

УДК 663.53

Доцент И.В. Новикова, профессор Г.В. Агафонов

(Воронеж. гос. ун-т инж. технол). кафедра технологии бродильных производств и виноделия, тел. (473) 255-37-32

профессор Т.С. Корниенко,

(Воронеж. гос. ун-т инж. технол) кафедра физической и аналитической химии, тел. (473) 255-07-62

ведущий специалист О.Ю. Мальцева

ЗАО НПО «Элевар» (г. Москва)

Исследование скорости экстрагирования компонентов из древесного сырья

Изучены процессы производства крепких алкогольных напитков. Исследованы диффузионные характеристики древесины различных видов.

Studying of production processes of hard alcoholic beverages. Research of diffusive characteristics of different types of wood.

Ключевые слова: технология крепких алкогольных напитков, древесина, экстрагирование.

В настоящее время большое количество крепких алкогольных напитков производится с выдержкой в деревянных емкостях. Целесообразно производство напитков, приготовленных по интенсивной технологии с сокращением срока выдержки дистиллятов с древесиной различных видов. Для реализации поставленной цели необходимо изучить основные диффузионные характеристики древесины, кинетику набухания и экстрагирования целевых компонентов водно-спиртовым раствором [1, 2].

В задачу исследования входило изучение кинетики экстрагирования компонентов при вращении древесных дисков в водно-спиртовом растворе с определенной объемной долей этанола и установление зависимости концентрации экстрактивных веществ от продолжительности процесса.

В работе применяли древесину вишни обыкновенной (*Prunus cerasus*) и сливы черной (*Prunus nigra*). Для определения диффузионных характеристик древесины была предложена экспериментальная установка (рис. 1).

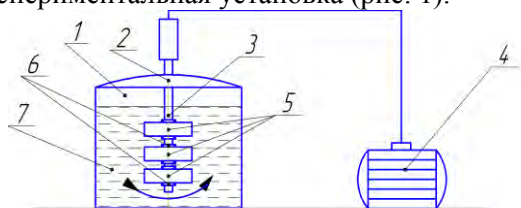


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 - корпус; 2 - крышка; 3 - вал; 4 - электродвигатель; 5 - образцы древесины; 6 - шайба; 7 - водно-спиртовой раствор

© Новикова И.В., Агафонов Г.В., Корниенко Т.С., Мальцева О.Ю., 2012

Экспериментальная установка для определения коэффициента диффузии компонентов из древесины вишни, сливы состояла из стеклянного корпуса 1 с герметично закрывающейся крышкой 2 и вращающегося с постоянной скоростью (300 мин^{-1}) вала 3, который приводится в движение электродвигателем 4. На вал с помощью шайб 6 крепятся образцы – термически обработанные диски из древесины диаметром 37,2 мм, толщиной – 6,0 мм 5. Образцы полностью погружены в водно-спиртовую жидкость 7 объемом 450 см^3 с объемной долей этанола 30 и 40 % для образцов из древесины вишни и сливы. Аппарат работал в непрерывном режиме. Продолжительность опытов составляла 312 ч для образцов из древесины вишни и 384 ч – из древесины сливы.

Процесс извлечения экстрактивных веществ из древесины контролировали ежедневно, измеряя оптическую плотность экстрактов с помощью ФЭК – 56М при длине волны $\lambda = 440 \text{ нм}$.

Для установления зависимости между оптической плотностью экстрактов и концентрацией целевых компонентов использовали растворы, полученные предельным экстрагированием древесины на аппарате Сокслета.

Линейный характер зависимости оптической плотности от концентрации экстрактов сохраняется на протяжении всего исследованного интервала значений $C_{ж.}$ ($0 \leq C_{ж.} \leq 0,00275 \text{ г/см}^3$ (вишневый экстракт) и $0 \leq C_{ж.} \leq 0,003 \text{ г/см}^3$ (сливовый экстракт), что служит основанием для использования данной зависимости,

чтобы определить концентрацию сухих веществ в экстрактах при допущении постоянства во времени соотношения всех извлекаемых компонентов.

