

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]. Слостников 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-

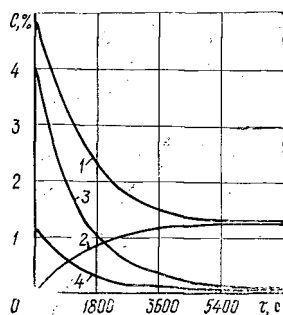
ток, капилляры и ламинарную пленку на поверхности ДЗ), последовательно накладывающихся друг на друга и зависящих от целого ряда факторов и условий [1, 3—6]. Однако основным процессом, от которого зависит скорость перехода БАВ и ДЗ в экстракт, достаточно турбулизованный и находящийся вне частицы, можно считать диффузию в массе сырья, заполненной раствором БАВ.

Кинетика процесса в этом случае будет определяться сопротивлением в клетках и капиллярах, которое зависит от степени доступности БАВ, т. е. от анатомического строения экстрагируемого материала, степени измельчения и свойств экстрагента (при прочих равных условиях). Это объясняется тем, что твердый остов сырья, препятствуя возникновению конвективных потоков, одновременно уменьшает подвижность жидкости в капиллярах и скорость переноса вещества. Кроме того, наличие твердой фазы делает экстрагируемые вещества кинетически неравноценными по месту нахождения в частице. В результате по мере извлечения их из более доступных капилляров и увеличения доли трудноэкстрагируемых компонентов резко возрастает внутреннее сопротивление процессу. При этом скорость экстракции веществ из твердых пористых материалов уменьшается значительно быстрее, чем падает разность средних концентраций экстрагируемого вещества внутри и вне частицы [3].

Полученные нами ранее [4] данные позволяют построить суммарные кинетические кривые для гидрофильного (изопропанол) и гидрофобного (гексан) экстрагентов при резонансно-пульсационном (РПС) и дефлегмационно-оросительном (ДОС) способах экстрагирования (рис. 1, 2). При этом концентрацию БАВ для РПС экстракции определяли в растворе, окружающем частицы древесной зелени. Она изменялась до некоторого равновесного значения. В случае ДОС концентрацию экстрактивных веществ находили в экстрагенте, проходящем сквозь слой измельченного сырья. Ее величина по мере извлечения БАВ уменьшалась и стремилась к нулю в конце процесса экстракции. Концентрацию в растворе определяли в процентах по весу сухого остатка, а в частице — как отношение массы веществ, не перешедших в экстракт, к объему экстрагента, заполняющего поры ДЗ.

В исследованиях использовали измельченную еловую ДЗ (влажность 50 %) с удельной площадью поверхности $2100 \text{ м}^2/\text{кг}$ [8]. Рассчитанный из удельной площади поверхности характеристический размер частицы $R = 1,5 \cdot 10^{-4}$ м. Используемое при расчетах значение объема, поглощаемого исходной ДЗ растворителя, для гексана равнялось 150...160 % от абс. сухой ДЗ, для изопропанола — 300...310 %. При этом эта величина принимала несколько большие (в сравнении с ДОС) значения при РПС. Продолжительность пропитки сырья составляла 10...15 мин и несколько снижалась при использовании РПС.

Рис. 1. Зависимость концентрации БАВ C внутри (1, 2) и вне (3, 4) частицы ДЗ влажностью 50 % от продолжительности τ экстрагирования гексаном для РПС при температуре 65°C (1, 3) и ДОС (2, 4)



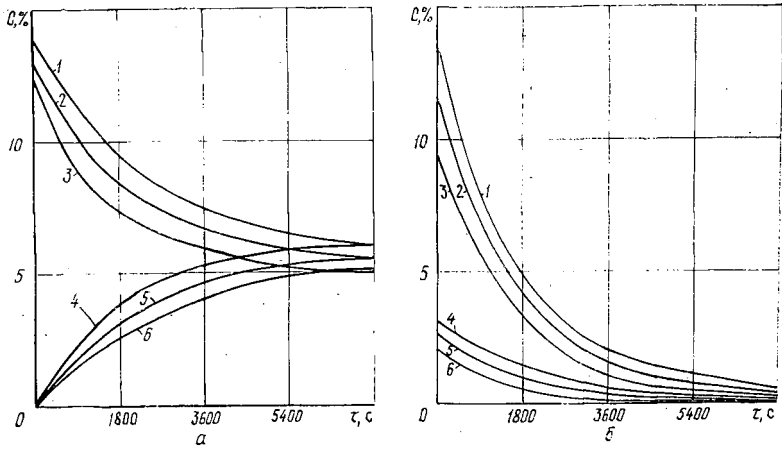


Рис. 2. Зависимость концентрации БАВ внутри (1, 3) и вне (4—6) частицы ДЗ влажностью 50 % от продолжительности экстрагирования при концентрации изопропанола 100 (3, 6), 80 (2, 5) и 60 % (1, 4) для РПС с $t = 75 \dots 78$ °С (а) и ДОС (б)

