ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2019, том 55, № 6, с. 601–609

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 668.486+66.061.51+634.0.892.6

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МАССОПЕРЕНОСА НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ С УЧАСТИЕМ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

© 2019 г. Н. А. Макаревич[1], *, С. И. Третьяков[1], **, Н. И. Богданович[1]

[1]*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, ул. Набережная Сев. Двины, 17, Архангельск, 163002 Россия*

**e-mail: nikma@tut.by*

***e-mail: s.tretyakov@narfu.ru*

Поступила в редакцию 13.01.2019 г.
После доработки 22.03.2019 г.
Принята к публикации 15.04.2019 г.

Предложено экспоненциальное уравнение диффузионной кинетики для адсорбции, экстракции и сушки растительного сырья с параметром γ, учитывающим межчастичные взаимодействия в капиллярно-пористой анизотропной структуре твердой фазы. Рассмотрены алгоритмы расчета и проведена сравнительная оценка коэффициентов молекулярной диффузии процессов экстрагирования бересты и сушки березовых опилок с учетом межчастичных взаимодействий в системе.

DOI: 10.1134/S0044185619050164

ВВЕДЕНИЕ

Скорость протекания технологических процессов (адсорбции, сушки, экстракции), определяется скоростью переноса вещества из пограничных фаз через межфазную границу с участием тведого тела. При изучении кинетики этих процессов обычно применяют модифицированные формы уравнения Льюиса [1].

С учетом межчастичных (межмолекулярных) взаимодействий, т.е. для реальной адсорбции, одним из авторов [2] предложено уравнение

$$\Gamma_\tau = \Gamma_р\left[1 - \exp\left(-k_c\tau\right)^\gamma\right], \quad (1)$$

где Γ_τ и $\Gamma_р$ – соответственно величины адсорбции в момент времени τ и в условиях равновесия, γ – степенной коэффициент, учитывающий взаимодействия частиц в адсорбционном слое, т.е. отклонение исследуемой системы от идеальности.

Введем обозначение для константы скорости реального адсорбционного процесса $k_c^* = k_c^\gamma$, тогда уравнение примет вид

$$\Gamma_\tau = \Gamma_р\left[1 - \exp\left(-k_c^*\tau^\gamma\right)\right]. \quad (2)$$

Для расчета кинетики экстрагирования твердых материалов получено уравнение

$$\left(C_\tau - C_р\right)/\left(C_0 - C_р\right) = B\exp\left(-D\tau\right)^\gamma, \quad (3)$$

где C_τ, C_0, $C_р$ – соответственно концентрация целевого компонента в момент времени τ, начальное и равновесное (конечное) значение, D – коэффициент молекулярной диффузии, B – константа, определяемая экспериментальным путем.

Выражая эффективный коэффициент массопроводности реального экстракционного процесса D^γ через D_e получим

$$\left(C_\tau - C_р\right)/\left(C_0 - C_р\right) = B\exp\left(-D_e\tau^\gamma\right). \quad (4)$$

Замечательным свойством уравнений (1)–(4) является возможность получения коэффициентов γ, а с ними, например, путем логарифмирования равенства $k_c^\gamma = k_c^*$ и равенства $D^\gamma = D_e$ соответственно констант скоростей k_c и коэффициентов диффузии D, как физических констант, несущих надежную информацию об исследуемых гетерогенных системах.

Для идеализированного процесса (традиционно используемая форма уравнения) γ = 1, а, следовательно,

$$\left(X_\tau - X_р\right)/\left(X_0 - X_р\right) = B_m\exp\left(-k_c\tau\right). \quad (5)$$

Из уравнений (2), (4), (5) возможно получение коэффициентов γ, а с ними из равенства $k_c^\gamma = k_c^*$ константы скорости k_c.

Если воспользоваться известным дифференциальным характеристическим уравнением Фика для массопроводности в системах с участием твердой фазы, то мы далее придем к простым формулам (11), (13), связывающим эффективную константу скорости k_c^* с эффективным коэффициентом диффузии D^*. Покажем это, на часто

применяемом в расчетах кинетики массопроводности дифференциальном уравнении Фика с безразмерным симплексом $(X_\tau - X_р)/(X_0 - X_р)$ – концентраций ($X = C$) или влагосодержаний ($X = W$). В простейшем случае (для одномерного потока) обобщенное (критериальное) уравнение массопроводности записывают в общем виде [3–6]:

$$\left(X_\tau - X_р\right)/\left(X_0 - X_р\right) = f\left(Bi_m, Fo_m, \Gamma, b\right), \qquad (6)$$

где X_0, X_τ, $X_р$, как и ранее, – начальная, текущая и равновесная адсорбция (концентрация C, влагосодержание W) распределяемого между фазами вещества; $Bi_m = \beta L/D_m$ – критерий Био; $Fo_m = D_m\tau/L^2$ – диффузионный критерий Фурье, где D_m – коэффициент внутренней диффузии (массопроводности); τ – продолжительность процесса (адсорбции, экстрагирования, сушки) L – определяющий линейный размер (для пластины – половина толщины d, для шара и цилиндра – радиус R); $\Gamma = x/d$ – симплекс геометрического подобия, характеризующего форму и размеры частиц, здесь x – координата движения частиц в диффузионном потоке, b – отношение суммарных объемов твердых частиц и жидкой фазы; β – коэффициент массоотдачи в жидкой (газовой) фазе.