Концентрацию экстрактивных веществ в истощенной щепе $C_{ТВ}$ и степень извлечения экстрактивных веществ вычисляли по формулам

$$V_0 \cdot (\tilde{N}_{\text{оа}}^0 - \tilde{N}_{\text{оа}}) = V_{\text{э}} \cdot \tilde{N}_{\text{э}},$$

$$A = 1 - \frac{\tilde{N}_{\text{оа}}}{\tilde{N}_{\text{оа}}^0},$$

где V_T – объем сухой древесины, см^3 ; $C_{ТВ}^0$ – концентрация экстрактивных веществ в сырье, $\text{г}/\text{см}^3$; $C_{ТВ}$ – концентрация в истощенной щепе, $\text{г}/\text{см}^3$; $V_{\text{ж}}$ – объем экстрагента, см^3 ; $C_{\text{ж}}$ – концентрация экстрактивных веществ в жидкой фазе, $\text{г}/\text{см}^3$.

При контакте твердых пористых тел с жидкостью вначале происходит процесс набухания образцов древесины, затем начинается экстрагирование компонентов водно-спиртовым раствором, в котором основную роль играет перенос экстрактивных веществ из центральных зон частиц древесины к их поверхности.

О скорости извлечения экстрактивных веществ из древесины судили по изменению оптической плотности D экстракта во времени.

Результаты экспериментов представлены на рис. 2 - 6.

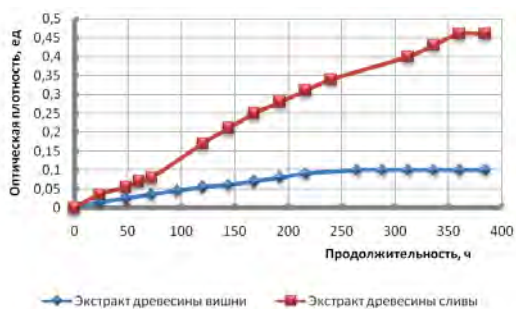


Рис. 2. Зависимость оптической плотности древесных экстрактов от продолжительности экстрагирования

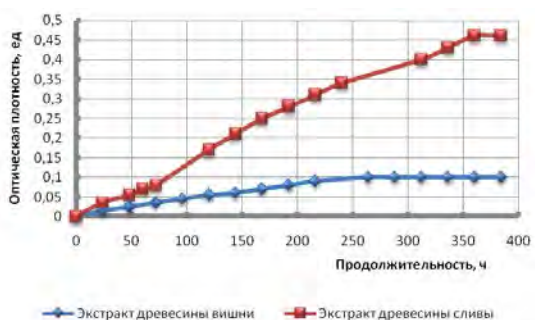


Рис. 3. Зависимость массы экстрактивных веществ древесины от продолжительности экстрагирования



Рис. 4. Зависимость степени извлечения экстрактивных веществ древесины от продолжительности экстрагирования.

Из рис. 2 - 4 следует, что масса экстрактивных веществ, перешедших в раствор из древесины сливы, значительно больше, чем из древесины вишни (разница составляет 69 %).

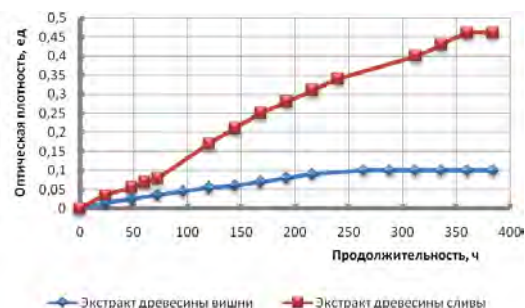


Рис. 5. Зависимость концентрации экстрактивных веществ древесины вишни в жидкой и твердой фазах от продолжительности экстрагирования

