

УДК 531.3:547.596

*С.И. Третьяков***ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ МАССОПЕРЕНОСА  
ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ СКИПИДАРА ИЗ ДРЕВЕСИНЫ**

Определены лимитирующие стадии процесса массообмена и установлено влияние основных факторов на кинетику извлечения скипидара из древесины; предложен способ увеличения выхода скипидара при непрерывной варке целлюлозы.

массообмен, диффузия, массоотдача, гидродинамический режим, скипидар, смолистые вещества, древесина, щепы, критериальное уравнение, извлечение.

Целью наших экспериментов являлось определение лимитирующих стадий процесса массообмена и исследование влияния его основных факторов (вид и степень измельчения щепы, температура, содержание смолистых веществ и скипидара) на кинетику извлечения скипидара из древесины.

В качестве исходного сырья применяли три вида сосновой щепы:

1) модельная щепы из свежего пневого осмола с размерами по длине волокна 5, 10, 15 см и одинаковой площадью торца  $4 \times 4$  мм (табл. 1);

2) технологическая щепы ( $T_1$  и  $T_2$ ) сульфатно-целлюлозного производства (табл. 2);

3) осмольная (К) щепы (табл. 2).

Обессмоленную и высушенную модельную щепу в течение 30 ... 40 сут пропитывали модельной смесью – раствором канифоли в  $\alpha$ -пинене. Выбор  $\alpha$ -пинена в качестве модельного вещества объясняется тем, что он является основным компонентом отечественного скипидара.

Таблица 1

**Геометрические характеристики образцов модельной щепы**

Образец	Средние* размеры, мм	Площадь поверхности, см <sup>2</sup>	Объем, см <sup>3</sup>	Эквивалентный диаметр, см	Порозность слоя, %	Удельная пло- щадь поверхно- сти, м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>
Б-5	4,0×3,5×5,6	1,11	0,078	0,594	42	818
Б-10	4,2 × 3,9×10,3	2,00	0,167	0,794	50	590
Б-15	4,2×3,8×15,0	2,73	0,240	0,930	53	538

\* Здесь и далее, в табл. 2, средние показатели получены из 100 замеров.

Таблица 2

## Характеристика образцов технологической и осмольной щепы

Образец	Средние размеры, мм	Влажность, %	Массовая доля, % от массы абс. сухой древесины	
			скипидара $a_{ск}$	смолистых веществ $a_{см}$
К	11,0×4,1×2,9	2,50...45,0	1,6...2,3	16,0
T <sub>1</sub>	27,8×12,5×4,4	50,4	0,7	3,6
T <sub>2</sub>	26,7×13,1×4,5	51,1	0,9	5,3

Технологическую щепу получали на рубительных машинах Балахинского ЦБК из стволовой части свежесрубленной сосновой древесины.

*Влияние гидродинамических условий  
на процесс извлечения скипидара из древесины*

Скорость выделения скипидара из древесины определяется темпом диффузии из внутреннего объема щепы к ее поверхности и отводом его паров в окружающую среду. Как показал анализ литературных данных, в настоящее время отсутствуют убедительные доказательства доминирующей роли какого-либо из этих процессов.

Опыты по исследованию влияния гидродинамического режима на процесс массообмена при отгонке скипидара (или  $\alpha$ -пинена из модельной щепы) проводили на установках, включающих отгонный аппарат и систему конденсации и разделения водно-скипидарной смеси [1]. Продолжительность предварительного прогрева модельной щепы составляла 10 ... 15 мин, осмольной – 2 ... 3 мин. Момент ввода пара в аппарат принимали за начало опыта. По окончании отгонки щепу анализировали на остаточное содержание скипидара ( $\alpha$ -пинена) кипячением с 3 %-м раствором NaOH.

Гидродинамический режим движения парового потока в аппарате характеризовали критерием Рейнольдса:

$$Re = \frac{Wd_s}{\mu},$$

где  $W$  – массовая скорость паров, отнесенная к полному сечению аппарата, кг/(с · м<sup>2</sup>);

$d_s$  – эквивалентный диаметр щепы, м;

$\mu$  – коэффициент динамической вязкости пара при условиях процесса, Па · с.