При малых значениях $Bi \ll 1$ скорость массопередачи определяется скоростью внешней диффузии (внешнедиффузионная область), а при больших значениях $Bi_m \to \infty$ – скоростью внутренней диффузии. Чтобы массоперенос протекал во внутридиффузионной области ($Bi_m \to \infty$), необходимо массобменный периодический процесс осуществлять с достаточной длительностью установления равновесия, при котором равновесная концентрация $C_р$ флюида, заполняющего поры частиц твердого тела заданного размера, и концентрация флюида во внешней среде оставались постоянными при $\tau \to \infty$ и, соответственно, $Fo_m \to \infty$. В теории массопереноса – "линейная задача нестационарной массопроводности при постоянной концентрации внешней среды" [4–6]. Для этого случая решение уравнения (6) имеет вид

$$E = \left(X_\tau - X_р\right)/\left(X_0 - X_р\right) = B_m \exp\left(-\mu_m^2 Fo_m\right). \qquad (7)$$

Здесь E – относительная концентрация (симплекс), B_m – константа, удовлетворяющая начальным и граничным условиям рассматриваемого процесса, μ_m – корни характеристического уравнения. Характеристический размер для тел (для пор) канонической формы, представляют в виде модельных форм: неограниченной пластины – $\mu_1 = \pi/2$, бесконечного цилиндра – $\mu_1 = 2.4048$, шара – $\mu_1 = \pi$ [4, 7, 8].

Заменив μ_m, Fo_m на явные значения формы твердой фазы получим известные выражения зависимости безразмерного симплекса концентраций – для экстракции (влагосодержания – для сушки) от времени процесса τ [4, 8] ограничившись $m = 1$:

$$\frac{X_\tau - X_р}{X_н - X_р} = \frac{8}{\pi^2}\exp\left(-\frac{\pi^2 D^*\tau}{4L^2}\right) - \qquad (8)$$

для неограниченной пластины,

$$\frac{X_\tau - X_р}{X_н - X_р} = \frac{4}{a_1^2}\exp\left(-\frac{a_1^2 D^*\tau}{R^2}\right) - \qquad (9)$$

для бесконечного цилиндра,

$$\frac{X_\tau - X_р}{X_н - X_р} = \frac{6}{\pi^2}\exp\left(-\frac{\pi^2 D^*\tau}{R^2}\right) - \text{для шара.} \qquad (10)$$

Соответственно, B_m при различных модельных представлениях частиц твердой фазы имеет следующие численные значения: для пластины – 0.81; для цилиндра – 0.692; для шара – 0.609.

Сравнивая (5) и (8)–(10), приходим к выводу, что эффективная константа скорости исследуемого процесса (адсорбции, экстракции, сушки) составит:

$$k^* = \pi^2 D^*/4L^2 - \qquad (11)$$

для неограниченной пластины,

$$k^* = a^2 D^*/R^2 - \text{для бесконечного цилиндра,} \qquad (12)$$

$$k^* = \pi^2 D^*/R^2 - \text{для шара.} \qquad (13)$$

С учетом γ (11)–(13), могут быть переписаны, например, для неограниченной пластины:

$$\frac{X_\tau - X_р}{X_н - X_р} = \frac{8}{\pi^2}\exp\left(-\frac{\pi^2 D^*\tau^\gamma}{4L^2}\right). \qquad (14)$$

Аналогично для бесконечного цилиндра и шара.

Корректное применение рассматриваемых экспоненциальных уравнений требует организации межфазного процесса таким образом, чтобы он протекал преимущественно во внутридиффузионной области. При этом для исключения внешнего диффузионного сопротивления создают соответствующую скорость движения внешней фазы [5–9].

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ В ЭКСТРАКТИВНОМ ПРОЦЕССЕ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Экстрактивные вещества (ЭВ) очень разнообразны по составу и количественному соотношению компонентов в зависимости от их природы (гидрофобные, гидрофильные) и от микроструктуры растительной ткани [10–14].