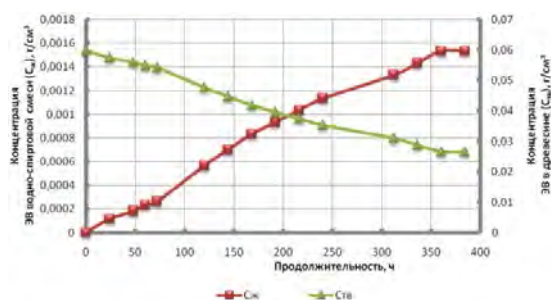


Рис. 6. Зависимость концентрации экстрактивных веществ древесины сливы в жидкой и твердой фазах от продолжительности экстрагирования

Из рис. 5-6 видно, что по истечении 264 ч для экстрактов из древесины вишни и 360 ч – для экстрактов из древесины сливы скорость процесса резко замедлялась, концентрация как в истощенной щепе, так и в жидкой фазе приближалась к постоянному значению.

При исследовании диффузионных характеристик древесины вишни и сливы было установлено, что число Био, характеризующее роль диффузионного сопротивления в жидкой фазе, омывающей твердые частицы, превышает 100, это позволяет пренебречь сопротивлением переноса в экстрагенте.

Поэтому при расчете коэффициента диффузии в твердой фазе допускали, что сопротивление переносу сосредоточено в частях древесины, и скорость диффузии не зависит от скорости вращения образцов в растворе.

При количественной интерпретации исходили из следующих предпосылок.

1. Структурную основу оболочек растительных клеток составляет целлюлоза – полимер с линейными макромолекулами, соединенными в фибриллы, с порами диаметром 1 - 10 нм. Крупные поры обеспечивают проницаемость оболочек для экстрагируемых веществ. Размеры дисков значительно превышают диаметр пор, поэтому можно

рассматривать их как изотропные тела [1].

2. Диаметр дисков превышает их толщину более чем в 4 раза. В связи с этим диск можно рассматривать как неограниченную пластину, в которой устанавливается одномерный диффузионный поток в направлении минимального размера.

3. Экстрактивные вещества представляют собой группу соединений, различающихся диффузионными характеристиками. В таких объектах рассматривают совокупность всех экстрактивных веществ с некоторым обобщенным коэффициентом переноса D_m [2].

4. В растительных тканях, включая древесину, часть целевых веществ находится в замкнутых или труднодоступных для экстрагента областях. Полное извлечение их невозможно, в таком случае эту часть $C_{н.э.}$ можно исключить из кинетических расчетов, рассматривая только суммарное количество экстрагируемых компонентов ($C_{тв}^0 - C_{н.э.}$).

5. Вращение дисков обеспечивает перемешивание жидкости, поэтому под концентрацией веществ в жидкой фазе $\bar{N}_э$ необходимо понимать осредненную по времени концентрацию.

Принимая во внимание отмеченные выше предпосылки и допущения, перенос вещества в дисках можно описать дифференциальным уравнением нестационарной диффузии в неограниченной пластине:

$$\frac{\partial(\tilde{N}_{\text{дд}} - \tilde{N}_{\text{д.ж}})}{\partial \tau} = D_{\text{д}} \cdot \frac{\partial^2(\tilde{N}_{\text{дд}} - \tilde{N}_{\text{д.ж}})}{\partial \delta^2}, \quad (1)$$

которое должно решаться с граничными условиями 1-го рода:

$$\text{при } x = \delta/2, \quad \tau, \quad (C_{\text{тв}} - C_{\text{н.э.}}) = \bar{N}_э;$$

$$\text{при } x = 0, \quad \tau, \quad \frac{\partial(\tilde{N}_{\text{дд}} - \tilde{N}_{\text{д.ж}})}{\partial \delta} = 0$$

