

УДК [668.486:66.061.51]:51.001.57

С.И. Третьяков

Третьяков Сергей Иванович родился в 1946 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, профессор кафедры лесохимических производств Архангельского государственного технического университета. Имеет около 70 печатных трудов в области химической переработки древесины.



МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МАССООБМЕНА В ПРОЦЕССЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКИПИДАРА ИЗ ДРЕВЕСИНЫ

Рассмотрены основные стадии массообменного процесса выделения скипидара из древесины; предложено обобщенное уравнение, описывающее кинетику данного процесса.

массообмен, математическая модель, диффузия, массоотдача, скипидар, смолистые вещества, древесина, щепа.

Важной задачей целлюлозно-бумажной отрасли является решение проблемы извлечения скипидара при непрерывной варке целлюлозы. Выход скипидара в условиях работы пропарочных камер на установках Камюр не превышает 10 ... 15 %, он практически полностью попадает в промышленные выбросы. Необходимость разработки путей интенсификации этого сложного гетерогенного процесса потребовала проведения не только экспериментальных, но и теоретических исследований.

Выделение скипидара из древесины в процессе обработки водяным паром при сульфатной варке является массообменным процессом, протекающим в системе терпены – смоляные кислоты и осложненным капиллярно-пористой структурой материала.

Вопросами математического описания скорости диффузионного извлечения целевых компонентов из твердых пористых тел занимались многие авторы. Они в основном использовали методы аналогии переноса теплоты и массы и решали полученное таким образом уравнение диффузии с соответствующими граничными и начальными условиями. Анализ возможных вариантов решения изложен в монографии [6]. Подробный анализ процессов, идущих в капиллярно-пористых телах, проведен Альтшулером [1].

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

$$(C_n - C) / (C_n - C_0) = f(Fo', Bi', \Gamma),$$

где C_n, C, C_0 – концентрация распределяемого вещества начальная и текущая в твердом теле и во внешней фазе;

$Bi = \beta l/D$ и $Fo = D\tau/l^2$ – критерии Био и Фурье;

β – коэффициент массоотдачи в паровой фазе;

l – определяющий линейный размер;

D – коэффициент диффузии в твердом теле;

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

Данная зависимость может быть представлена в виде

$$\frac{C_i - \bar{C}}{C_i - C_o} = \frac{1}{1+e} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4(v+1) \exp\left(-\mu_n^2 Fo'\right)}{\left(1 + \frac{2}{Bi'}\right) \mu_n^2 - 2(v+1) \left[\frac{\mu_n^2}{Bi'} - 2(v+1)e\right] + \left[\frac{\mu_n^2}{Bi'} - 2(v+1)e\right]^2}.$$

Здесь e – отношение объемов твердой и паровой фаз, в проточном аппарате можно принять $e = 0$;

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

n – числа натурального ряда;

μ_n – корни характеристического уравнения.

Определяющим размером l в критериях Bi и Fo' для пластины является половина ее толщины, для цилиндра и сферы – радиус R .

При $Bi' \rightarrow \infty$ (процесс лимитируется внутренней диффузией) уравнение для проточного аппарата приобретает следующий вид:

$$\frac{C_i - C}{C_i} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4(v+1) \exp\left(-\mu_n^2 Fo'\right)}{\mu_n^2 - 2(v+1)}.$$

Количественная оценка кинетики процесса извлечения скипидара из древесины затруднена по ряду причин: 1) древесина – твердое тело, анизотропное в диффузионном отношении; процесс диффузии через торцовую поверхность осуществляется значительно эффективнее, чем через боковую, следовательно, при определении поверхности массообмена необходимо оценивать соотношение между боковой и торцовой поверхностями; 2) скипидар является смесью индивидуальных веществ (в основном терпенов), имеющих различную летучесть; 3) нелетучие смолистые вещества, растворенные в скипидаре, понижают его летучесть, причем летучесть скипидара снижается с увеличением степени его извлечения из древесины; 4) при существующей технологии производства целлюлозы сульфатным способом щепка более чем на 80 % состоит из фракций размером 20 ... 30 мм; очевидно, что не все капилляры при их средней длине открыты; в этих условиях процесс массопереноса определяется молекулярной диффузией как вдоль капилляров древесины, так и через стенки клеток.

Наряду с указанными факторами на отдувку скипидара влияют температура и продолжительность процесса, гидродинамические условия в

проточном аппарате и движущая сила, характеризующаяся разностью парциального давления скипидара внутри щепы и на ее поверхности.