В качестве примера рассмотрим периодический массообменный процесс экстрагирования этанолом бересты с целью выделения бетулина и

Таблица 1. Геометрические характеристики бересты и экспериментальные значения коэффициентов внутренней диффузии

Средние размеры бересты в тангенциальном, продольном и радиальном направлениях (из 100 замеров), мм	Эквивалентный радиус бересты, R, м	Коэффициент внутренней диффузии $D_e \times 10^{11}$, м^2/с	
		ЭВ	бетулин
2.6 × 2.5 × 1.6	0.00087	1.76	1.44
7.7 × 2.6 × 1.5	0.00091	1.89	1.32
2.6 × 7.4 × 1.6	0.00224	12.00	8.96

других ЭВ [15, 16]. Береста является интересным объектом исследования со специфическими особенностями своего строения и анизотропностью свойств. Бетулин относится к тритерпиноидам ряда лупана и является основным компонентом экстрактивных веществ коры березы.

Влияние величины пути диффузии исследовали в серии опытов по экстрагированию модельных образцов бересты. Было установлено, что с увеличением размеров бересты по ширине и длине (в тангенциальном направлении прямо пропорционально) снижается скорость процесса и уменьшается степень извлечения ЭВ и бетулина.

Особенностью межфазового переноса с участием твердой фазы является то, что распределение вещества непосредственно у границы раздела фаз, как правило, подчиняется линейному закону, причем молекулярная диффузия становится фактором, определяющим скорость процесса. Внутри омывающей фазы – области внешней массоотдачи путем конвективного переноса, концентрация снижается, приближаясь, как к пределу, к равновесной концентрации $C_р$. Поэтому в задачу исследований входит реализация эксперимента, в условиях которого возможен массоперенос, протекающий во внутридиффузионной области ($Bi \to \infty$). Для этого случая из общего уравнения (10) используют преобразование [5, 6]:

$$\frac{y_р - \bar{y}}{X_н - y_н} = B_1 \exp\left(-\mu_1^2 Fo_д\right) \quad \text{или}$$
$$\ln\frac{y_р - \bar{y}}{X_н - y_н} = \ln B_1 - \mu_1^2 \frac{D_\tau}{l^2}, \tag{15}$$

где для преобразованной сферической частицы с эквивалентным размером $l = R$.

$$\frac{6}{\left(3b - \frac{\mu_1^2}{Bi}\right)^2 + \mu_1^2\left(1 - \frac{1}{Bi}\right) + 9b} = B_1,$$
$$\mu_1^2 \frac{D}{R^2} = \mathrm{tg}\alpha \tag{16}$$

b находят из условия материального баланса $y_р - \bar{y} = b(\bar{X} - y_р)$.

Чтобы массоперенос протекал во внутридиффузионной области ($Bi \to \infty$), необходимо массообменный периодический процесс осуществлять с достаточной длительностью установления равновесия, при котором равновесная концентрация ($y_р$) извлекаемого вещества в растворе, заполняющем поры частиц твердого тела заданного размера, оставалась такой же, как в получаемом растворе, и при $\tau \to \infty$ и соответственно $Fo_д \to \infty$, $y_0 = y_н$.

Расписанный алгоритм традиционно применяют при изучении межфазовых процессов с участим твердой фазы и для расчета кажущихся коэффициентов диффузии D_e не правомерно применяют кинетическое уравнение для идеального процесса

$$Y = \left(X_\tau - X_р\right)/\left(X_0 - X_р\right) = B\exp\left(-D_e\tau\right). \tag{17}$$

При $\tau > 3600$ с зависимости $Y = \ln[(y_р - \bar{y})/(X_н - y_н)]$ от продолжительности экстракции τ для ЭВ и бетулина практически линейны. Например, для образца бересты 2.6 × 2.5 × × 1.6 мм по ЭВ: $Y = 0.000232\tau - 2.6402$; $R^2 = 0.975$ и по бетулину: $Y = 0.000202\tau - 3.5146$; $R^2 = 0.928$. Это область регулярного режима извлечения.

Расчеты проведены по традиционному алгоритму. Рассчитанные по экспериментальным данным $\mu_1 = 2.7–3.1$ и $A = 0.590–0.645$ оказались близки к теоретическим для шара ($\mu_1 = \pi$ и $A_1 = 6/\pi^2 = 0.608$) [4–6]. В рабочем интервале времени расхождение результатов не превышает 10% и в целом подтверждает возможность применения традиционно рассматриваемого алгоритма для исследования кинетики экстрагирования бересты.

Результаты экспериментов с другими образцами бересты показали аналогичные закономерности. По этому критерию следует, что модельное представление образца бересты в виде шара правомерно. Для этого случая выполнили расчет коэффициентов внутренней диффузии D_e (табл. 1).

