УДК 66.061

Профессор Ю.И. Шишацкий, инженер С.Ю. Плюха,
аспирант С.С. Иванов
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра промышленной энергетики
тел. (473) 279-98-22
E-mail: d.pluxa@yandex.ru

Professor Yu.I. Shishatskii, engineer S.Iu. Pliukha,
graduate S.S. Ivanov
(Voronezh state university of engineering technology) Department of industrial energetic
tel. (473) 279-98-22
E-mail: d.pluxa@yandex.ru

Определение коэффициентов диффузии экстрактивных веществ в люпине

Determination of diffusion coefficients of extractives in lupine

Реферат. Работа представлена двумя разделами: теоретическим и прикладным. В первом разделе приведено уравнение для расчёта поля концентрации. С целью получения дополнительной физической информации о процессе записаны начальные и граничные условия. Приведено уравнение, являющееся обобщённым теоретическим решением для различных геометрических форм материала: шара, неограниченного цилиндра и неограниченной пластины. С учётом условий экстрагирования записаны выражения, привлекательность которых состоит в их пригодности для расчёта массового потока целевых компонентов из капилляра с известной площадью поверхности. Представленные теоретические сведения дали возможность получить уравнения для расчёта коэффициентов диффузии в материале (формы: шар, неограниченный цилиндр, неограниченная пластина). Интуиция подсказывает, что эти уравнения справедливы для всех видов сырья растительного происхождения с капиллярнопористой структурой, поскольку вытекают из базового уравнения, записанного Г.А. Аксельрудом и В.М. Лысянским. Так, например, были рассчитаны коэффициенты диффузии при экстрагировании жидким диоксидом углерода из зёрен ячменя, плодов жёлудя и корней цикория, измельчённых в крупку и лепесток. Прикладная часть работы посвящена расчёту коэффициентов диффузии в люпине при экстрагировании подсырной сывороткой и анализу результатов, используя с этой целью экспериментальный материал по кинетике процесса, сформулированы предпосылки при количественной интерпретации. Например, частицы люпина имели форму шара, цилиндра и пластины и, поскольку один из их размеров превышает каждый из оставшихся в четыре или более раз, то частицы можно рассматривать как неограниченные тела. Поэтому в них устанавливается одномерный диффузионный поток в направлении минимального размера. Результаты расчётов коэффициентов диффузии для всех форм материала представлены графиками, из которых видно, что кривые располагаются близко друг к другу и их можно представить одной обобщённой зависимостью $D(\tau)$. Дана количественная оценка результатов. Получено также одно значение коэффициента диффузии, с этой целью определен угловой коэффициент прямого участка, являющегося областью регулярного режима. Сделан вывод, что выполненные исследования не противоречат современным представлениям о механизме экстрагирования.

Summary. The work is presented by two sections: theoretical and applied. In the first section the equation for calculating concentration fields is given. To obtain additional physical information about the process the initial and boundary conditions were recorded. The equation which is the generalised theoretical decision for various geometrical forms of a material is resulted: a sphere, an unlimited cylinder and an unlimited plate. Taking into account the extracting conditions the expressions were written the attractiveness of which is in their suitability for the calculation of the mass flow of the target components of the capillary with a known surface area. The presented theoretical data gave the chance to obtain the equations for calculation of diffusion factors in the material (forms: a sphere, an unlimited cylinder, an unlimited plate). The intuition prompts that these equations are fair for all kinds of raw materials of the plant origin with the capillary porous structure as follow from the base equation which was written down by G.A. Akselrud and V.M. Lysiansky. So diffusion factors, for example, were calculated at the extraction by liquid carbon dioxide from barley grains, acorn fruits and chicory roots crushed into grains and petal. The applied part of work is devoted to the calculation of diffusion factors in a lupine at the extraction by cheese whey and to the analysis of results, using for this purpose experimental data on the kinetics of the process, background in quantitative interpretation was formulated. For example, the lupine particles had the form of a sphere, a cylinder and a plate and as one of their sizes exceeds each of remained in four or more times so the particles can be considered as unlimited bodies. Therefore, one-dimensional diffusion flux towards the minimum size takes place in them. The results of diffusion factors calculations for all forms of material are presented by schedules from which it is obvious that the curves are close to each other and it is possible to present them with one generalised equation $D(\tau)$. The quantitative evaluation of the results is given. One value of diffusion factor is also received, for this purpose the angular coefficient of the straight section being the area of the regular mode was determined. The conclusion is made that the researches carried out do not contradict to modern representations about the extracting mechanism.