Решение уравнения (1) имеет следующий вид:

$$\frac{(\tilde{N}_{\text{дд}} - \tilde{N}_{\text{д.ж}}) - \bar{N}_э}{(\tilde{N}_{\text{дд}}^0 - \tilde{N}_{\text{д.ж}}) - \bar{N}_э} = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cdot e^{-\mu_n^2 \cdot \text{Fo}} \quad (2)$$

где $(C_{\text{тв}}^0 - C_{\text{н.э.}})$ и $(C_{\text{тв}} - C_{\text{н.э.}})$ – начальная и текущая концентрации экстрагируемой части веществ в щепе, г/см³, сухой древесины; $\bar{N}_э$ – средняя к моменту τ концентрация в жидкости, г/см³; $\text{Fo} = (D_m \cdot \tau) / (\delta/2)^2$ – число Фурье; D_m – коэффициент эффективной диффузии в диске, м²/с; τ – время; δ – толщина частиц, м; B_n и μ_n – постоянные из таблицы [3], величины которых варьируются в зависимости от значений числа Био (при $\text{Bi} > 100$ $B_n = 0,8106$ и $\mu_n = 1,5708$). Большая продолжительность опытов обеспечивала высокие значения чисел Фурье. Известно, что при числах Фурье, превышающих 0,1, в сумме ряда (2) можно ограничиться первым слагаемым. В этом случае решение (2) принимает вид

$$\frac{(\tilde{N}_{\text{дд}} - \tilde{N}_{\text{д.ж}}) - \bar{N}_э}{(\tilde{N}_{\text{дд}}^0 - \tilde{N}_{\text{д.ж}}) - \bar{N}_э} = B_1 \cdot e^{-\mu_1^2 \cdot \text{Fo}} \quad (3)$$

Логарифмированием (3) легко приводится к линейной форме:

$$\ln \frac{(\tilde{N}_{\text{дд}} - \tilde{N}_{\text{д.ж}}) - \bar{N}_э}{(\tilde{N}_{\text{дд}}^0 - \tilde{N}_{\text{д.ж}}) - \bar{N}_э} = \ln B_1 - \mu_1^2 \cdot \text{Fo}$$

и после подстановки выражения для числа Фурье $\text{Fo} = \frac{D_{\text{д}} \cdot \tau}{(\delta/2)^2}$ принимает вид (рис. 7):

$$\ln \dot{A} = \ln B_1 - \mu_1^2 \cdot \frac{D_{\text{д}} \cdot \tau}{(\delta/2)^2},$$

где $\dot{A} = \frac{(\tilde{N}_{\text{дд}} - \tilde{N}_{\text{д.ж}}) - \bar{N}_э}{(\tilde{N}_{\text{дд}}^0 - \tilde{N}_{\text{д.ж}}) - \bar{N}_э}$.

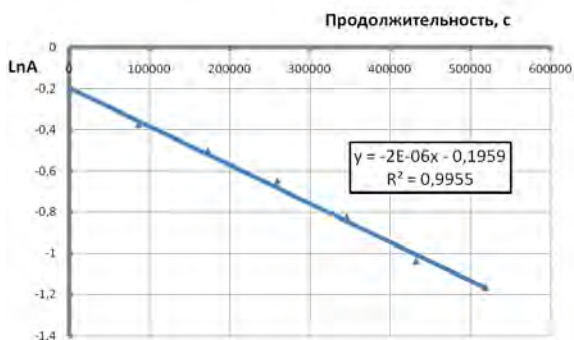


Рис. 7. Зависимость концентрации экстрактивных веществ в вишневом диске от продолжительности процесса

Угловой коэффициент прямой:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{-\mu_1^2 \cdot D \delta}{(\delta/2)^2} = -2,00 \cdot 10^{-6}.$$