Расчет коэффициента внутренней диффузии ЭВ и битулина проведен из зависимости: $\ln Y^* = f(\tau)$, $Y^* = (C - C_р)/(C_н - C_р)$, где C, $C_р$ и $C_н$ – те-

Таблица 2. Уравнения аппроксимации кинетики экстракции ЭВ и бетулина из частиц бересты различного линейного размера по оптимальным величинам R^2

Образец бересты с линейными размерами частиц, мм	Уравнения аппроксимации $Y = f(\tau)^{\gamma}$	
	ЭВ	бетулин
Отсчет времени процесса экстракции, $\tau = 0$		
2.6 × 2.5 × 1.6	$Y = 0.8574\exp(-2E-04\tau^{0.99})$; $R^2 = 0.987$	$Y = 0.044\exp(-0.004\tau^{0.7})$; $R^2 = 0.981$
7.7 × 2.6 × 1.5	$Y = 1.0385\exp(-0.008\tau^{0.44})$; $R^2 = 0.938$	$Y = 0.02\exp(-0.009\tau^{0.6})$; $R^2 = 0.984$
2.6 × 7.4 × 1.6	$Y = 1.1023\exp(-0.008\tau^{0.62})$; $R^2 = 0.977$	$Y = 0.03\exp(-0.028\tau^{0.6})$; $R^2 = 0.984$
Отсчет времени процесса экстракции, $\tau = 600$ с		
2.6 × 2.5 × 1.6	$Y = 0.8223\exp(-2E-04\tau^{1.0})$; $R^2 = 0.986$	$Y = 0.057\exp(-0.012\tau^{0.6})$; $R^2 = 0.978$
7.7 × 2.6 × 1.5	$Y = 1.2373\exp(-0.038\tau^{0.31})$; $R^2 = 0.949$	$Y = 0.132\exp(-0.010\tau^{0.4})$; $R^2 = 0.995$
2.6 × 7.4 × 1.6	$Y = 2.5641\exp(-0.078\tau^{0.41})$; $R^2 = 0.991$	$Y = 0.03\exp(-0.003\tau^{0.5})$; $R^2 = 0.996$

кущая, равновесная ($\tau \to \infty$) и начальная ($\tau = 0$) концентрации ЭВ и бетулина в бересте. Степень извлечения при экстрагировании $E = 1 - C/C_н$ рассчитывается по уравнению $E = (1 - E_1) + E_р(1 + E_1)$, где $E_р = C_р/C_н$ – равновесная (максимальная) степень извлечения для бересты заданного размера, определяемая экспериментальным путем, а

$$E_1 = \frac{C - C_р}{C_н - C_р} = B_1\exp\left(\mu_1^2\frac{D_e\tau}{R^2}\right). \quad (18)$$

Значение коэффициента внутренней диффузии D_e предлагается использовать для расчета продолжительности процесса экстрагирования бересты этиловым спиртом в промышленных условиях при заданной степени извлечения ЭВ и бетулина по уравнению

$$\tau = \frac{R^2}{D_e\pi^2}\ln\frac{0.608}{E_1}. \quad (19)$$

Поскольку зависимости $Y = (C_\tau - C_р)/(C - C_р) = f(\tau)^{\gamma}$ экспоненциальные, то значения γ легко подбираются численным методом по максимальным величинам достоверности R^2 с использованием стандартных компьютерных программ в EXCEL. Расчеты коэффициентов γ проведены для двух временных интервалов экстрактивного процесса: с $\tau = 0$ и до окончания процесса; с $\tau = 600$ с и до окончания процесса. Из данных табл. 2 следует, что в целом процесс экстракции ЭВ и бетулина в полном временном интервале, и в ограниченном (через 10 мин после начала и до конца) далек от идеальности (γ меняется в широком интервале 0.9–0.2). Кроме того, судя по значениям предэкспоненциальных коэффициентов B_m в уравнениях аппроксимации для ЭВ, в качестве модельных форм частиц больше подходит "неограниченная пластина". Заметим, что экстракция ЭВ и бетулина из бересты с частицами близких линейных размеров (2.6 × 2.5 × 1.6 мм) протекает более идеально, чего нельзя сказать о частицах с сильно различающимися линейными размерами.

По формулам (11)–(13) проведена оценка эффективных D^* и истинных D коэффициентов внутренней диффузии по значениям γ и эффективным константам скоростей k_c^* процесса (табл. 3), приведенных в уравнениях аппроксимации (табл. 2).

