

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Бакнелл К. В. Ударопрочные пластики.— Л.: Химия, 1981.— 328 с. [2]. Козлов Г. В., Белоусов В. Н., Микитаев А. К. Оценка вкладов механизмов пластической деформации в ударную прочность полимеров // Докл. АН СССР.— 1984.— № 2.— С. 338—342. [3]. Комаров В. И. Применение статистической теории прочности при испытании целлюлозных материалов // Бум. пром.-сть.— 1987.— № 3.— С. 13—14. [4]. Polymer.— 1980.— Vol. 21. N 1.— P. 103—108.

Поступила 20 декабря 1993 г.

УДК 547.992.3 : 630*86

ДИФфуЗИОННАЯ МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ОРГАНСОЛЬВЕНТНОЙ ВАРКИ*

В. А. ДИЕВСКИЙ, А. В. БУРОВ

С.-Петербургский государственный технологический
университет растительных полимеров

Способы получения целлюлозных волокнистых материалов с использованием органических растворителей в качестве варочной среды, еще не имеют физически строгого описания кинетики делигнификации, что затрудняет разработку приемлемых вариантов их интенсификации. При обработке кинетических данных часто используют уравнения, характерные для топохимических реакций [1]. Например, при варке в концентрированных растворах уксусной кислоты применимо модифицированное уравнение Праута — Томпкина [4], что соответствует представлению об инактивации лигнина в процессе гидролитической деструкции [5]. Однако при использовании других варочных растворов замедление делигнификации может быть обусловлено их низкой растворяющей способностью по отношению к деструктивному лигнину, что требует уточнения роли диффузионных факторов.

В настоящей работе предлагается для описания кинетики органосольвентной делигнификации использовать модель, учитывающую влияние на скорость процесса концентрации лигнина в растворе и опирающуюся на основные положения, так называемой, «модели частицы с не взаимодействующим ядром» [2].

В указанной модели предполагается, что в течение всего процесса в центре твердого тела сохраняется «ядро», имеющее свойства исходного материала, а реакция протекает на границе этого ядра. Соответственно, ядро окружено прореагировавшим материалом, представляющим для изучаемого процесса делигнифицированный продукт. Диффузия деструктированного лигнина протекает на двух участках: внешний — через диффузный слой в окружающее пространство; внутренний — при движении молекул по порам древесины к внешней поверхности. Скорость делигнификации в целом определяется скоростью наиболее медленного этапа. Следует учитывать, что при определенных условиях диффузионные затруднения могут быть устранены, и наиболее медленным этапом становится химическая реакция.

При внешней диффузии скорость делигнификации пропорциональна разности концентраций лигнина на внешней и внутренней границах диффузного слоя $C_R - C_L$ и коэффициенту массопередачи K_M через этот слой:

$$-\frac{1}{S} \frac{dN}{d\tau} = K_M (C_R - C_L). \quad (1)$$

* Работа выполнена по государственной научно-технической программе России «Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья».

Здесь N — число молей лигнина, продиффундировавших за время τ через внешнюю поверхность S частицы древесины радиуса R .

Можно принять, что концентрация лигнина на внешней поверхности в любой момент времени определяется отношением массы остаточного лигнина к исходному объему древесины, поскольку на этом этапе внутренняя диффузия протекает с большой скоростью:

$$C_R = C_0 \frac{r^3}{R^3} = C_0 (1 - \alpha), \quad (2)$$

где C_0 — концентрация лигнина в исходной древесине;

r — радиус невзаимодействующего ядра;

α — степень превращения (делигнификации).

Преобразуя уравнение (1) и принимая $C_R \gg C_L$, когда процесс далек от состояния равновесия, можно получить уравнение

$$\ln [(1 - \alpha)^{1/3}] = - \frac{K_M \tau}{R}. \quad (3)$$

Коэффициент массопередачи зависит от скорости движения жидкой фазы, что позволяет регулировать ход варки на этапе, контролируемом внешнедиффузным массопереносом.

