

образования окси- и метоксизамещенных радикалов // Органическая химия.—Т. 27, вып. 10.—С. 2181—2183. [7]. Рихтер Н. Е., Гамидуллаев С. Н., Кокорина М. Н. Использование пиролизных смол для модификации сульфатной варки лиственной древесины: Материалы междунар. науч.-техн. конф. «PAPFOR-93», окт. 1993 г.—С.-Пб.—С. 21—23. [8]. Сумароков В. П. Химия и технология переработки древесных смол.—М.; Л.: Гослесбумиздат, 1953.—235 с. [9]. Уваров Н. П., Гордон Л. В. Древесные смолы.—М.: Гослесбумиздат, 1962.—284 с. [10]. Химический состав растворимой смолы Моломского ЛХЗ / М. Н. Широкова, С. П. Костина, Н. Р. Колесова и др. // Химическая переработка древесины: Межвуз. сб. науч. тр.—Л.: ЛТА, 1982.—С. 74—76. [11]. Чащин А. М. и др. Справочник лесохимика.—М.: Лесн. пром-сть, 1974.—374 с.

Поступила 8 декабря 1993 г.

УДК 630*866

С. Н. ВАСИЛЬЕВ, М. Ю. ТРОСКИНА, В. И. РОЩИН, В. И. ЯГОДИН



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.

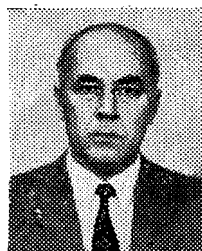


Троскина Марина Юрьевна родилась в 1971 г., окончила в 1993 г. С.-Петербургскую лесотехническую академию, аспирант кафедры лесохимических производств и биологически активных веществ С.-Пб ЛТА. Имеет 1 печатную работу. В сферу научных интересов входит изучение процессов извлечения и разделения экстрактивных веществ древесной зелени хвойных пород.



Рощин 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.-Пб 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.

Ягодин Владимир Иванович родился в 1944 г., окончил в 1966 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, профессор кафедры технологии лесохимических производств и биологически активных веществ, проректор по научной работе С.-Пб ЛТА, почетный профессор Нанкинского лесного университета (КНР). Имеет 109 печатных трудов и 9 изобретений в области технологии древесной зелени, комплексной химической переработки древесины.



МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ

Проведен анализ экстракции биологически активных веществ из древесной зелени с учетом основных факторов, влияющих на процесс, и построена математическая модель извлечения экстрактивных веществ.

The extraction analysis of Bioactive Substances from the wood greenery with account to the main factors the process has been made as well as a mathematical model of isolating extractives has been built.

Современная методология исследования массообмена в системе твердое тело — жидкость состоит в том, что пространственно-временное распределение соответствующей субстанции рассматривается только в области, занятой твердым телом. Условия переноса жидкости, находящейся в контакте с ним, учитываются заданием соответствующих граничных условий [1].

Уравнение, которое в наиболее общем виде определяет процесс перераспределения концентрации C внутри твердого тела, когда скоростью взаимного перемещения фаз можно пренебречь, является следствием закона Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = D \nabla^2 C, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии экстрагируемого вещества в твердом теле, который имеет смысл суммарной массопроводности капиллярно-пористого тела [4].

Левая часть уравнения отражает нестационарность процесса, правая — распределение вещества в твердом теле в результате молекулярной диффузии.

Формулировка математической задачи будет завершена, если в дополнение к дифференциальному уравнению диффузии (1) будут указаны начальные условия

$$C(x, 0) = C_0, \quad (2)$$

т. е. экстрактивные вещества внутри частицы в начальный момент времени распределены равномерно, а также граничное условие — закон взаимодействия между поверхностью твердого тела и экстрагентом:

$$-D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_n = K (C_n - C_{\bar{c}}), \quad (3)$$

где K — коэффициент массоотдачи;
 C_n , $C_{\bar{c}}$ — концентрация растворенного вещества на поверхности твердого тела и во внешней среде.