Уравнения аппроксимации экспериментальных данных (табл. 2) доказывают, что изменяя гидродинамические параметры гетерогенного процесса можно создать достаточно идеальные условия для любой лимитирующей стадии его протекания. В нашем случае для внутридиффузионной области ведение процесса экстракции в гидродинамическом режиме с числом Рейнольдса более 4000 оказалось оправданным. Еще раз заметим, что по предлагаемому алгоритму (табл. 2), исходя из значений предэкспоненциального коэффициента B в уравнениях аппроксимации для ЭВ частиц бересты с близкими линейными размерами (2.6 × 2.5 × 1.6 мм), предпочтительна модель частиц в виде "неограниченных пластин, $B = 0.81$, хотя напрашивается представление анизотропных частиц в виде "шаров" $B = 0.605$ за счет максимального раскрытия каналов капиллярно-пористой структуры бересты, как это и было представлено в работе [16]. При этом экстракция протекает достаточно идеально ($\gamma \cong 1$). Модельное представление частиц с различающимися линейными размерами в виде "неограниченных пластин", $B = 0.81$ предпочтительнее, несмотря на то что для них отклонение процесса экстракции от идеальности очень существенно: $\gamma \cong 0.3$.

Таблица 3. Геометрические характеристики бересты и расчетные значения эффективных D^* и истинных D коэффициентов внутренней диффузии ЭВ для различных модельных форм частиц

Модель: неограниченная пластина					
Размер частиц бересты, мм	Эквивалентный размер $d/2$, мм	k	D^*	D	γ
	Отсчет времени процесса экстракции, $\tau = 0$, с				
2.6 × 2.5 × 1.6	0.0008	0.004	1.039E-09	1.05E-09	0.99
7.7 × 2.6 × 1.5	0.0008	0.008	2.077E-09	4.72E-09	0.44
2.6 × 7.4 × 1.6	0.0008	0.008	2.077E-09	3.35E-09	0.62
	Отсчет времени процесса экстракции, $\tau = 600$, с				
2.6 × 2.5 × 1.6	0.0008	0.004	1.039E-09	1.04E-09	1
7.7 × 2.6 × 1.5	0.0008	0.038	9.867E-09	3.18E-08	0.31
2.6 × 7.4 × 1.6	0.0008	0.078	2.025E-08	4.94E-08	0.41
Модель: бесконечный цилидр					
	Эквивалентный размер R, мм	k	D^*	D	γ
	Отсчет времени процесса экстракции, $\tau = 0$, с				
2.6 × 2.5 × 1.6	0.00087	0.004	5.235E-10	7.48E-10	0.7
7.7 × 2.6 × 1.5	0.00091	0.009	1.289E-09	2.15E-09	0.6
2.6 × 7.4 × 1.6	0.0024	0.028	2.789E-08	4.65E-08	0.6
	Отсчет времени процесса экстракции, $\tau = 600$, с				
2.6 × 2.5 × 1.6	0.00087	0.004	5.235E-10	8.73E-10	0.6
7.7 × 2.6 × 1.5	0.00091	0.038	5.441E-09	1.36E-08	0.4
2.6 × 7.4 × 1.6	0.0024	0.078	7.769E-08	1.55E-07	0.5
Модель: шар					
	Эквивалентный размер R, мм	k	D^*	D	γ
	Отсчет времени процесса экстракции, $\tau = 0$, с				
2.6 × 2.5 × 1.6	0.00087	0.004	3.071E-10	4.39E-10	0.7
7.7 × 2.6 × 1.5	0.00091	0.009	7.559E-10	1.26E-09	0.6
2.6 × 7.4 × 1.6	0.0024	0.028	1.636E-08	2.73E-08	0.6
	Отсчет времени процесса экстракции, $\tau = 600$, с				
2.6 × 2.5 × 1.6	0.00087	0.004	3.071E-10	5.12E-10	0.6
7.7 × 2.6 × 1.5	0.00091	0.038	3.192E-09	7.98E-09	0.4
2.6 × 7.4 × 1.6	0.0024	0.078	4.557E-08	9.11E-08	0.5

КИНЕТИКА СУШКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В сравнении с процессами экстракции процессы сушки, как правило, связанные с удалением влаги из материалов самой разной природы (растительного, живого и неживого происхождения), при анализе кривых сушки $W = X = f(\tau)$ и скорости сушки $\partial X/\partial\tau = f(\tau)$, условно разбивают на два периода: *период постоянной температуры тела* – небольшой участок прогрева, достигающий критического $X_{кр}$ и *период повышающейся температуры тела* – основной участок прогрева, связанный с понижением влагосодержания X тела [9, 17]. При малой интенсивности теплообмена между теплоносителем и влажным телом первый период характеризуется отсутствием температурного градиента ($\mathrm{grad}\,T = 0$), так как температура поверхности материала и его центральных слоев одинакова и равна температуре мокрого термометра. Слабо связанная и осмотическая влага