Кинетика извлечения скипидара из осмольной щепы ( $e$  – степень извлечения скипидара) приведена на рис. 1. Полученные результаты показали, что при этом наблюдается следующая закономерность. В начальный период (1 ... 3 мин) скорость процесса высока и зависит от гидродинамических условий в аппарате. При уве-

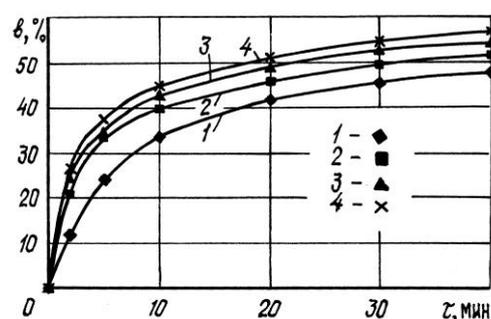


Рис. 1. Кинетические кривые извлечения скипидара из осмольной щепы при различных значениях критерия  $Re$  ( $t = 120$  °C):  
1 – 3; 2 – 6; 3 – 12; 4 – 18

личении критерия  $Re$  скорость отгонки возрастает. Преобладающее влияние внешней массоотдачи проявляется за короткий промежуток времени. По мере извлечения скипидара увеличивается рабочая длина пор и процесс массообмена переходит во внутридиффузионную область.

По экспериментальным данным, полученным в опытах по отгонке  $\alpha$ -пинена из модельной щепы при температуре  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , определяли коэффициент массопередачи  $\beta_0$  на начальных участках кинетических кривых  $v = f(\tau)$  с использованием уравнения

$$\beta_0 = \frac{dG}{dt} \cdot \frac{1}{F \rho_a \left[ \frac{M_\alpha P_\alpha}{M_a (\bar{I} - P_\alpha)} - \frac{G_\alpha}{2G_a} \right]}, \quad (1)$$

- где  $\tau$  – продолжительность процесса, с;  
 $F$  – площадь поверхности массопередачи, равная общей площади поверхности щепы,  $\text{м}^2$ ;  
 $\rho_v$  – плотность водяного пара,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  
 $M_\alpha, M_v$  – молекулярные массы  $\alpha$ -пинена и воды;  
 $P$  – общее давление в системе, Па;  
 $P_\alpha$  – давление паров раствора канифоли в  $\alpha$ -пинене, распределенного в капиллярах древесины при температуре отгонки, Па;  
 $G_\alpha, G_v$  – массы отогнанных паров  $\alpha$ -пинена и воды за расчетное время отгонки ( $\tau = 1$  мин), кг.

Давление  $P_\alpha$  принимали равным давлению насыщенных паров над поверхностью раствора канифоли в  $\alpha$ -пинене при тех же температуре и концентрации [5]. Выражение  $\rho_v G_\alpha / (2G_v)$  представляет собой среднюю концентрацию  $\alpha$ -пинена в потоке пара в промежутке времени от 0 до  $\tau$ .

Связь между коэффициентом массопередачи в начальный период отгонки (1 мин) и массовой скоростью парового потока и критерием Рейнольдса для модельной щепы показана

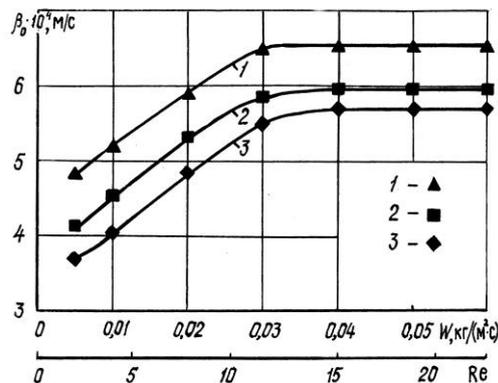


Рис. 2. Зависимость коэффициента массопередачи от массовой скорости пара и критерия  $Re$  для модельной щепы: 1 – Б5; 2 – Б10; 3 – Б15

на рис. 2. Как видно из графиков, с увеличением критерия  $Re$  наблюдается рост коэффициентов массопередачи. При  $Re > Re_{кр}$  ( $Re_{кр} = 12,5 \dots 13,0$ ) коэффициенты  $\beta_0$  становятся постоянными, следовательно, лимитирующей стадией процесса извлечения становится внутренняя диффузия.