В большинстве случаев более вероятно внутреннее торможение, определяемое скоростью диффузии по порам древесины:

$$- \frac{1}{S} \frac{dN}{d\tau} = D \frac{dC}{dr}. \quad (4)$$

Здесь S — поверхность невзаимодействующего ядра;

D — эффективный коэффициент диффузии.

Следует учитывать, что коэффициент диффузии в ходе варки не будет строго постоянным, так как зависит от состояния капиллярно-пористой структуры и изменения молекулярной массы продуктов реакции.

При решении уравнения (4) можно рассматривать несколько вариантов, основываясь на некоторых допущениях. Рассмотрим, в частности, два из них.

1. При предположении квазистационарности процесса делигнификации, когда $dN/d\tau = \text{const}$, интегрирование уравнения (4) дает выражение

$$\frac{R^2}{6} \left(1 - 3 \frac{r^2}{R^2} + 2 \frac{r^3}{R^3} \right) = D \frac{C_r - C_R}{C_0} \tau. \quad (5)$$

Концентрациям лигнина C_r и C_R можно дать несколько толкований в зависимости от принимаемых допущений и избираемой степени приближения модели к реальному процессу. Для концентрации лигнина на радиусе r можно принять $C_r = C_0$ в строгом соответствии с моделью. С другой стороны, если принять равномерное распределение остаточного лигнина по всему образцу, что достаточно близко к реальности, можно считать $C_r = C_0 (1 - \alpha)$. Концентрацией лигнина на внешней поверхности можно пренебречь ($C_R = 0$), когда модуль варки высок и реакция далека от завершения. В противном случае нужно учитывать появление лигнина в растворе:

$$C_R = C_0 \alpha (V_{др}/V_{ж}). \quad (6)$$

Здесь $V_{др}$, $V_{ж}$ — объемы соответственно древесины и варочного раствора.

Представим модуль варки безразмерной величиной

$$M = \frac{V_{ж} \rho_{ж}}{V_{др} \rho_{др}} \quad (7)$$

Здесь $\rho_{ж}, \rho_{др}$ — плотность соответственно варочного раствора и древесины.

Используя выражения (2), (6), (7), проводим уравнение (5) к прямолинейной зависимости

$$\ln [f(\alpha)] = \ln (6D/R^2) + \ln \tau, \quad (8)$$

где $f(\alpha)$ — функция степени превращения квазистационарного процесса, полученная при различных представлениях концентраций C_R и C_r (табл. 1).

Таблица 1
Вид функции $f(\alpha)$ уравнения (8) при различных представлениях действующих концентраций

Вариант	Действующие концентрации	Функция	Конечная степень превращения
I-1	$C_r = C_0$; $C_R = C_0 \alpha (V_{др}/V_{ж})$	$f(\alpha) = \frac{1 - 3(1-\alpha)^{2/3} + 2(1-\alpha)}{1 - \alpha \frac{\rho_{ж}/\rho_{др}}{M}}$	$1 \geq \alpha_k \geq \frac{V_{ж}}{\rho_{ж}/\rho_{др}} M$
I-2	$C_r = C_0$; $C_R = 0$	$f(\alpha) = 1 - 3(1-\alpha)^{2/3} + 2(1-\alpha)$	—
I-3	$C_r = C_0(1-\alpha)$; $C_R = C_0 \alpha (V_{др}/V_{ж})$	$f(\alpha) = \frac{1 - 3(1-\alpha)^{2/3} + 2(1-\alpha)}{1 - \alpha \frac{\rho_{ж}/\rho_{др}}{M + \rho_{ж}/\rho_{др}}}$	$1 \geq \alpha_k \geq \frac{1}{1 + (V_{др}/V_{ж})}$
I-4	$C_r = C_0(1-\alpha)$; $C_R = 0$	$f(\alpha) = \frac{1 - 3(1-\alpha)^{2/3} + 2(1-\alpha)}{1 - \alpha}$	1
II-1	$C_r = C_0$; $C_R = C_0 \alpha^2 (V_{др}/V_{ж})$	$f(\alpha) = \int_1^p \frac{p-1}{a^3 + p^3} dp$	$1 \geq \alpha_k \leq \frac{V_{ж}}{V_{др}}$
II-2	$C_r = C_0$; $C_R = 0$	$f(\alpha) = [1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$	—
II-3	$C_r = C_0(1-\alpha)$; $C_R = C_0 \alpha (V_{др}/V_{ж})$	$f(\alpha) = \int_1^p \frac{p^2(p-1)}{b^3 + p^3} dp$	$\frac{1}{1 + (V_{др}/V_{ж})}$
II-4	$C_r = C_0(1-\alpha)$; $C_R = 0$	$f(\alpha) = \frac{[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2}{(1-\alpha)^{2/3}}$	1