Таблица 4. Уравнения аппроксимации кинетики изотермической сушки опилок березы различного фракционного состава

Температура сушки, °C		Уравнения аппроксимации $Y = f(\tau)^{\gamma}$ для произвольной формы частиц	
		Фракция 0.5–1.0 мм	Фракция 1.0–3.0 мм
60		$Y^* = 1.07\exp(-0.004\tau^{1.0})$; $R^2 = 0.9952$	$Y^* = 1.0806\exp(-0.006\tau^{1.0})$; $R^2 = 0.9976$
60		$Y = 1.0129\exp(-0.02\tau^{1.095})$; $R^2 = 0.9966$	$Y = 1.107\exp(-0.003\tau^{1.107})$; $R^2 = 0.9989$
80		$Y^* = 1.2862\exp(-0.013\tau^{1.0})$; $R^2 = 0.9836$	$Y^* = 1.1205\exp(-0.007\tau^{1.0})$; $R^2 = 0.9932$
80		$Y = 0.9688\exp(-0.001\tau^{1.343})$; $R^2 = 0.9987$	$Y = 1.012\exp(-0.003\tau^{1.129})$; $R^2 = 0.9955$
		Уравнения аппроксимации $Y = f(\tau)^{\gamma}$ для заданных модельных форм частиц	
60		Фракция 0.5–1.0 мм	Фракция 1.0–3.0 мм
Модельная форма частиц	пласт.	$Y = 0.8108\exp(-3E-0.4\tau^{1.55})$; $R^2 = 0.9787$	$Y = 0.8103\exp(-3E-0.4\tau^{1.464})$; $R^2 = 0.9831$
	цил-др	$Y = 0.692\exp(-7E-0.7\tau^{2.397})$; $R^2 = 0.8770$	$Y = 0.6917\exp(-3E-0.5\tau^{1.855})$; $R^2 = 0.9463$
	шар	$Y = 0.6017\exp(-1E-0.6\tau^{2.34})$; $R^2 = 0.8896$	$Y = 0.6016\exp(-6E-1.0\tau^{3.52})$; $R^2 = 0.7407$
80		Фракция 0.5–1.0 мм	Фракция 1.0–3.0 мм
Модельная форма частиц	пласт.	$Y = 0.8106\exp(-3E-0.4\tau^{1.653})$; $R^2 = 0.9924$	$Y = 0.8103\exp(-2E-0.4\tau^{1.545})$; $R^2 = 0.9734$
	цил-др	$Y = 0.6919\exp(-2E-0.5\tau^{2.0054})$; $R^2 = 0.9736$	$Y = 0.6919\exp(-2E-0.5\tau^{1.9703})$; $R^2 = 0.9275$
	шар	$Y = 0.6079\exp(-3E-0.6\tau^{2.3860})$; $R^2 = 0.9471$	$Y = 0.6077\exp(-6E-0.7\tau^{2.485})$; $R^2 = 0.8641$

Примечание: Y^* – идеализированный процесс.

макрокапилляров перемещаются к поверхности тела в виде жидкости под действием градиента влагосодержания grad$X$. Во втором периоде понижение влагосодержания тела происходит по некоторой кривой, асимптотически приближающейся к равновесному с заданными внешними условиями влагосодержанию $X_р$. Температура поверхности повышается быстрее температуры центральных участков тела (grad$T$) растет и при приближении к равновесному влагосодержанию, достигает температуры окружающей среды. Второй период сушки характеризуется ростом температуры тела, наличием температурного градиента, непрерывным уменьшением скорости сушки (с понижением влагосодержания тела зона испарения постепенно углубляется внутрь тела), при этом влага движется к зоне испарения сначала в виде смеси воды и пара, а затем только в виде пара. Резкой границы между поверхностью испарения и последующими слоями твердого тела нет. Поэтому кривые сушки, как впрочем, и кривые экстракции изменяются плавно.

На примере сушки опилок березы проиллюстрируем применимость уравнений (4), (5) для оценки кинетических параметров лабораторного процесса (табл. 4–6). В эксперименте использованы свежеприготовленные опилки окоренной березы с фракциями 0.5–1.0 и 1.0–30 мм.

Сушку опилок проводили в естественном конвективном режиме в специальном боксе с регулированием температуры ±0.5°C при постоянных температурах 60 и 80°C. Начальную влажность измеряли с помощью влагомера *RASWAG WPS*-210*s*, взвешивали (масса 10 г) и затем помещали слоем 1 см на латунную сетку с автоматическим взвешиванием массы (±0.001 г) в бокс и снимали кинетическую кривую сушки.