Кривые  $\beta_0 = f(W)$  показывают, что при массовой скорости выше  $(2,8 \dots 3,2) \cdot 10^{-2} \text{ кг}/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$  коэффициент  $\beta_0$  практически не зависит от скорости парового потока. Критическое значение массовой скорости не связано с размерами образцов щепы.

По данным исследований, проведенных на Сегежском ЦБК [4], в пропарочных камерах на установках непрерывной варки целлюлозы типа Камюр массовая скорость водяного пара на единицу площади сечения камер составляет  $0,28 \dots 0,50 \text{ кг}/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$ , т. е. более чем в 10 раз превышает критическое значение. Следовательно, увеличение расхода пара не может служить средством интенсификации процесса извлечения скипидара при непрерывной варке сульфатной целлюлозы.

#### *Исследование кинетических закономерностей процесса извлечения скипидара*

Кинетику процесса массопереноса изучали в условиях, исключая влияние внешней диффузии на извлечение скипидара. Было проведено несколько серий опытов по отгонке  $\alpha$ -пинена из модельных образцов щепы при температуре  $120^\circ\text{C}$ .

Кинетические кривые, приведенные на рис. 3, показывают, что с увеличением

размеров щепы по длине волокна снижается скорость процесса и уменьшается

степень извле-

чения  $\alpha$ -пинена. Особенно большая разница наблюдается при сравнении скоростей извлечения скипидара из образцов щепы Б-10 и Б-15. Объясняется это, по-видимому, ролью анатомической структуры древесины. Трахеиды сосны имеют длину  $2,1 \dots 3,7 \text{ мм}$ . В связи с этим можно считать, что в щепе Б-5 большая часть трахеид разрезана в поперечном направлении. В образцах щепы Б-10 и Б-15 распределяемое вещество ( $\alpha$ -пинен) диффундирует в продольном и поперечном направлениях через мелкие поры, сечение которых меньше сечения трахеид.

Вопрос о влиянии температуры на кинетику извлечения скипидара уже рассматривался в ряде работ [1–3]. С целью дополнения данных прове-

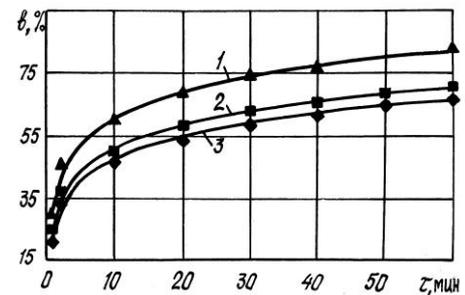


Рис. 3. Влияние размеров образцов модельной щепы на кинетику извлечения  $\alpha$ -пинена (здесь и далее, на рис. 4, использованы обозначения рис. 2;  $v$  – степень извлечения  $\alpha$ -пинена)

дены две серии опытов с разными образцами щепы при различных условиях пропарки.  $\alpha$ -Пинен из модельной щепы отгоняли в токе перегретого водяного пара при температуре 100 ... 140 °С, а отдувку скипидара из осмольной и технологической щепы осуществляли насыщенным водяным паром при температуре 120 ... 160 °С.

По полученным кинетическим кривым  $\beta = f(\tau)$  коэффициент массоотдачи в твердой фазе рассчитывали по уравнению

$$\beta_{\tau} = \frac{\hat{a}G_{\tau}RM_{\hat{a}}(\hat{I} - \hat{D}_{\hat{n}\hat{e}})}{6 \cdot 10^{-3}G_{\delta}\tau\rho_{\hat{a}}\hat{I}_{\hat{n}\hat{e}}\hat{D}_{\hat{n}\hat{e}}\hat{a}_{\hat{n}\hat{i}}}, \quad (2)$$

где  $G_{\hat{n}}$  – масса скипидара в исходной щепе, кг;

$R$  – полудлина ребра щепы, м;

$M_{\text{ск}}$  – молекулярная масса скипидара;

$P_{\text{ск}}$  – парциальное давление паров скипидара над поверхностью раствора смолистых веществ в скипидаре при тех же температуре и концентрации, Па;

$G_{\tau}$  – масса абс. сухой щепы, загружаемой в аппарат, кг;

$\tau$  – продолжительность процесса, с;

$a_{\text{см}}$  – относительная масса смолистых веществ, кг/кг абс. сухой обессмоленной древесины, кг.