По имеющимся [2] совместным решениям уравнений материального баланса для массообмена и поля концентраций, описывающих распределение целевого компонента в объеме частицы и связывающих средние концентрации БАВ в экстракте и твердом теле, а также уравнению потоков вещества, подводимого к частице и отводимого от нее в окружающую среду, рассчитаны «мгновенные» кинетические коэффициенты процесса экстракции БАВ из ДЗ.

Для этого, считая обобщенное время стремящимся к бесконечности (при значениях критерия Фурье $Fo_d > 0,1$), экспериментальные данные представляли в виде зависимости от времени [1]:

$$\lg \frac{C_p - C_{\bar{\tau}}}{C_0 - C_{II}} = \lg B_1 - 0,434\mu_1^2 \frac{D\tau}{R^2}, \quad (1)$$

- где C_p — равновесная концентрация БАВ в растворителе, рассчитанная исходя из суммарного содержания экстрактивных веществ и жидкостного модуля;
- C_{II} — начальная концентрация БАВ в экстракте;
- C_0 — начальная концентрация БАВ в ДЗ;
- $C_{\bar{\tau}}$ — усредненная концентрация БАВ в экстракте в момент времени $\bar{\tau}$;
- B_1 — коэффициент, зависящий от формы частиц;
- μ_1 — корень характеристического (зависящего от формы частиц) уравнения, $\frac{J_0(\mu_1)}{J_1(\mu_1)} = \frac{\mu_1}{Bi}$;
- J_0, J_1 — функции Бесселя;
- Bi — диффузионный критерий Био, $Bi = \frac{KR}{D}$;
- K — эффективный коэффициент массоотдачи в жидкости;
- R — эффективный размер частицы;
- D — эффективный коэффициент диффузии, являющийся интегральной характеристикой внутридиффузионной стадии процесса;

Fo_d — диффузионный критерий Фурье, $Fo_d = \frac{D\tau}{R^2}$.

В случае ДЭС экстракции значения кинетических коэффициентов определяли на основании упрощенной зависимости $\lg \frac{C_\tau}{C_0}$, полученной при решении уравнения для процесса в слое [1].

Эффективный коэффициент диффузии рассчитывали, принимая форму измельченной ДЗ за неограниченную пластину [7], на основании соотношения

$$D = \frac{R^2 \operatorname{tg} \alpha}{\frac{2\beta}{B_1} - \beta(1 + \beta)}, \quad (2)$$

где α — угол наклона линии, изображающей функцию $\lg \frac{C_p - C_\tau}{C_0 - C_n}$;

β — величина, определяющая соотношение масс твердой и жидкой фаз, $\beta = \pm \frac{C_p - C_n}{C_0 - C_p}$ (отрицательное значение принимается для ДЭС).

Эффективный коэффициент массоотдачи для неограниченной пластины рассчитывали по формуле

$$K = \frac{Bi D}{R} = \frac{D}{R \left(\frac{1 + \beta}{\mu_1^2} - \frac{1}{3} \right)}. \quad (3)$$

Полученные значения «мгновенных» кинетических коэффициентов приведены на рис. 3, 4.

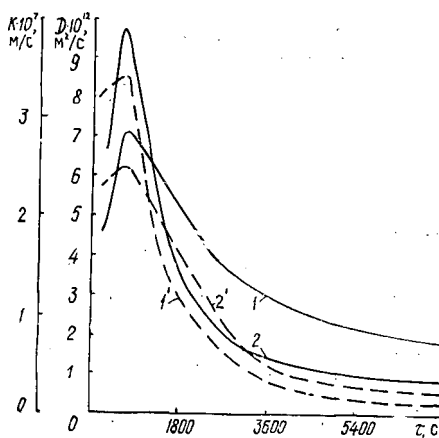


Рис. 3. Изменение «мгновенных» коэффициентов диффузии D (1, 1') и массоотдачи K (2, 2') при экстрагировании гексаном для ДЭС (1, 2') и РПС (1', 2)