В исследуемом процессе сушки опилок (табл. 3) сравниваются идеализированный ($\gamma = 1$) и реальный ($\gamma > 1$) процессы при температурах 60 и 80°C. Для обеих фракций опилок при температуре 60°C удаление влаги протекает относительно идеально ($\gamma \cong 1.1$). При повышении температуры до 80°C для фракции 0.5–1.0 мм процесс обезвоживания материала заметно отклоняется от идеальности ($\gamma > 1.3$). К тому же, судя по величинам предэкспоненциальных коэффициентов нельзя выбрать предпочтительную модель частиц: пластина ($B = 0.81$), цилиндр ($B = 0.692$), шар ($B = 0.608$). Однако, предлагаемое уравнение (5) позволяет численным подбором величины γ подогнать условную форму частиц под любую модельную форму. Выбор же оптимальной для данного процесса модели частиц легко провести по значениям γ и R^2. Результаты расчетов показывают, что для частиц фракции 0.5–1.0 мм и частиц фракции 1.0–3.0 мм однозначно оптимальной моделью является “неограниченная пластина”. Обратим особое внимание на значения γ в уравнениях аппроксимации кривых сушки. Все они больше 1. Это означает,

Таблица 5. Расчетные значения коэффициентов диффузии D^*, D молекул воды в изотермическом процессе сушки опилок березы различного фракционного состава *произвольной модельной формы частиц* (формулы (1)–(3)) по значениям констант скорости k^* и γ из табл. 4

температура, °C	$d/2$, мм	k^*	D^*	D	γ
Модельная форма частиц: неограниченная пластина					
	Фракция 0.5–1.0 мм				
60	0.0005	0.004	4.057E-10	4.06E-10	1
60	0.0005	0.002	2.028E-10	1.846E-10	1.099
80	0.0005	0.013	1.319E-09	1.319E-09	1
80	0.0005	0.001	1.014E-10	7.552E-11	1.343
	Фракция 1.0–3.0 мм				
60	0.0015	0.006	5.477E-09	5.48E-09	1
60	0.0015	0.003	2.738E-09	2.474E-09	1.107
80	0.0015	0.007	6.390E-09	6.390E-09	1
80	0.0015	0.003	2.738E-09	2.426E-09	1.129
Модельная форма частиц: бесконечный цилидр					
	Фракция 0.5–1.0 мм				
60	0.001	0.004	6.917E-10	6.92E-10	1
60	0.001	0.002	3.458E-10	3.147E-10	1.099
80	0.001	0.013	2.248E-09	2.248E-09	1
80	0.001	0.001	1.729E-10	1.288E-10	1.343
	Фракция 1.0–3.0 мм				
60	0.003	0.006	9.338E-09	9.34E-09	1
60	0.003	0.003	4.669E-09	4.218E-09	1.107
80	0.003	0.007	1.089E-08	1.089E-08	1
80	0.003	0.003	4.669E-09	4.135E-09	1.129
Модельная форма частиц: шар					
	Фракция 0.5–1.0 мм				
60	0.001	0.004	4.057E-10	4.06E-10	1
60	0.001	0.002	2.028E-10	1.846E-10	1.099
80	0.001	0.013	1.319E-09	1.319E-09	1
80	0.001	0.001	1.014E-10	7.552E-11	1.343
	Фракция 1.0–3.0 мм				
60	0.003	0.006	5.477E-09	5.48E-09	1
60	0.003	0.003	2.738E-09	2.474E-09	1.107
80	0.003	0.007	6.390E-09	6.390E-09	1
80	0.003	0.003	2.738E-09	2.426E-09	1.129

что процесс сушки протекает преимущественно по механизму диссоциации кластерных агрегатов молекул воды. Не вызывает сомнения, что и поверхностная, и связанная, и капиллярная влага древесины представляет собой кластеры (такова природа воды), образованные водородными связями, которые в процессе сушки опилок древесины распадаются до слабо ассоциированной и молекулярной влаги. Расчеты коэффициентов внутренней диффузии D^* и D легко проводятся по значениям кажущихся констант скоростей сушки, стоящих перед τ в уравнениях аппроксимации

Таблица 6. Расчетные значения коэффициентов диффузии D^*, D молекул воды в изотермическом процессе сушки опилок березы различного фракционного состава *заданной модельной формы частиц* (формулы (11)–(13)) по значениям констант скорости k^* и γ из табл. 4

