с капиллярами диаметром 60 ... 500 Å, что можно объяснить сохранением в них остатков воздуха. При этом пористость растительной ткани ДЗ возрастает на четверть по сравнению с ДОС.

Проведение обработки методом ПВ в резонансном режиме, являющимся низкочастотным, возможно и при более низких частотах (3 ... 5 Гц) без снижения эффективности процесса экстрагирования за счет подбора такой амплитуды пульсаций давления, при которой обеспечивалось бы извлечение экстрактивных веществ из мелких капилляров растительной ткани.