Как следует из зависимостей, представленных на рис. 3, 4, в первые 10...15 мин процесса происходит возрастание кинетических коэффициентов, что по современным представлениям связано со стадией пропитки, при которой направление движения жидкости противоположно направлению диффузионного потока [1]. Одновременно происходит смыв БАВ из разрушенных клеток на поверхности ДЗ, величина которой при пропитке возрастает до некоторого максимального значения. В случае РПС эта величина должна быть большей вследствие подвижного состояния всех частиц сырья и, следовательно, отсутствия зон слеживаемости. Об этом, в частности, свидетельствует и большее значение коэффициента массоотдачи.

Обращает на себя внимание, что положение максимума на кривых $D = f(\tau)$ и $K = f(\tau)$ не зависит от типа применяемого экстрагента. Од-

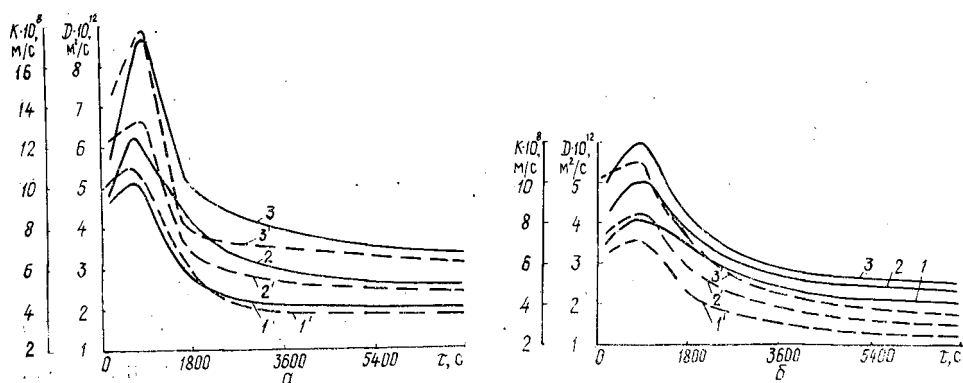


Рис. 4. Изменение «мгновенных» коэффициентов диффузии D (1—3) и массоотдачи K (1'—3') при экстрагировании изопропанолом с концентрацией 100 (3, 3'), 80 (2, 2') и 60 % (1, 1') для РПС (а) и ДОС (б)

нако при использовании РПС для извлечения БАВ величина коэффициентов в точке максимума несколько больше и убывает быстрее, принимая при регулярном режиме меньшее (в сравнении с ДОС) значение. Это согласуется с результатами, приведенными в [4], и связано с ускорением пропитки ДЗ экстрагентами, а также с быстрее падением концентрации БАВ за счет подвижности жидкой фазы в крупных капиллярах частицы. Вследствие этого при достижении регулярного режима основная масса легкоизвлекаемых соединений оказывается уже выделенной из сырья, и суммарное значение динамических коэффициентов определяется их величинами для трудноэкстрагируемых соединений.

Значения эффективных коэффициентов диффузии во всех случаях увеличиваются с повышением температуры процесса и понижением концентрации изопропанола (гидрофильный экстрагент). Последнее можно объяснить большей набухаемостью сырья в разбавленном спирте, а также изменением диэлектрической постоянной экстрагента.

В случае применения гидрофобного растворителя (гексан) значения «мгновенных» динамических коэффициентов изменяются в ходе процесса на порядок. Для изопропанола эта величина в зависимости от способа экстрагирования и концентрации экстрагента составляет 3—5 раз, что определяется различием механизмов экстрагирования гидрофобным и гидрофильным растворителями [4]. Величина критерия Vi для всех исследованных процессов принимает значения от 5 до 10, при этом в ходе процесса выявлена тенденция к его снижению. Однако определенный в условиях эксперимента критерий Vi не может быть использован для оценки роли внешнелдиффузионного переноса в процессе, протекающем в промышленном аппарате. Для реальных промышленных условий Vi находят по коэффициентам массоотдачи, отвечающим этим условиям [1].

Выводы

1. В течение процесса экстрагирования численные значения «мгновенных» кинетических коэффициентов могут изменяться в 3—10 раз, достигая максимума через 900...1000 с после начала экстракции (что соответствует завершению процесса пропитки), а затем происходит снижение его до постоянного уровня (регулярный режим).