При определении парциального давления скипидара использовали графическую зависимость  $P_{\text{ск}} = f(C)$  [2]. Концентрацию  $C$  принимали равной отношению массы скипидара к общей массе летучих и нелетучих смолистых веществ (включая и жировые). Данное допущение связано с тем, что экспериментально определить долю растворенных эфиров жирных кислот очень сложно. При расчете кинетических параметров извлечения скипидара из заболонной части древесины следует определять  $C$  без учета жировых веществ.

Результаты расчетов  $\beta_{\tau}$  для модельной и технологической щепы, представленные на рис. 4, 5, показывают, что  $\beta_{\tau}$  зависит от размеров щепы, температуры и степени извлечения скипидара. Резкое уменьшение  $\beta_{\tau}$  с увеличением степени извлечения скипидара из древесины подтверждает внутридиффузионный характер процесса.

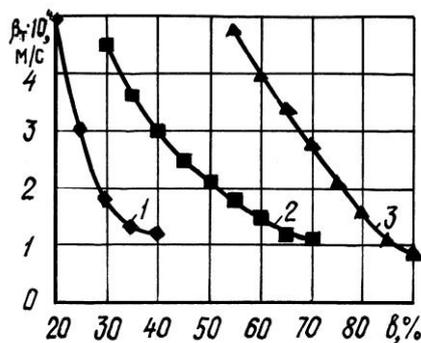
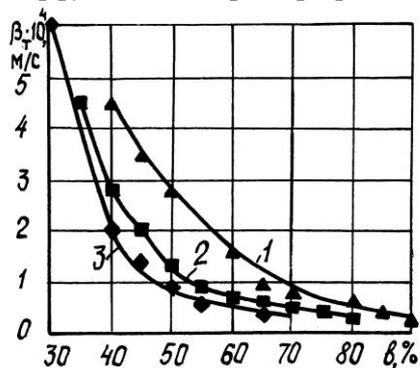


Рис. 4. Зависимость  $\beta_T = f(\vartheta)$  для модельной щепы при температуре 120 °С

Рис. 5. Зависимость  $\beta_T = f(\vartheta)$  для технологической щепы при различных значениях температуры: 1 – 120; 2 – 140; 3 – 160 °С

*Результаты обработки опытных данных*

Экспериментальные данные по кинетике извлечения  $\alpha$ -пинена из модельной щепы (Б-5, Б-10, Б-15) и скипидара из осмольной (К) и технологической ( $T_1$ ,  $T_2$ ) щепы обрабатывали по критериальному уравнению

$$Nu' = A(Fo')^m.$$

В критерии Нуссельта  $Nu'$  и Фурье  $Fo'$  входит коэффициент молекулярной диффузии  $D$  скипидара в водяном паре. В связи с тем, что отечественный скипидар состоит в основном из смеси терпенов ( $\alpha$ -пинена,  $\beta$ -пинена,  $\Delta^3$ -карена), имеющих одинаковые молекулярные массы и близкие по величине молярные объемы, во всех опытах  $D$  принимали равным коэффициенту диффузии  $\alpha$ -пинена, который вычисляли по уравнению

$$D_0 = \frac{4,3 \cdot 10^{-7} T_0^{3/2}}{P_0 \left( V_\alpha^{1/3} + V_a^{1/3} \right)^2} \sqrt{\frac{1}{M_\alpha} + \frac{1}{I_a}}, \quad (3)$$

где  $T_0 = 273$  К;

$P_0 = 1$  атм;

$V_\alpha$  и  $V_a$  – молярные объемы  $\alpha$ -пинена и воды.