Некоторые уравнения предсказывают существование конечной степени превращения α_k , отличной от единицы, другие определяют ограниченность времени варки. Например, при соответствии модели I-3 (табл. 1), реальной кинетике процесс делигнификации должен останавливаться (если пренебречь разницей в плотности между древесиной и жидкостью), когда $\alpha_k \approx M/(M+1)$ или $\alpha_k = 0,83$ при $M = 5$ и $\alpha_k = 0,91$ при $M = 10$. Во всех случаях можно, рассчитав характеристический размер образца, найти D . При $C_R = 0$ и $C_r = C_0$ уравнение (8) соответствует уравнению Гистлинга — Броунштейна [1].

II. Уравнение (4) можно решить, заменив градиент концентрации приращением

$$\frac{dC}{dr} = \frac{C_r - C_R}{R - r}$$

Используя полученные выше представления для C_R и C_r , из уравнения (4) можно получить еще четыре решения, два из которых при $C_R = 0$ достаточно просты и представлены в табл. 1 в конечном виде. Для двух других моделей, учитывающих появление лигнина в растворе, в соответствии с выражением (6) получаем: при $C_r = C_0$

$$\int_0^p \frac{p-1}{a^3 + p^3} dp = \int_0^{\tau} \frac{a_1 D}{R^2} d\tau; \quad (9)$$

при $C_r = C_0(1-\alpha)^3$

$$\int_0^p \frac{p^2(p-1)}{b^3 + p^3} dp = \int_0^{\tau} \frac{1+a_1}{R^2} D d\tau, \quad (10)$$

где $p = (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$;

$$a^3 = \frac{1-a_1}{a_1};$$

$$a_1 = V_{др}/V_{ж};$$

$$b^3 = \frac{a_1}{1+a_1}.$$

Интегрирование уравнений (9) и (10) дает неудобные для практического использования решения, поэтому обработку полученных экспериментальных данных проводят в этих случаях приближенным методом Симпсона.

Кинетику одноступенчатой делигнификации древесины осины и сосны изучали в среде уксусная кислота — этанол — вода в соотношении 30:35:35 (объемные %) по методике, изложенной в работе [3]. Экспериментальные данные обрабатывали в соответствии с приведенными выше моделями по уравнению прямой общего вида:

$$\ln [f_c(\alpha)] = Q + E \ln \tau. \quad (11)$$

Здесь Q, E — коэффициенты уравнения.

Таблица 2

Коэффициенты уравнения (11) диффузионных моделей, адекватных процессу делигнификации.