60	Фракция 0.5–1.0 мм					
		L, R	k^*	D^*	D	γ
	Пластина	0.0005	0.0004	4.057E-11	2.62E-11	1.55
	Цилиндр	0.001	0.0000007	1.210E-13	5.05E-14	2.397
	Шар	0.001	0.06	6.085E-09	2.6E-09	2.34
60	Фракция 1.0–3.0 мм					
	Пластина	0.0015	0.0004	3.651E-10	2.49E-10	1.464
	Цилиндр	0.003	0.0005	7.781E-10	4.19E-10	1.855
	Шар	0.003	0.000001	9.128E-13	2.59E-13	3.52
80	Фракция 0.5–1.0 мм					
	Пластина	0.0005	0.0004	4.057E-11	2.45E-11	1.653
	Цилиндр	0.001	0.005	8.646E-10	4.31E-10	2.0054
	Шар	0.001	0.0006	6.085E-11	2.55E-11	2.386
80	Фракция 1.0–3.0 мм					
	Пластина	0.0015	0.004	3.651E-09	2.36E-09	1.545
	Цилиндр	0.003	0.005	7.781E-09	3.95E-09	1.9703
	Шар	0.003	0.000007	6.390E-12	2.57E-12	2.485

экспериментальных кинетических зависимостей с учетом коэффициентов γ (табл. 3) по формулам $k_c^\gamma = k_c^*$ и (11)–(13).

Если сравнивать процессы адсорбции, экстракции и конвективной сушки относительно компонентов древесины по критерию γ, то для первых двух отклонение от идеальности вызвано преимущественно межмолекулярным притяжением ($\gamma < 1$), природой и формой частиц дисперсного материала, а для сушки – преимущественно распадом ($\gamma > 1$) ассоциатов влаги и так же природой и формой частиц дисперсного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенно экспоненциальное уравнение диффузионной кинетики для адсорбции, экстракции, сушки веществ из растительного сырья с параметром γ учитывающее межчастичные взаимодействия в капиллярно-пористой анизотропной структуре твердой фазы. Рассмотрены алгоритмы расчета и проведена сравнительная оценка коэффициентов молекулярной диффузии процесса экстрагирования бересты традиционным методом и с учетом межчастичных взаимодействий в системе. Рассчитаны эффективные и истинные коэффициенты диффузии процесса сушки опилок березы в модельных приближениях частиц твердой фазы в виде неограниченной пластины, бесконечного цилиндра и шара. Установлено, что в процессе экстракции с участием компонентов растительного сырья отклонение от идеальности вызвано преимущественно межмолекулярным притяжением частиц, участвующих в диффузионном массопереносе ($\gamma < 1$), в процессах конвективной сушки – преимущественно распадом ассоциатов влаги ($\gamma > 1$), а так же природой и формой частиц дисперсного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lewis W.K.* // The J. Industrial and Engineering Chemistry. 1921. V. 13. № 5. P. 427–432.
2. *Макаревич Н.А., Дихтиевская Л.В.* // Журн. физич. химии 1991 Т. 65. № 2. С. 453–458.
3. *Романков П.Г., Рашковская Н.Б., Фролов В.Б.* Массообменные процессы химической технологии. Л.: “Химия”. 1975. 333 с.
4. *Рудобашта С.П.* Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: “Химия”, 1980. 248 с.

5. *Аксельруд Г.А., Лысянский В.М.* Экстрагирование (Система твердое тело–жидкость). Л.: “Химия”, 1974. 256 с.
6. *Романков П.Г., Курочкина М.И.* Экстрагирование из твердых материалов. Л.: “Химия”, 1983.
7. *Pakowski Z., Mujumdar A.S.* Basic Process Calculations and Simulations in Drying // Handbook of Industrial Drying. 3rd Edition, *Mujumdar, A.S.* Eds. CRC Press, 2007. P. 54–179.
8. *Kays W.M.* Convective heat and mass transfer. Mac Graw-Hill, 2005. 546 p.
9. *Лыков А.В.* Явления переноса в капиллярно-пористых телах. М.: Гостехиздат, 1965.
10. *Thompson T.L., Peart R.M., Foster G.H.* // Transactions of the ASAE. 1968. V. 11. № 2. P. 582–586.
11. *Henderson S.M.* // Transactions of the ASAE. 1974. V. 17. № 6. P. 1167–1172.
12. *Crank J.* The mathematics of diffusion (2nd ed.). L.: Oxford University Press. 1975. 414 p.
13. *Sharafelden Y.I., Blaisdell J.L., Hamdy M.Y.* // Transactions of the ASAE. 1980. V. 5. № 4. P. 1261–1265.
14. *Midilli A., Kucuk H., Vapar Z.* // Drying Technology. 2002. V. 20. № 7. P. 1503–1513.
15. *Коптелова Е.Н., Кутакова Н.А., Третьяков С.И.* // Лесной журн. 2011. № 6. С. 107–111.
16. *Коптелова Е.Н., Кутакова Н.А., Третьяков С.И.* // Лесной журн. 2013. № 4. С. 119–128.
17. *Лыков А.В.* Теория сушки. Изд. 2-е. М.: “Энергия”, 1968. 472 с.