Процесс массообмена определяется условиями, которые складываются из внешней легкорегулируемой стадии; внутренней стадии, обусловленной капиллярной структурой древесины и равновесием пар – жидкость в системе терпены – смоляные кислоты; переходной стадии на границе раздела твердое капиллярно-пористое тело – пар.

Масса распределяемого вещества (скипидара) G , переходящего из твердой фазы в паровой поток, определяется по уравнению массопередачи

$$dG = \beta_0 F (C_T - C_r) d\tau, \quad (1)$$

где β_0 – коэффициент массопередачи, м/с;

F – площадь поверхности массопередачи, м²;

$C_T - C_r$ – концентрация скипидара в твердой и газовой фазах, кг/м³;

τ – продолжительность процесса, с.

Общее сопротивление массообмену складывается из сопротивления внешней и внутренней диффузии:

$$\frac{1}{\beta_0} = \frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_o}, \quad (2)$$

где β_r и β_t – коэффициенты массоотдачи в газовой и твердой фазах, м/с.

В начальный период процесса, когда скипидар извлекается с поверхности и из ближайших открытых пор, лимитирующей стадией является внешняя массоотдача, характеризующаяся уравнением

$$dG = \beta_r F (C_{rp} - C_r) dt. \quad (3)$$

Здесь C_{rp} – концентрация скипидара на границе древесина – водяной пар, кг/м³.

Учитывая высокую скорость процесса испарения, в начальный период отдувки можно принять C_{rp} равной равновесной концентрации C^* , определяемой парциальным давлением паров скипидара. Тогда коэффициент массоотдачи в паровой фазе

$$\beta_r = \frac{dG}{F(C^* - C_a) d\tau}. \quad (4)$$

Скорость массообмена при достаточно турбулированном паровом потоке, а также по мере отработки твердого тела лимитируется диффузией паров скипидара в капиллярах древесины и определяется ее внутренней диффузией (массопроводностью).

Процесс массопроводности применительно к одномерному диффузионному потоку можно описать уравнением, аналогичным первому закону Фика:

$$dG = -D_r F \frac{dC}{dx} d\tau, \quad (5)$$

где D_{τ} – коэффициент массопроводности, $\text{м}^2/\text{с}$;
 F – площадь поверхности щепы, м^2 .

Для капиллярно-пористых тел уравнение (5) запишется в виде

$$dG = -D_{\tau} n f F \frac{dC}{dx} d\tau, \quad (6)$$

где n – число капилляров на 1 м^2 поверхности щепы, $1/\text{м}^2$;
 f – средняя площадь одного капилляра, м^2 .

Диффузионный путь может быть выражен как $x = \alpha l$ (где α – коэффициент искривления капилляра; l – максимальный путь диффузии (по прямой линии), м).

Введем параметр $D_{\tau, \text{пр}} = \frac{D_{\delta} n f}{\alpha}$ и назовем его приведенным коэффициентом капиллярной массопроводности. Точный расчет $D_{\tau, \text{пр}}$ затруднен

сложным в экспериментальном отношении определением градиента концентрации, поскольку по мере извлечения изменяется не только массовая доля скипидара в древесине, но и соотношение терпены – смоляные кислоты, что естественно приводит к изменению давления паров над раствором.

Экспериментальное определение градиента концентрации усложняется также анизотропной структурой древесины. В связи с этим сделано допущение о послойной отработке пористого тела в процессе извлечения распределяемого вещества [7]. Внутренний диффузионный массоперенос характеризуется коэффициентом массоотдачи в твердой фазе β_{τ} , который определяется из выражения

$$\beta_{\tau} = \frac{D_{\delta, \text{ид}}}{x}.$$

В режиме послойной отработки внутри твердого тела равновесная концентрация C^* в парах не зависит от степени извлечения и в течение процесса остается постоянной величиной. При указанных допущениях уравнение массообмена в твердой фазе запишем в следующем виде:

$$dG = \beta_{\tau} F (C^* - C_{\text{тр}}) d\tau. \quad (7)$$

Тогда

$$\beta_{\tau} = \frac{\frac{dG}{d\tau}}{F(C^* - C_{\text{ад}})}. \quad (8)$$

Величину C^* можно определить через парциальные давления паров скипидара $P_{\text{ск}}$ и паров воды $P_{\text{в}}$:

$$C^* = \rho_{\text{в}} \frac{\dot{I}_{\text{н\acute{e}}} D_{\text{н\acute{e}}}}{\dot{I}_{\text{а}} (\dot{I} - D_{\text{н\acute{e}}})}, \quad (9)$$

где $\rho_{\text{в}}$ – плотность водяного пара при условиях процесса, $\text{кг}/\text{м}^3$;

$M_{\text{ск}}$ и $M_{\text{в}}$ – молекулярные массы скипидара и воды, $\text{кг}/\text{кмоль}$;

P – общее давление в системе, Па;

$P_{\text{ск}}$ – давление насыщенного пара скипидара над открытой поверх-

ностью раствора смолистых веществ в скипидаре при тех же температуре и концентрации, Па.