В простейших случаях динамические коэффициенты считаются постоянными, и для простейших геометрических моделей твердых тел решения уравнений известны [1, 4]. Однако трудности, заключающиеся в сложности строения реальной частицы и неопределенности распределения извлекаемых веществ по ее объему, не позволяют с помощью современной теории экстракции получить обобщенное кинетическое уравнение этого процесса. Упрощение исходных дифференциальных уравнений приводит к искажению модели действительного механизма явления, которое трудно учесть. Поэтому решение может иметь низкую практическую ценность. Это относится и к системе измельченное растительное сырье — экстрагент, что накладывает ограничения на применение данного метода при математическом описании процесса экстрагирования биологически активных веществ (БАВ) из древесной зелени [6]. Поэтому наиболее приемлемым представляется решение поставленной задачи через критериальные уравнения [5].

Решение дифференциального уравнения массопередачи, согласно теории подобия, приводит к первообразной функции в критериальной форме [4]:

$$F(\text{Nu}, \text{Pr}_d, \text{Fo}_d, \text{Re}) = 0, \quad (4)$$

где Nu — критерий Нуссельта;
 Fo_d, Pr_d — диффузионные критерии Фурье и Прандля;
 Re — критерий Рейнольдса.

Как определяющие могут также рассматриваться критерии, характеризующие кратность обмена растворителя, влияние силы тяжести, распределения вещества между фазами, степень экстрагирования, критерий подобия концентрации и симплекс геометрического подобия.

Применительно к конкретным условиям, когда гидродинамический режим существенно не влияет на процесс экстракции, эта зависимость может иметь и иной, более простой вид.

Как было показано в работах [3, 7] увеличение скорости движения экстрагента ($\text{Re} = 154 \dots 15400$) не является средством интенсификации процесса.

Влияние силы тяжести, которое необходимо учесть для характеристики экстракции по дефлегмационно-оросительному способу, может быть определено путем ввода в уравнение, описывающее процесс, критерия Галилея [6]:

$$\text{Ga} = \frac{gR^3}{\gamma^2}, \quad (5)$$

где g — сила тяжести, м/с^2 ;
 R — эффективный размер частицы, м ;
 γ — кинематическая вязкость экстракта, $\text{м}^2/\text{с}$.

Подставляя в это уравнение значения эффективного размера частицы измельченной древесной зелени $R' = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ [2] и кинематической вязкости экстрагентов, получаем следующие значения критерия Галилея:

гидрофильный растворитель (изопропанол)

$$\text{Ga} = \frac{9,8 (1,5 \cdot 10^{-4})^3}{0,29^2} = 3,93 \cdot 10^{-10};$$

гидрофобный растворитель (бензин)

$$\text{Ga} = \frac{9,8 (1,5 \cdot 10^{-4})^3}{1,82^2} = 9,95 \cdot 10^{-12}.$$

Сила тяжести в данном случае не оказывает существенного влияния на процесс экстракции, так как критерий Ga имеет пренебрежимо

малую величину в связи с малым эффективным размером частицы измельченной древесной зелени.

Таким образом, учитывая, что при извлечении вещества из твердого тела определяющим является диффузионный критерий Био Vi_d , в то время как критерий Nu относится к массообмену в пограничном слое, для случая экстрагирования БАВ из древесной зелени можно ограничиться уравнением

$$F(Fo_d, Vi_d, \beta) = 0 \tag{6}$$

или в развернутом виде

$$E = \frac{C_p - C_\tau}{C_0 - C_n} = \alpha \left(\frac{Dt}{R^2} \right)^c \left(\frac{KR}{D} \right)^b \beta^d, \tag{7}$$

где. E — симплекс концентраций;
 C_τ, C_n, C_0, C_p — соответственно концентрация БАВ в экстракте в момент времени τ , в экстракте в начальный момент времени, в частице в начальный момент времени, равновесная;

$$Fo_d = \frac{Dt}{R^2};$$

$$Vi_d = \frac{KR}{D};$$

β — параметрическая переменная — отношение массы твердого тела к массе жидкости, $\beta = \pm \frac{C_p - C_n}{C_0 - C_p}$
 (знак минус принимают для противотока);

α, b, c, d — постоянные.

В полученном критериальном уравнении не учтена влажность исходного сырья, так как она в древесной зелени практически постоянна в течение годового цикла. Предварительная сушка древесной зелени на практике не применяется из-за разрушения значительного количества БАВ [3].

