

УДК 630\*3:51-7; 674:007

## **Моделирование процесса экстракции коры сосны водно-щелочным раствором**

**Ю.А. Тюлькова, Т.В. Рязанова\*,  
О.Н. Еременко, С.В. Ушанов**

*Сибирский государственный технологический университет,  
Россия 660049, Красноярск, пр. Мира, 82*

Received 21.04.2011, received in revised form 23.09.2012, accepted 12.08.2013

---

*Оптимизирован процесс экстракции коры сосны водно-щелочным раствором, установлено уравнение регрессии. Показана адекватность данного процесса, представлена математическая модель и параметрическая идентификация данной модели. Определены технологические параметры экстракции и дана характеристика экстракта коры сосны, полученного в оптимальном режиме.*

*Ключевые слова: кора сосны, экстракция, математическая модель, диффузия, оптимизация процесса.*

---

### **Введение**

Российская Федерация является одной из немногих держав, обладающих значительными запасами хвойных деревьев, большая часть которых сосредоточена на территории Красноярского края. Проблема рационального и комплексного использования лесных ресурсов особенно актуальна. Утилизация коры является слабым звеном в комплексной переработке растительного сырья. Обладая уникальным химическим составом, кора может быть использована в качестве сырья для получения широкой гаммы продуктов. Для успешного решения задач развития лесохимического комплекса требуется модернизация и совершенствование действующих производств.

### **Экспериментальная часть**

Изучая химический состав коры, можно сказать, что это ценное сырье для получения многих полезных продуктов, одним из которых являются экстрактивные вещества. Важное значение среди экстрактивных веществ коры хвойных имеют дубильные вещества, состоящие из фенольных веществ, представляющих большую ценность в нашей жизни [1].

В работе использовали кору сосны, которая является отходом ЛДК и соответствует техническим условиям – ТУ 50326067-01-2002.

Экстрагирование растительного сырья не подчиняется общим закономерностям процесса массопередачи, поэтому их применение к исследованию не дает должного результата вследствие того, что условия процесса меняются. Ввиду этого возникает необходимость провести исследования процесса для определения оптимальных условий.

Оптимизацию проводили методом нелинейного программирования. Задача оптимизации сводилась к определению значений технологических параметров, обеспечивающих максимальный выход суммарных экстрактивных веществ. При этом также максимизировался показатель доброкачественности экстракта.

В качестве параметра оптимизации был взят  $Y$  – содержание сухих веществ в экстракте, % от а.с.к.

На основании предварительных опытов в качестве независимых переменных выбраны следующие факторы, влияющие на выход экстрактивных веществ:

$X_1$  – концентрация экстрагента, %;

$X_2$  – температура процесса, °С;

$X_3$  – жидкостный модуль;

$X_4$  – продолжительность экстракции, мин.

Для получения регрессионных зависимостей был реализован регулярный равномерный план главных эффектов мощности 2 ( $4^5 // 9$ ), предложенный В.З. Бродским [2].

Для компенсации систематических ошибок, вызванных внешними условиями, опыты рандомизированы во времени.

Полученные результаты представлены в табл. 1.

После математической обработки экспериментальных данных получено уравнение регрессии.

Уравнение в кодированном виде

$$y=37,27+8,9*X_1+8,26*X_2-0,98*X_3+0,44*X_4-2,07*x_1^2+0,37*x_2^2+0,36*x_3^2.$$

Таблица 1. Матрица планирования эксперимента и результаты ее реализации

n	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>	F <sub>4</sub>	Выход, %
1	0,5	30	6	10	19,2±0,4
2	1,25	30	9	35	32,9±0,5
3	2,0	30	12	60	35,97±0,3
4	0,5	60	9	60	25,2±0,5
5	1,25	60	12	10	39,5±0,6
6	2,0	60	6	35	44,8±0,4
7	0,5	90	12	35	34,4±0,5
8	1,25	90	6	60	51,8±0,3
9	2,0	90	9	10	51,5±0,3

Уравнение в натуральном виде:

$$y=0,93+16,39*X_1+0,03*X_2+0,03*X_3+0,018*X_4-3,66*x_1^2+0,00037*x_2^2+0,039*x_3^2.$$

Из уравнения регрессии видно, что на процесс водно-щелочной экстракции коры сосны наибольшее влияние оказывают изменение концентрации экстрагента и температура процесса.