Концентрация скипидара в паровом потоке при достаточной турбулентности быстро убывает по мере его извлечения, поэтому $C_{тр}$ можно приравнять к нулю. Исходя из этого получим следующее выражение для β_{τ} :

$$\beta_{\tau} = \frac{\frac{dG}{d\tau}}{F \frac{\dot{I}_{\text{н\acute{e}}} D_{\text{н\acute{e}}}}{\dot{I}_{\text{а}} (\dot{I} - D_{\text{н\acute{e}}})}}. \quad (10)$$

Измерить изменение массы целевого продукта в материале $dG/d\tau$ не представляется возможным, поэтому заменим его отношением vG_H/τ (где v – степень извлечения скипидара за время τ , G_H – масса скипидара в исходной щепе, кг). Тогда величина β_{τ} будет характеризовать среднюю величину коэффициента массоотдачи в твердой фазе за весь период с начала процесса отгонки:

$$\beta_{\tau} = \frac{\hat{a}G_i}{\tau F \rho_{\text{а}} \frac{\dot{I}_{\text{н\acute{e}}} D_{\text{н\acute{e}}}}{\dot{I}_{\text{а}} (\dot{I} - D_{\text{н\acute{e}}})}}. \quad (11)$$

Для учета трехмерности процесса массопроводности находим эквивалентный размер. При этом реальные трехмерные тела приводим к эквивалентному одномерному. В качестве такого размера для тел в форме параллелепипеда обычно употребляют либо приведенный размер $R_{\text{пр}}$, либо гидравлический радиус R_r :

$$R_{\text{пр}} = \frac{R_1 R_2 R_3}{\sqrt{R_2^2 R_1^2 + R_2^2 R_3^2 + R_3^2 R_1^2}}; \quad (12)$$

$$R_r = \frac{2R_1 R_2 R_3}{R_2 R_1 + R_3 R_2 + R_3 R_1}, \quad (13)$$

где R_1, R_2, R_3 – полудлины ребер параллелепипеда.

Полной ясности и однозначности в рекомендациях по выбору способа определения эквивалентного размера в литературе нет. Однако в соответствии с выводами теории теплопроводности [5] величина $R_{\text{пр}}$ должна характеризовать влияние других направлений при больших значениях критерия Био, а величина R_r – при $Bi \rightarrow 0$. Процесс извлечения скипидара из древесины даже при малой скорости парового потока проходит в области внутреннего диффузионного массообмена, т. е. при $Bi \rightarrow \infty$.

Анизотропность древесины требует учета неравномерности направлений, по которым идет извлечение. Основным геометрическим параметром щепы, используемой в целлюлозном производстве, является ее размер по длине волокна. Поэтому для расчета условно принимаем площадь поверхности щепы со свойствами, которые имеет древесина как изотропное тело в продольном направлении. Сопротивление массопереносу к боковым по-

верхностям заменяем равноценным увеличением пути диффузии распределяемого вещества.

Литературные данные об эффективности извлечения скипидара через торцовую и боковые поверхности щепы отсутствуют. Учитывая, что процесс переноса скипидара и смолистых веществ происходит в одних структурных элементах, можно принять сопротивление переносу скипидара через торец в 8 раз меньшим, чем через боковые поверхности, по аналогии с процессом экстракции смолистых веществ из древесины [2].

Приведенный размер щепы определяем из выражения [3]

$$\frac{1}{R^2} = \frac{1}{R_1^2} + \frac{1}{(8R_2)^2} + \frac{1}{(8R_3)^2}, \quad (14)$$

где R_1 – полудлина ребра щепы вдоль волокон, м;

R_2, R_3 – полудлины ребер щепы поперек волокон, м.

После преобразования формы щепы в изотропные шаровые частицы находим приведенную поверхность единицы массы абс. сухой обессмоленной древесины [4]:

$$f = \frac{nS}{nV\rho_\delta} = \frac{n4\pi R^2}{n\frac{4}{3}\pi R^3\rho_\delta} = \frac{3}{R\rho_\delta},$$

где S – площадь поверхности частицы (щепы), м²;

V – объем этой частицы, м³;

ρ_τ – плотность частицы.