Ключевые слова: экстрагирование, геометрическая форма люпина, выход экстрактивных веществ, коэффициент диффузии.

Keywords: extracting, extracting, the lupine geometric shape, extractive substances output, the diffusion coefficient.

Скорость процесса экстрагирования из люпина – сырья растительного происхождения с капиллярной структурой – определяется скоростью молекулярной диффузии (или просто диффузии) целевого компонента. Предполагается, что процесс не осложнён химическим взаимодействием на границе раздела фаз. При диффузии вещество переходит из одной части системы в другую вследствие беспорядочных движений атомов и молекул [1].

Согласно первому закону Фика [2] в изотропной среде количество диффундирующего вещества j, переходящее в единицу времени через единицу площади поперечного сечения, пропорционально градиенту концентрации, измеряемому по нормали к этому сечению:

$$j = -DgradC, \tag{1}$$

где D – коэффициент диффузии; C – концентрация диффундирующего вещества.

Следствием закона Фика является дифференциальное уравнение диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \tag{2}$$

где τ – время, x – координата.

Запишем уравнение для расчёта поля концентраций (распределение целевого компонента в объёме частицы) [3, 5]:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right). \tag{3}$$

Это уравнение можно переписать иначе:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} + \frac{\Gamma}{\xi}\cdot\frac{\partial C}{\partial \xi}\right), \tag{4}$$

где ξ – постоянная координата, которая для пластины равна *x*, для шара и цилиндра равно *r*; r – расстояние от оси; Γ – постоянная, величина которой зависит от геометрической формы частиц (для частиц плоской формы (пластины) $\Gamma = 0$, для протяжённых частиц цилиндрической формы $\Gamma = 1$, и для шара $\Gamma = 2$ [1, 6].

С целью получения исчерпывающей физической информации о процессе дополним уравнение (3) условиями однозначности.

Начальное условие:

$$C(x, y, z, 0) = C_0, \tag{5}$$

или

$$\mu(x, y, z, 0) = \mu_0, \tag{6}$$

где C_0 – начальная концентрация компонента в порах; μ – вязкость жидкости в капиллярах; μ_0 – химический потенциал, соответствующий концентрации C_0.

Начальное условие (5) представляет собой известное распределение концентрации в исследуемом объёме в начальный момент времени.

Сформулируем граничное условие третьего рода для уравнения (4). В нашем случае рассматривается задача о распределении концентрации в твёрдом теле и в этом теле имеет место диффузионный массоперенос. При этом экстрагент с присутствием в нём целевого компонента обтекает наружную поверхность тела [9]. Тогда граничное условие третьего рода имеет вид:

$$-D_M\left(\frac{\partial C}{\partial n}\right)_\Pi = \beta(C_\Pi - C_1), \tag{7}$$

где D_M – коэффициент массопроводности; n – расстояние по нормали к поверхности пористой частицы; β – коэффициент массоотдачи; C_1 – концентрация целевого компонента во внешней среде; индекс «*П*» означает поверхность.

Используя дифференциальное уравнение молекулярной диффузии (4) при краевых условиях (5) и (7), можно установить распределение концентраций по объёму тела во времени [2]. Для упрощения решения предлагается использовать изменение среднего значения $\overline{C}$ по объёму тела.