Для определения адекватности данной модели рассмотрим кинетику массопереноса при экстракции коры сосны водно-щелочным раствором.

Как известно, на скорость экстракции влияют как размер частиц сырья, так и параметры капиллярно-пористой структуры. Сырье, клеточная структура которого разрушена больше, экстрагируется быстрее, так как увеличивается поверхность контакта. Поэтому для измельчения была использована дезинтеграторная установка, которая не только позволяет измельчать сырье до однородной массы с размером частиц от 0,5 до 1 мм, но и деформировать структуру микро- и макрочастиц, а также изменяет энергетическое состояние поверхности частиц. Поэтому данный показатель был застabilизирован на размере частиц 1 мм.

Общим для растительного сырья является пористость его структуры. Морфологическая особенность измельченной растительной ткани дает основание сушеное измельченное сырье считать изотропным. Наличие пор, их размеры и геометрия, а также химический состав частиц сырья не только определяют скорость массообменных процессов в системе сырье – жидкость, но и предопределяют методы извлечения целевого вещества.

Скорость проникновения жидкости в пористую частицу сырья зависит от многих факторов. Кинетику этого проникновения исследовали Б.В. Дерягин, М.А. Альтшулер, Г.А. Аксельруд [3]. Причиной, побуждающей жидкость заполнять поры, являются силы поверхностного натяжения. С учетом изотропности растительного сырья и свойства воды, как смачивающей жидкости, полнота и скорость заполнения капилляров зависят от температуры и pH среды, продолжительного контакта сырья с жидкостью, разности осмотического давления клеточного сока и тургорного (гидростатического) давления в клетке, размера частиц и пор. Переходный период от области гидратации к области набухания характеризуется резким снижением скорости поступления воды в поры ткани. Это обусловлено диффузией воды, сопровождающейся связыванием ее молекул высокомолекулярными веществами (пектиновые вещества, крахмал, белки, целлюлоза) и полисахаридами, входящими в группу гемицеллюлоз. Присоединение воды происходит в полостях между пиранозными кольцами, неионизированными  $-CO_2H$ -и  $SH$ -группами [3].

Извлечение экстрактивных веществ из сушеного растительного сырья без предварительного набухания в воде приводит к снижению эффективности процесса в целом вследствие ухудшения массопередачи и дегградации некоторых, например пектиновых, веществ.

На начальной стадии взаимодействия пористых материалов с водой, водно-спиртовыми и водно-щелочными растворами происходит заполнение системы пор (пропитка).

В начальном периоде экстрагирования, когда осуществляется процесс смачивания измельченного сырья, идет наиболее быстрое поглощение экстрагента, затем скорость поглощения падает. При поглощении выделяют два периода: быстрого смачивания материала и медленного поглощения. Набухание коры имеет две стадии – быструю (обусловленную про-

цессом пропитки) и медленную. Одновременно с процессом набухания идет процесс экстракции.

В начальный период экстрагирования имеется поток жидкости, снижающий величину коэффициента массопереноса. Он направлен навстречу диффундирующим молекулам внутри частиц экстрагируемого сырья. Пропитка сырья – это движение жидкости в направлении, противоположном диффузии, она замедляет поток массы к выходу из твердого тела [3].

### Обсуждение результатов

Учитывая вышеизложенное, получили следующую математическую модель процесса экстракции:

$$Y(\tau) = Y_M \cdot \left[ 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \cdot \pi^2} \cdot \exp\left(\frac{-D \cdot (2n+1)^2 \cdot \pi^2}{4 \cdot L^2}\right) \right], \quad (1)$$

$$Y_M = \begin{cases} (a_M + b_M \cdot C) \cdot M, & \text{если } (a_M + b_M \cdot C) \cdot M < Y_{max} \\ Y_{max}, & \text{если } (a_M + b_M \cdot C) \cdot M \geq Y_{max} \end{cases}, \quad (2)$$

$$D = a_D + b_D \cdot C + c_D \cdot \left(\frac{t}{100}\right) + d_D \cdot \left(\frac{t}{100}\right)^2 + e_D \cdot C \cdot \left(\frac{t}{100}\right), \quad (3)$$

где  $Y(\tau)$  – выход экстрактивных веществ, % от а.с.с. при продолжительности экстракции  $\tau$ , с;  
 $Y_{max}$  – максимальное содержание экстрактивных веществ в экстрагируемом сырье, % от а.с.с.;

$Y_M$  – максимальное содержание экстрагируемых веществ из сырья, % от а.с.с. при концентрации гидроксида натрия в экстрагенте  $C$ , % и жидкостным модулем  $M$ ;

$D$  – коэффициент диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$L$  – половина толщины слоя частиц сырья, м;

$t$  – температура процесса,  $^{\circ}\text{C}$ .