Площадь поверхности щепы определяем по уравнению $F = f G_\tau$ (где G_τ – масса абс. сухой обессмоленной щепы, загружаемой в аппарат). При расчете приведенной площади поверхности следует учитывать, что в процессе массопереноса участвует лишь часть площади поверхности щепы, пропорциональная массовой доле смолистых веществ $a_{см}$ (кг / кг абс. сухой обессмоленной древесины). Если принять для абс. сухой обессмоленной древесины $\rho_\tau = 500$ кг/м³, выражение для определения площади поверхности щепы будет иметь вид

$$F = \frac{3G_\delta a_{\text{см}}}{R \cdot 500} = \frac{6 \cdot 10^{-3} G_\delta a_{\text{см}}}{R}. \quad (15)$$

Расчет коэффициента массоотдачи в твердой фазе можно производить по уравнению (11), преобразованному с учетом уравнений (14) и (15):

$$\beta_\tau = \frac{\hat{a}G_\tau R M_{\hat{a}} (\dot{I} - \mathcal{D}_{\hat{n}\hat{e}})}{6 \cdot 10^{-3} G_\delta \tau \rho_{\hat{a}} \dot{I}_{\hat{n}\hat{e}} \mathcal{D}_{\hat{n}\hat{e}} \hat{a}_{\hat{n}\hat{i}}}. \quad (16)$$

Коэффициент массоотдачи в твердой фазе зависит от величины пути диффузии R , времени τ и физических свойств водяного пара и диффундирующего вещества (D – коэффициент молекулярной диффузии скипидара в

водяном паре, μ – коэффициент динамической вязкости паров, ρ – плотность паров):

$$\beta_{\tau} = f(D, R, \tau, \mu, \rho). \quad (17)$$

Методом анализа размерностей зависимость (17) можно привести к критериальному уравнению

$$\frac{D}{\beta_{\circ} R} = A \left(\frac{D\tau}{R} \right)^m \left(\frac{d\rho}{\mu} \right)^n, \quad (18)$$

или

$$Nu' = A(Fo')^m (Pr')^n, \quad (19)$$

где A , m , n – коэффициенты, определяемые опытным путем;

Nu' – приведенный диффузионный критерий Нуссельта, показывающий отношение плотности потока массы в условиях чистой диффузии к плотности действительного потока массы в капиллярах пористого тела, определяемого через коэффициент массопереноса;

Fo' , Pr' – диффузионные критерии Фурье и Прандтля.

Значение критерия Прандтля для газов и паров изменяется незначительно, поэтому уравнение (19) может быть упрощено:

$$Nu' = A(Fo')^m. \quad (20)$$

Полученная обобщенная зависимость позволяет рассчитывать выход скипидара при заданной продолжительности и параметрах процесса отгонки (температура и давление) или определять продолжительность при требуемой степени его извлечения.

Вывод

Кинетику процесса массообмена при извлечении терпенов из древесины можно описать уравнением $Nu' = A(Fo')^m$, причем диффузионный критерий Нуссельта принят в качестве критерия подобия массопереноса внутри капиллярно-пористого тела.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Альтицулер М.А.* О влиянии химических реакций на кинетику капиллярной пропитки // Коллоидный журнал. – 1977. – Т. 39, № 6. – С. 1142–1144.
2. *Андреанов Н.А.* Диффузия в капиллярах древесины (на примере извлечения смолистых веществ): Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Л., 1968. – 20 с.
3. *Лисов В.И.* К вопросу теории извлечения смолистых веществ из осмола // Сб. тр. ЦНИЛХИ. – М.: Лесн. пром-сть, 1963. – Вып. 15. – С. 43–48.
4. *Лисов В.И.* Некоторые вопросы теории и практики экстракции смолистых веществ из пневого осмола: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Рига, 1967. – 14 с.
5. *Лыков А.В.* Теория теплопроводности. – М.: Высш. шк., 1967. – 599 с.
6. *Лыков А.В.* Явления переноса в капиллярно-пористых телах. – М.: Гостехиздат, 1965. – 265 с.

7. Романков П.Г., Лепилин В.Н. Непрерывная адсорбция паров и газов.– Л.: Химия, 1968. – 228 с.

Архангельский государственный
технический университет

Поступила 28.12.01

S.I. Tretyakov

**Mathematical Model of Mass Exchange in Process
of Turpentine Extraction from Wood**

The main stages of mass-exchange process of turpentine extraction from wood have been analyzed. The generalized equation describing kinetics of the given process is suggested.