Тогда обобщённое теоретическое решение для шара, неограниченной пластины и неограниченного цилиндра запишется в виде:

$$\frac{\overline{C} - C}{C_0 - C_1} = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{4(\nu+1)\cdot Bi_m^2}{\mu_n^2(Bi_n^2 - 2\nu\cdot Bi_m + \mu_n^2)}\cdot e^{-\mu_n^2 \cdot D\cdot\tau / R^2}, \tag{8}$$

где $\nu = +1/2$ для шара; $\nu = -1/2$ для неограниченной пластины; $\nu = 0$ для неограниченного цилиндра; Bi_m – массообмен-ный (диффузионный) критерий Био – соотношение между внутренним и внешним диффузионными сопротивлениями, $Bi_m = \beta\cdot R / D_m$; R – определяющий размер (для шара и неограниченного цилиндра – радиус, для неограниченной пластины – половина толщины пластины); μ_n – корни характеристического уравнения.

Используя [7], находим:

$$ctg\mu = \frac{\mu}{Bi_m}, \tag{8}$$

$$\frac{J_{\nu+1}(\mu)}{J_\nu(\mu)} = \frac{Bi_m}{\mu}, \tag{9}$$

где $J_{\nu+1}$ и J_ν – функции Бесселя, индекс которых равен целому числу плюс 1/2, выражаются через тригонометрические функции.

Основываясь на [1, 2], запишем:

$$J_{-1/2}(\mu)=\sqrt{\frac{2}{\pi\mu}}\cos\mu;\; J_{1/2}(\mu)=\sqrt{\frac{2}{\pi\mu}}\sin\mu;$$

$$J_{3/2}(\mu)=\sqrt{\frac{2}{\pi\mu}}\left(\frac{\sin\mu}{\mu}-\cos\mu\right). \qquad (10)$$

Корни характеристических уравнений μ_n и коэффициенты при экспонентах Bn в (7) в зависимости от критерия Bi_m приведены в [2].

Поток растворённого вещества j с поверхности F полуограниченного тела является первостепенной характеристикой процесса. А.В. Лыков получил следующее решение при такой постановке задачи:

$$j=\beta\cdot F\cdot\Delta Ce^{y^2}\cdot erfcy, \qquad (11)$$

где $\Delta C=C_0-C_1$; $y=\beta\sqrt{\frac{\tau}{m_p D_M}}$ (β – коэффициент массоотдачи, m_p – пористость полуограниченного тела); $erfcy=1-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int\limits_y^\infty e^{-y^2}\cdot dy$ – табулированная функция [4].

Уравнение (11) упрощается в случае интенсивной массоотдачи, либо в случае длительного промежутка времени. Путём предельного перехода (2) при $y\to\infty$ из (11) вытекает:

$$j=F\Delta C\sqrt{\frac{m_p D_M}{\pi\tau}} \qquad (12)$$

Привлекательность уравнений (11) и (12) заключается в том, что они пригодны для расчёта массового потока целевых компонентов из капилляра с известной площадью поверхности F. Значение пористости полуограниченного тела в этом случае $m_p=1$.

На основании вышеизложенного можно получить кинетическую кривую процесса:

$$\ln\frac{\overline{C}-C_1}{C_0-C_1}=f(\tau).$$

Ограничиваются в уравнении (7) первым её членом, поскольку определённая доля извлечённого компонента соответствует моменту времени τ_1:

$$\frac{\overline{C}-C_1}{C_0-C_1}=B_1 e^{-\mu_n^2 D_\tau/R^2}. \qquad (13)$$

Здесь B_1 и μ_1 – константы. Когда $Bi_m=\infty$, то B_1 и μ_1 принимает значения: $B_1=\frac{8}{\pi^2}$, $\mu_1=\frac{\pi}{2}$ – для неограниченной пластины; $B_1=\frac{6}{\pi^2}$, $\mu_1=\pi$ – для шара; $B_1=0{,}69$, $\mu_1=2{,}4$ – для неограниченного цилиндра.