Древесина	Температура обработки, °С	Математическая модель		Коэффициенты уравнения		Статистические параметры уравнений				
		Вариант	Действующие концентрации		Q	E	Остаточная дисперсия	Выборочный коэффициент корреляции	Критерий Фишера	
			C_r	C_R						
Осина: щепы	175	II-3	$C_0(1-\alpha)$	$C_0 \frac{V_{др}}{V_{ж}}$	-6,26	1,03	0,067	0,96	159,1	
	165	II-3	»	»	-6,47	0,98	0,040	0,90	94,0	
	опилки	165	II-4	»	0	-5,26	1,04	0,006	0,99	230,2
		165	I-4	»	0	-4,33	1,13	0,007	0,99	217,5
Сосна (щепы)	180	II-3	»	$C_0 \frac{V_{др}}{V_{ж}}$	-7,84	1,05	0,292	0,88	20,4	
	180	II-1	C_0	»	-7,69	1,00	0,290	0,87	18,2	
	180	II-2	»	0	-7,74	1,12	0,421	0,86	16,4	
	180	I-1	»	$C_0 \frac{V_{др}}{V_{ж}}$	-6,48	1,05	0,397	0,85	15,3	
	180	I-2	»	0	-6,64	1,04	1,890	0,59	3,2	

Для квазистационарного процесса (вариант I), $Q = \ln(6D/R^2)$, а при замене градиента концентрации приращением (вариант II) $Q = \ln(2D/R^2)$.

В табл. 2 представлены значения коэффициентов уравнения (11) для моделей, отвечающих условию $E \approx 1$.

Как видно из табл. 2, кинетика варки осинового щепы до степени делигнификации 0,93 может быть адекватно описана моделью, получаемой заменой градиента концентраций приращением и учитывающей как появление лигнина в растворе, так и равномерное распределение остаточного лигнина в образце древесины. При делигнификации древесины в виде опилок ($R \leq 1,2$ мм) значение внутридиффузионного массопереноса снижается и, возможно, процесс переходит в область внешней диффузии.

Кинетика одноступенчатой варки сосновой щепы до достигнутой нами в использованной среде степени делигнификации 0,78 описывается обеими моделями и не зависит от метода расчета действующих концентраций, поскольку реакция далека от завершения. Учитывая характеристический размер образцов древесины, можно оценить величину эффективного коэффициента диффузии фрагментов лигнина, который составляет для осинового щепы при 165 и 175 °С соответственно $0,95 \cdot 10^{-6}$ и $1,15 \cdot 10^{-6}$ см²/с, для сосновой щепы при 180 °С — $1,8 \cdot 10^{-7}$ см²/с.

Таким образом, анализ органосольвентной делигнификации с помощью предложенных диффузионных моделей указывает на возможность интенсификации процесса предварительной обработкой древесины (механической, химико-механической и т. п.), облегчающей внутренний массоперенос.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел / Под ред. В. В. Болдырева.— М.: Мир, 1983.— 360 с. [2]. Бретшнейдер С. и др. Общие основы химической технологии / Пер. с польск.— Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1977.— 503 с. [3]. Буров А. В., Луканина Т. Л., Кизима Н. М. Исследование делигнифицирующей способности системы вода — этанол в присутствии уксусной кислоты // Химия и технология волокнистых полуфабрикатов различного назначения: Межвуз. сб. науч. тр.— Л.: ЛТА, 1990.— С. 23. [4]. Зильберштейн М. А., Симхович Б. С., Резников В. М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты (Кинетика процесса) // Химия древесины.— 1987.— № 6.— С. 28—34. [5]. Резников В. М. Полимолекула протолигнина и ее превращения в нуклеофильных реакциях // Химия древесины.— 1969.— № 4.— С. 9.

Поступила 29 сентября 1993 г.

УДК 547.913 : 674.032.475.449

О ВЛИЯНИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ СОСНЫ ЧЕРНОЙ АВСТРИЙСКОЙ НА СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА

В. Г. ЛАТЫШ, А. И. ЧЕРНОДУБОВ

Воронежский лесотехнический институт

Изучению состава и свойств эфирного масла различных видов рода *Pinus* L. в последнее время уделяется большое внимание [1—7]. Это обусловлено необходимостью вовлечения в сферу производства новых видов сырья, возрастающими потребностями в ценных природных химических продуктах, а также стремлением познать процессы образования эфирных масел, выявить их роль в жизни растений и возможности