Эксперименты проводили на лабораторных установках, моделирующих реакторы резонансно-пульсационного и дефлегмационно-оросительного типов и снабженных устройствами, позволяющими отбирать экстракт в любой момент времени [2]. Процесс осуществляли гидрофильным (изопропанол) и гидрофобным (гексан) растворителями в течение 2 ч при заданном модуле, отбирая пробы экстрактов и определяя в них содержание биологически активных веществ. Изменение концентраций биологически активных веществ внутри и вне частиц древесной зелени, а также эффективные коэффициенты диффузии и массоотдачи, рассчитанные на основании полученных результатов, приведены в следующей статье (с. 126—131). Обработка экспериментальных данных с помощью

Экстрагент	α	b	c	d
Резонансно-пульсационный способ				
Изопропанол, %:				
100	0,027	-3,7	10,1	-3,3
80	0,029	-4,4	15,9	-3,2
60	0,033	-5,8	83,6	-3,1
Гексан	0,058	-8,1	5,7	-2,6
Дефлегмационно-оросительный способ				
Изопропанол, %:				
100	0,021	-3,1	11,0	-1,5
80	0,022	-3,8	14,7	-1,4
60	0,024	-4,4	20,7	-1,4
Гексан	0,053	-2,8	2,4	-1,1

стандартных программ позволила получить коэффициенты и показатели степеней критериальных уравнений (6) и (7), значения которых приведены в таблице.

Как следует из данных таблицы, наибольшее влияние на выход БАВ оказывает величина коэффициента внутренней диффузии D и эффективный радиус частиц сырья R .

Коэффициент множественной корреляции, характеризующий взаимосвязь величин, входящих в уравнение (7), колеблется от 0,82 до 0,99. Средняя ошибка определения симплекса концентраций не превышает 0,05. Из этого следует, что расчет относительной концентрации БАВ в экстрагируемой древесной зелени может быть выполнен по уравнению (7) и данным таблицы с достаточной для практических целей точностью.

Итак, процесс извлечения БАВ из древесной зелени наиболее приемлемо описывается критериальным уравнением (7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Аксельруд Г. А., Лысянский В. М. Экстрагирование — система твердое тело — жидкость. — М.: Химия, 1974. — 255 с. [2]. Извлечение экстрактивных веществ древесной зелени при резонансных колебательных воздействиях / С. Н. Васильев, В. И. Рошин, М. Ю. Алябьева и др. // Лесн. журн. — 1993. — № 2—3. — С. 176—179. — (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Малютина Л. А. Изучение механизма экстракции БАВ из древесной зелени: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Л., 1978. — 20 с. [4]. Романков П. Г., Курочкина М. И. Экстрагирование из твердых материалов. — М.: Химия, 1983. — 257 с. [5]. Славянский А. К., Медников Ф. Т. Технология лесохимических производств. — М.: Лесн. пром-сть, 1970. — 392 с. [6]. Сластиников И. И., Выродов В. А. Математическое описание процесса экстракции смолистых веществ из сосновой щепы // Гидролиз и лесохим. пром-сть, 1979. — № 7. — С. 4—5. [7]. Ягодин В. И., Медников Ф. А., Смирнова Е. И. Лабораторные исследования по извлечению экстрактивных веществ // Использование биологически активных веществ дерева. — Рига: Зинатне, 1973. — С. 20—24.

Поступила 16 июня 1994 г.

УДК 630*866

С. Н. ВАСИЛЬЕВ, В. И. РОШИН, В. И. ЯГОДИН, М. Ю. ТРОСКИНА

С.-Петербургская лесотехническая академия

Е. Г. АКСЕНОВА, Р. Ш. АБИЕВ

С.-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ

Изложены результаты исследования закономерностей изменения концентрации биологически активных веществ внутри и вне частицы древесной зелени, а также «мгновенных» кинетических коэффициентов в процессе экстракции ее растворителями различной природы.

The analysis results of bioactive substances concentration change regularities inside and outside a wood green particle as well as those of "instant" kinetic coefficients in the process of its extraction by solvents of different nature have been presented.

Экстрагирование биологически активных веществ (БАВ) из древесной зелени (ДЗ) с учетом сложной капиллярно-пористой структуры исходного сырья можно рассматривать как сумму нескольких стадий (пропитка ДЗ, растворение БАВ, диффузия БАВ через мембраны кле-