Прологарифмировав уравнение (13) [10]:

$$\ln\left(\frac{\overline{C}-C_1}{C_0-C_1}\right)=\ln B_1+\ln\, e^{-\mu_n^2 D\tau/R^2}, \qquad (14)$$

или

$$\ln\left(\frac{\overline{C}-C_1}{C_0-C_1}\right)=\ln B_1-\mu_1^2\frac{D\tau}{R^2}\ln e. \qquad (15)$$

или

$$\ln\left(\frac{\overline{C}-C_1}{C_0-C_1}\right)=\ln B_1-0{,}998\mu_1^2\frac{D\tau}{R^2}. \qquad (16)$$

С целью определения коэффициента молекулярной диффузии перепишем уравнение (16):

$$\ln\left(\frac{\overline{C}-C_1}{C_0-C_1}\right)-\ln B_1=\left(-0{,}998\mu_1^2\frac{D\tau}{R^2}\right). \qquad (17)$$

Уравнение (17) после подстановки вместо констант B_1 и μ_1 из значений для неограниченной пластины имеет вид:

$$\ln\left(\frac{\overline{C}-C_1}{C_0-C_1}\right)-\ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right)=\left(\frac{-0{,}998\mu_1^2}{4}\cdot\frac{D\tau}{R^2}\right). \qquad (18)$$

Разделив левую и правую части равенства (18) на (-1) и используя основное свойство пропорции, получим основное выражение для расчёта коэффициента диффузии:

$$D=\frac{4R^2}{0{,}998\cdot\pi^2\cdot\tau}=\ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right)+\ln\left(\frac{\overline{C}-C_1}{C_0-C_1}\right) \qquad (19)$$

или

$$D=\frac{4{,}01R^2}{\pi^2\cdot\tau}=\ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right)+\ln\left(\frac{\overline{C}-C_1}{C_0-C_1}\right). \qquad (20)$$

Таким образом, уравнение (20) позволяет рассчитать коэффициент диффузии для формы тела – неограниченная пластина.

Аналогично получено уравнение для определения D (форма тела – шар) [20]:

$$D=\frac{R^2}{0{,}998\pi^2\cdot\tau}=\ln\left(\frac{6}{\pi^2}\right)+\ln\left(\frac{\overline{C}-C_1}{C_0-C_1}\right). \qquad (21)$$

Нами выписано также уравнение для расчёта коэффициента диффузии D (форма тела – неограниченный цилиндр):

$$D=\frac{R^2}{0{,}998\cdot 2{,}4\cdot\tau}=\ln(0{,}69)+\ln\left(\frac{\overline{C}-C_1}{C_0-C_1}\right). \qquad (22)$$

По приведённым уравнениям (20), (21) были рассчитаны коэффициенты диффузии при экстрагировании целевых компонентов жидким диоксидом углерода из зёрен ячменя, плодов жёлудя и корней цикория, измельчённых в крупку (форма тела – шар) и в лепесток (форма тела – неограниченная пластина). Результаты приведены в [10].

Интуиция подсказывает, что приведённые соотношения (20), (21), (22) будут справедливы и для других видов сырья растительного происхождения с капиллярно-пористой структурой, поскольку базовое уравнение (13) является неизменным.

Далее представлены данные об изменении коэффициентов диффузии экстрактивных веществ в люпине при экстрагировании подсырной сывороткой, проведен анализ результатов.

Молекулярный коэффициент диффузии зависит от структуры твёрдого тела, температуры и растворимых веществ. В то же время он не зависит от гидродинамических условий на поверхности твёрдых частиц, а также конструкции аппарата.

Полагая, что структура твёрдого тела не изменяется, проанализируем изменение коэффициента диффузии от времени в растительном сырье, используя с этой целью экспериментальный материал по кинетике процесса экстрагирования [6].

При количественной интерпретации исходили из следующих предпосылок [2, 8].

1. Тела растительного происхождения обладают характерным клеточным строением, которое может быть нарушено механическими взаимодействиями. Строение пор во многом определяет механизм извлечения и скорость его протекания. Размеры частиц люпина значительно превышают диаметры пор, поэтому их можно рассматривать как изотропные пористые тела.