Статистические характеристики модели (1) представлены в табл. 2.

Результаты параметрической идентификации модели нелинейным методом наименьших квадратов представлены в табл. 3.

Таблица 2. Статистические характеристики модели процесса экстракции коры сосны

№	$C_{\text{NaOH}}$ , %	$T$ , $^{\circ}\text{C}$	$M$	$T$ , мин	$Y_{\text{факт}}$ , %	$Y_{\text{max}}$ , %	$D$ , $\text{мм}^2/\text{мин}$	$D \cdot 10^{-8}$ , $\text{м}^2/\text{с}$	$Y_{\text{расч}}$ , %
1	0,5	30	6	10	19,2±0,4	51,7951	0,00283	0,017	19,67
2	1,25	30	9	35	32,9±0,5	51,7951	0,00225	0,013	32,48
3	2	30	12	60	35,97±0,3	51,7951	0,00166	0,01	36,13
4	0,5	60	9	60	25,2±0,5	51,7951	0,00078	0,005	25,20
5	1,25	60	12	10	39,5±0,6	51,7951	0,01248	0,075	39,54
6	2	60	6	35	44,8±0,4	44,8285	0,02418	0,145	44,82
7	0,5	90	12	35	34,4±0,5	51,7951	0,00256	0,015	34,44
8	1,25	90	6	60	51,8±0,3	51,7951	0,02654	0,159	51,80
9	2	90	9	10	51,5±0,3	51,7951	0,05053	0,303	51,51

Таблица 3. Параметрическая идентификация модели (1)

$Y_{\max}$	$a_M$	$b_M$	$a_D$	$b_D$	$c_D$	$d_D$	$e_D$	S	$R^2$	N
51,2	10,6	-1,59	0,017	-0,017	-0,052	0,020	0,055	2,14	0,995	9

S – стандартная ошибка модели, % от а.с.с.;  $R^2$  – коэффициент детерминации; n – объем выборки

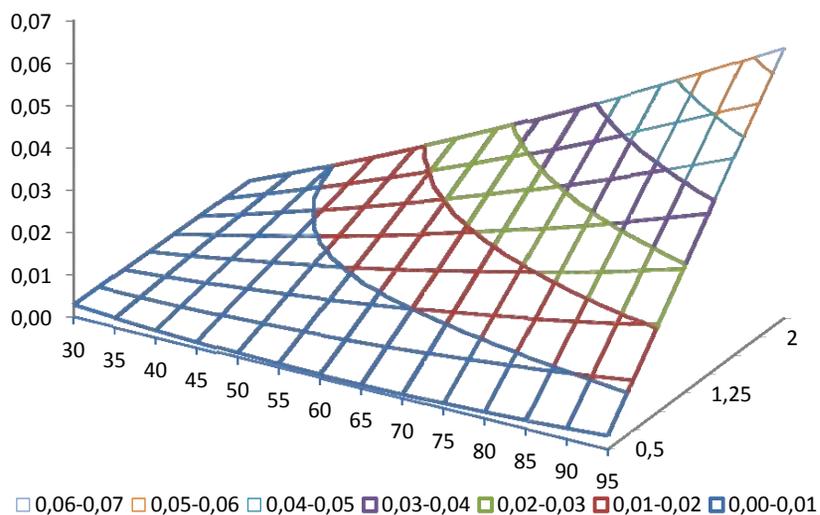


Рис. 1. Влияние изменения концентрации гидроксида натрия в экстрагенте и температуры процесса на коэффициент диффузии