Перерасчет на другие температуры  $T$  и давления  $P$  производили по формуле

$$D = D_0 \frac{P_0}{P} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2}. \quad (4)$$

Установлено, что для образцов модельной щепы при различных температурах отгонки процесс подчиняется зависимости  $Nu' = A(Fo')^m$ . При степени извлечения  $\vartheta \leq 80$  % показатель  $m = 0,75$  и не зависит от температуры процесса и размеров щепы. Коэффициент  $A$  определяется температурой отгонки и не зависит от размеров щепы. Следовательно, геометрические размеры щепы и оборудования не оказывают влияния на кинетику процесса извлечения скипидара, что также подтверждает его внутридиффузионный характер.

Зависимость коэффициента  $A$  от температуры можно выразить следующим образом:

в виде степенной функции

$$A = 3,34 \left( \frac{T - T_0}{T_0} \right)^{3,5}; \quad (5)$$

в виде экспоненциальной функции

$$A = 0,54 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(8,1 \frac{T - T_0}{T_0}\right). \quad (6)$$

Зависимость  $Nu' = f(Fo')$  в логарифмических координатах для осмольной и технологической щепы приведена на рис. 6.

Получена явная форма критериального уравнения для щепы:

$$Nu' = 0,1123(Fo')^{0,75}. \quad (7)$$

На рис. 6 видно хорошее совпадение опытных и рассчитанных по уравнению (7) данных. Максимальное отклонение составляет 15 %.

Полученное критериальное уравнение позволяет производить кинетический расчет процессов отдувки скипидара водяным паром из щепы, отличающейся размерами, массовой долей смолистых веществ и скипидара, в широком интервале изменения температуры.

*Пути интенсификации процесса извлечения скипидара на установках непрерывной варки целлюлозы*

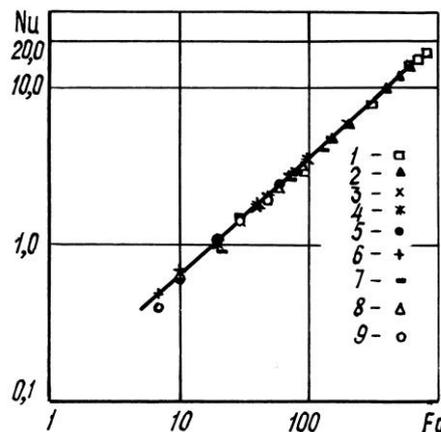


Рис. 6. Зависимость  $Nu' = f(Fo')$  для осмольной (1–3) и технологической (4–9) щепы при различных значениях температуры: 1, 4, 7 – 120; 2 – 130; 5, 8 – 140; 3, 6, 9 – 160 °С

Кинетика извлечения скипидара из древесины определяется внутренним массопереносом. Внешняя массоотдача влияет на этот процесс лишь при низких скоростях потока пара.

Запишем уравнение кинетики массопереноса, выразив  $\beta_r$  через критерий Нуссельта:

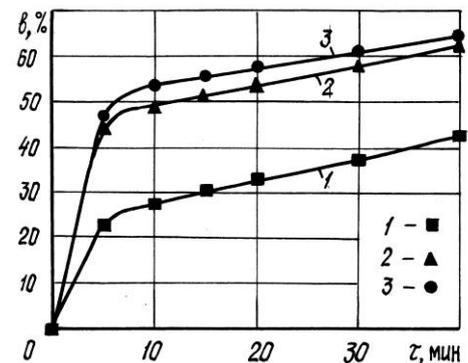
$$G = \frac{D}{Nu'R} F\rho_a \frac{\dot{I}_{\dot{n}\dot{e}} D_{\dot{n}\dot{e}}}{\dot{I}_{\dot{a}} (\dot{I} - D_{\dot{n}\dot{e}})} \tau. \quad (8)$$

Уравнение (8) показывает, что ускорение извлечения скипидара из древесины определяется парциальным давлением паров скипидара  $P_{ск}$ . Исходя из этого нами предложено для увеличения  $P_{ск}$  производить предварительную пропитку древесины щелочными растворами или совмещать пропарку щепы с ее пропиткой.