2. После механической обработки частицы люпина имели форму шара, цилиндра и пластины. Диаметр цилиндра d_{cp} значительно меньше его длины ($l/d_{cp}=10$), а толщина δ пластины меньше ширины b и длины l ($b/\delta=5$, $b/\delta=10$). Известно, что если один из размеров превышает каждый из оставшихся в 4 и более раз, то такие тела можно рассматривать как неограниченные. В них устанавливается одномерный диффузионный поток в направлении минимального размера.

3. Экстрактивные вещества – это группа компонентов с различными диффузионными и физико-химическими свойствами. В нашем случае совокупность всех экстрактивных веществ дифференцируется, поскольку целевым продуктом является белок люпина.

4. В сырье растительного происхождения, представителем которого является и люпин, часть целевых компонентов находится в области застоя, то есть в труднодоступных для экстрагента зонах или замкнутых порах [2]. Тогда следует исключить эту часть их кинетических расчётов.

С учётом изложенных предпосылок записаны уравнения (13-22) для неограниченных форм люпина в виде логарифмических уравнений нестационарной диффузии. Результаты расчётов приведены в графической интерпретации (рисунки 1, 2).

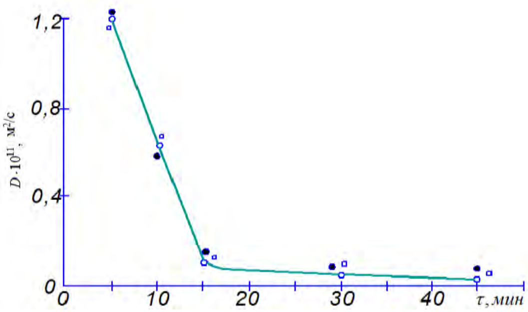

Рисунок 1. Изменение коэффициентов диффузии экстрактивных веществ в люпине в процессе экстрагирования (обобщённая кривая): ○ – пластина, ● – цилиндр, ▫ – крупка.

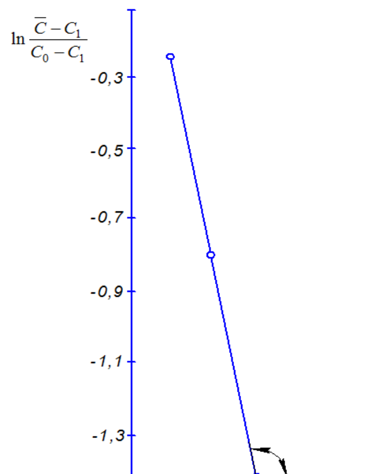

Рисунок 2. Зависимость концентрации экстрактивных веществ в люпине от продолжительности процесса (регулярный режим).

Как видно из рисунка 1, коэффициент диффузии D не зависит от геометрической формы люпина, поскольку кривые располагаются близко друг к другу. Это позволило получить одну обобщённую зависимость $D(\tau)$ для крупки, цилиндра и пластины. Коэффициент D имеет максимальное значение по истечении 300 с экстрагирования, а затем резко снижается. Значение D после 900 с практически не изменяется (кривая располагается вблизи оси абсцисс).

Уравнение (17) позволило нам определить коэффициент диффузии, используя экспериментальные данные (рисунок 2). Угловой коэффициент прямой $\mu_1^2 \cdot D/(\delta/2)^2$ составил $2{,}1 \cdot 10^{-4}$ $с^{-1}$. Учитывая приведённые ранее значения μ и δ, был найден коэффициент диффузии $D = 2{,}1 \cdot 10^{-11}$ $м^2/с$.

Таким образом, получено одно значение D для прямой, являющейся областью регулярного режима. Сопоставление графических изображений (рисунки 1 и 2) позволяет заключить, что результаты находятся в удовлетворительном согласии.

Выполненные исследования не противоречат современным представлениям о механизме экстрагирования из сырья растительного происхождения с пористой структурой.

ЛИТЕРАТУРА

1 Аксельруд Г.А., Альтшулер М.А. Введение в капиллярно-химическую технологию. М.: Химия, 1983. 264 с.