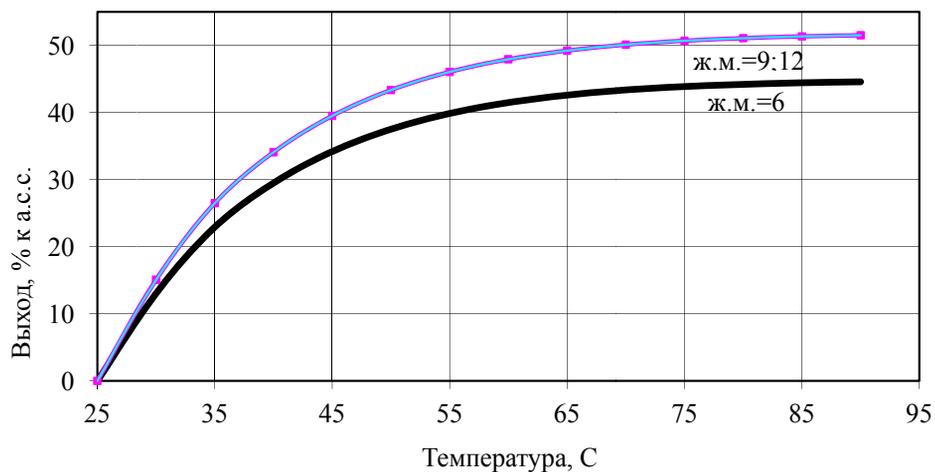


Рис. 2. Зависимость выхода экстрактивных веществ из сырья от температуры экстракции при различных жидкостных модулях при концентрации водно-щелочного экстрагента 2 % и продолжительности экстракции 10 мин

Из таблицы 2 видно, что максимальное извлечение экстрактивных веществ из сырья происходит в опыте 8 и 9. Таким образом, для определения оптимального режима процесса были рассмотрены параметры опытов 8 и 9.

Поскольку на процесс водно-щелочной экстракции коры сосны наибольшее влияние оказывают изменение концентрации экстрагента и температура процесса, рассмотрим изменение коэффициента диффузии при изменении этих двух параметров.

Как видно из рис. 1, при увеличении концентрации водно-щелочного экстрагента диффузия процесса увеличивается. При повышении температуры экстракции также наблюдается увеличение коэффициента диффузии. Следовательно, чем больше концентрация водно-щелочного экстрагента и температура процесса, тем больше выход экстрактивных веществ. Но концентрация экстрагента и температура имеют пределы, поскольку при превышении пределов возможна деструкция фенольных веществ, что нежелательно.

Рисунок 2 демонстрирует, что максимальный выход достигается при 90 °С и жидкостном модуле 9 и 12.

### Заключение

Таким образом, рассмотрев кинетику массопереноса при экстракции коры сосны водно-щелочным раствором, был установлен следующий оптимальный режим:

Концентрация водно-щелочного раствора 2 %.

Температура процесса 90 °С.

Жидкостный модуль 9.

Продолжительность экстракции 10 мин.

В разработанном оптимальном режиме был получен экстракт со следующими характеристиками:

Выход  $51,0 \pm 1,0$  % от а.с.с.

Сухой остаток (СО)  $(26,5 \pm 0,6)$  г/л.

Растворимые вещества  $(98,8 \pm 0,2)$  % от СО.

Нерастворимые вещества  $(1,2 \pm 0,2)$  % от СО.

Нетаниды  $(34,9 \pm 0,6)$  % от СО.

Таннины  $(65,1 \pm 0,6)$  % от СО.

Доброкачественность  $(60,2 \pm 0,5)$  %.

рН  $(10,9 \pm 0,1)$ .

### Список литературы

1. Вахрушев В.И. Производство дубильных экстрактов. М.: Легпромбытиздат, 1991. 320 с.
2. Бродский В.З. Введение в факторное планирование эксперимента. М.: Наука, 1967. 223 с.
3. Ушанова В.М., Ушанов С.В. Экстрагирование древесной зелени и коры пихты сибирской сжиженным диоксидом углерода и водно-спиртовыми растворами. Красноярск, 2009. 191 с.

## **Modelling of the Process of Extraction of the Pine Bark of Water-Alkaline Solution**

**Julia A. Tyulkova, Tatyana V. Ryazanova,  
Oksana N. Eremenko and Sergey V. Ushanov**

*Siberian State Technological University,  
82 Mira, Krasnoyarsk, 660049 Russia*

---

*Optimization of process extraction pine bark of water-alkaline solution, by the regression equation. Shows the adequacy of this process, providing a mathematical model and parametric identification of the model. Defined and presented the technological parameters of extraction and characterization of the pine bark extract, received in the normal mode.*

*Keywords: pine bark, extraction, mathematical model, diffusion, process optimization.*

---