Сущность ускорения процесса выделения скипидара при щелочной пропитке щепы заключается, по-видимому, в следующем. Щелочной раствор сравнительно быстро проникает в открытые поры древесины и омыляет смолистые вещества, растворенные в скипидаре. Образующиеся соли (в основном смоляных кислот) переходят из скипидарного в водный щелочной раствор, при этом понижается содержание смолистых веществ в скипидарном растворе. Парциальное давление паров скипидара  $P_{ск}$  резко возрастает. Так, при увеличении концентрации скипидара в растворе от 15 до 30 %

при той же температуре давление  $P_{ск}$  возрастает более чем в два раза. Повышение  $P_{ск}$  увеличивает движущую силу процесса, что приводит к значительному росту потока распределяемого вещества изнутри к поверхности щепы.

С целью изучить этот процесс исследовали кинетику извлечения скипидара из щепы  $T_1$ , пропитанной 10 %-м водным раствором NaOH (соответствует крепости производственного белого щелока, применяемого при варке целлюлозы). Продолжительность пропитки 1 и 10 мин. Методика проведения опытов аналогична методике отгонки скипидара из необработанной щепы. На рис. 7 показаны кинетические кривые извлечения скипидара из обычной и пропитанной щепы (температура в сравниваемых опытах 120 °С).



Необходимо отметить значительное увеличение выхода скипидара

Рис. 7. Влияние продолжительности щелочной пропитки щепы на степень извлечения скипидара: 1 – без пропитки; 2 – пропитка 1 мин; 3 – 10 мин

в начальный период отгонки. Так, степень извлечения скипидара из пропитанной щепы за 5 мин составляет 45 ... 50 %, из обычной – 22 %. Затем скорость процесса снижается и становится равной скорости отгонки из необработанной щепы. Это объясняется неполной пропиткой щепы щелочным раствором. Во внутренних полостях не происходит омыления смолистых веществ, упругость паров скипидарного раствора снижается, что приводит к уменьшению движущей силы процесса.

Результаты этих опытов подтвердили правильность теоретических предположений о влиянии равновесия пар – жидкость в системах терпены – смоляные кислоты на кинетику извлечения скипидара из древесины.

#### Выводы

1. Скорость извлечения скипидара из древесины определяется процессом внутреннего массопереноса в капиллярах. Для описания кинетики процесса можно применять критериальное уравнение  $Nu' = 0,1123(Fo')^{0,75}$ .

2. Расход пара на отгонку, геометрические характеристики слоя и аппарата не оказывают существенного влияния на процесс извлечения скипидара, так как массообмен протекает во внутривдиффузионной области.

3. Кратковременная щелочная пропитка щепы позволяет более чем в два раза увеличить выход скипидара на установках Камюр.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кинетика выделения скипидара из щепы при обработке паром / А.И. Головин, Э.И. Фейгус, С.И. Третьяков, А.И. Киприанов // Лесн. журн. – 1974. – № 3. – С. 116–119. – (Изв. высш. учеб. заведений).
2. Молдавская М.И., Гребенев Л.В. Выход скипидара на установках непрерывной варки // Химич. перераб. древесины. – 1969. – № 9. – С. 5.
3. Соснин А.Е., Третьяков С.И. Влияние температуры на выход скипидара при пропаривании технологической щепы целлюлозного производства // Лесохимия и подсочка. – 1972. – № 4. – С. 11–12.
4. Третьяков С.И., Головин А.И., Фейгус Э.И. Потери скипидара на установках непрерывной варки целлюлозы // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. – 1974. – № 2. – С. 5–6.
5. Третьяков С.И., Киприанов А.И. Упругость паров в системе  $\alpha$ -пинен – канифоль // Химическая и механическая переработка древесных отходов: Межвуз. сб. науч. тр. – Л.: РИО ЛТА, 1976. – С. 60–63.

Архангельский государственный  
технический университет

Поступила 28.12.01

*S.I. Tretyakov*

### **Analysis of Mass Transfer Kinetics when Extracting Turpentine from Wood**

The limiting stages of mass exchange process are determined and the influence of main factors on kinetics of extracting turpentine from wood is stated. Method of increasing the turpentine output under continuous pulp cooking is proposed.