2 Аксельруд Г.А., Лысянский В.М. Экстрагирование (система твердое тело − жидкость). Л.: Химия, 1974. 256 с.

3 Бесчаснюк Е.М., Дячок В.В., Курчер О.В., Боко В.А. Математическая модель процесса экстрагирования из растительного сырья. Львов: Изд. Фармаком, 2003. С. 33-36.

4 Добронец Б.С. Интегральная математика: учебное пособие. Красноярск: КГУ, 2004. 216 с.

5 Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химических технологий. М.: Химия, 1995. 368 с.

6 Иванов С.С., Шишацкий Ю.И., Плюха С.Ю. Кинетика извлечения – экстрагирования экстрактивных веществ из люпина с различной геометрической формой // Вестник ВГУИТ. 2014. №1. С. 36-39.

7 Ильин В.А., Куркина А.В. Высшая математика: учебник. М.: Изд. Проспект, 2004. 600 с.

8 Корниенко Т.С., Новикова И.В., Востриков С.В. Изучение кинетики извлечения экстрактивных веществ из щепы дуба // Хранение и переработка сельхозсырья. 2003. №9. С. 58-60.

9 Романков П.Г., Фролов В.Ф. Массообменные процессы химической технологии. Л.: Химия, 1990. 384 с.

10 Шишацкий Ю.И., Плюха С.Ю. Определение коэффициента диффузии экстрактивных веществ в сырье растительного происхождения при экстрагировании диоксидом углерода // Вопросы современной науки и практики. 2011. №4. С. 95-101.

REFERENCES

1 Aksel’rud G.A., Al’tshuler M.A. Vvedenie v kapiliarno-khimicheskuiu [Introduction in capillary and chemical technology]. Moscow, Khimiia, 1983. 264 p. (In Russ.).

2 Aksel’rud G.A., Lysianskii V.M. Ekstragirovanie (sistema tverdoe telo-zhidkost’) [Extraction (system solid body-liquid)]. Leningrad, Khimiya, 1974. 256 p. (In Russ.).

3 Beschasniuk E.M., Diachok V.V., Kurcher O.V., Boko V.A. Matematicheskaia model’ protsessa ekstragirovaniia iz rastitel’nogo syr’ia [Mathematical process model of extraction from vegetative raw materials]. L’vov, Izdatel’stvo Farmakom, 2003. pp. 33-36. (In Ukr.).

4 Dobronets, B.S. Integral’naia matematika [The integrated mathematics]. Krasnoiarsk, KGU, 2004. 216 p. (In Russ.).

5 Dytnerskii Iu.I. Protsessy i apparaty khimicheskikh tekhnologii [Process and devices of chemical technologies]. Moscow, Khimiia, 1995. 368 p. (In Russ.).

6 Ivanov S.S., Shyshatskii Iu.I., Pliukha S.Iu. Kinetic of extraction – the extract of extraction substances from lupin with the various geometrical form. *Vestnik VGUIT*. [Bulletin of VSUET], 2014, no. 1, pp. 36-39. (In Russ.).

7 Il’in V.A., Kurkina A.V. Vysshaia matematika [Higher mathematic]. Moscow, Izdatel’stvo Prospekt, 2004. 600p. (In Russ.).

8 Kornienko T.S., Novikova I.V., Vostrikov S.V. Studying kinetic of extract of extraction the substances from splint of oak . Khranenie i pererabotka sel’khozsyriia. [Storage and processing of agricultural raw materials], 2003, no. 9, pp. 58-60. (In Russ.).

9. Romankov P.G., Frolov V.F. Massoobmennye protsessy khimicheskoi tekhnologii [Mass exchange processes of chemical technology]. Leningrad, Khimiia, 1990. 384 p. (In Russ.).

10 Shishatskii Iu.I., Pliukha S.Iu. Definition of diffusion factor of extraction substances in phytogenesis raw materials at of extraction of dioxide carbon. *Voprosy sovremennoi nauki i praktiki*. [Questions of a modern science and practice], 2011, no. 4, pp. 95-101. (In Russ.).