Откуда следует, что коэффициент эффективной диффузии в вишневом диске D_m равен $7,32 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ ($\mu_1=1,5708$, $\delta=0,019 \text{ м}$). Установление коэффициента переноса в диске позволило обобщить полученный экспериментальный материал. После обработки совокупности результатов получена формула

$$\frac{\tilde{N}'_{\text{о} \delta} - \tilde{N}'_{\text{е}}}{\tilde{N}'_{\text{о} \delta} - \tilde{N}'_{\text{е}}} = 0,842 \cdot \dot{a}^{-2,51} \cdot \frac{D_{\text{е}} \cdot \tau}{(\delta/2)^2} \quad (4)$$

где $C_{\text{о} \delta}$ и $\tilde{N}'_{\text{о} \delta}$ – среднеобъемные концентрации экстрагируемых веществ в частицах диска в начале и конце процесса.

Регрессионное уравнение (4) адекватно описывает полученные экспериментальные данные, коэффициент корреляции $R = 0,9978$ (рис. 8).

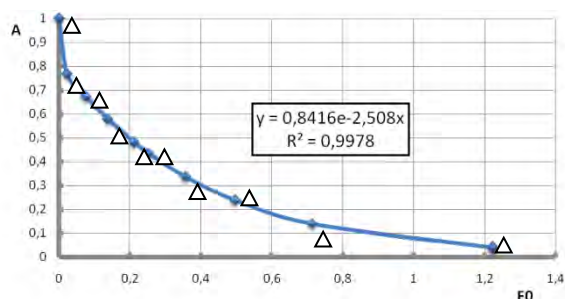


Рис. 8. Зависимость концентрации экстрактивных веществ в вишневом диске от числа Фурье Δ - эксперимент; \blacklozenge - расчет

Аналогично был обработан материал, полученный в опытах со сливовыми дисками (рис. 9).

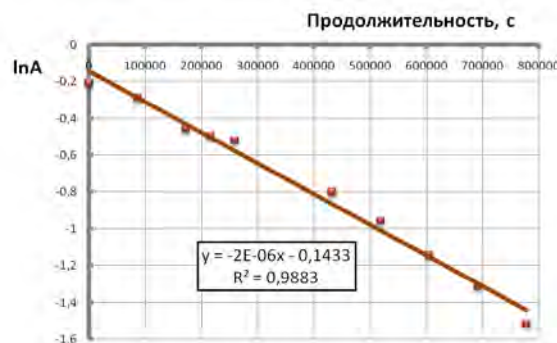


Рис. 9. Зависимость концентрации экстрактивных веществ в сливовом диске от продолжительности процесса

Угловой коэффициент прямой

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{-\mu_1^2 \cdot D \delta}{(\delta/2)^2} = -2,00 \cdot 10^{-6}.$$

Коэффициент эффективной диффузии в сливовом диске D_m равен $7,12 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ ($\mu_1 = 1,5708$ и $\delta = 0,02 \text{ м}$).

Обобщив экспериментальный материал, получили формулу

$$\frac{\tilde{N}'_{\text{о} \delta} - \tilde{N}'_{\text{е}}}{\tilde{N}'_{\text{о} \delta} - \tilde{N}'_{\text{е}}} = 0,852 \cdot \dot{a}^{-2,53} \cdot \frac{D_{\text{е}} \cdot \tau}{(\delta/2)^2}$$

Полученное регрессионное уравнение адекватно описывает экспериментальные данные, коэффициент корреляции $R = 0,9968$ (рис. 10).

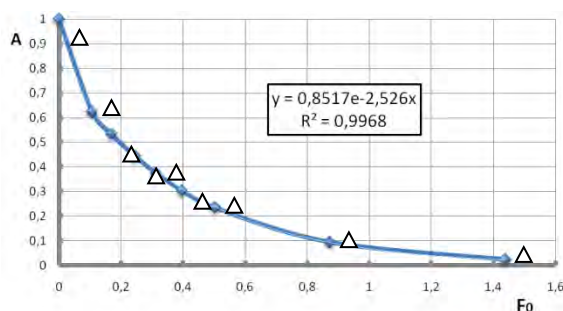


Рис. 10. Зависимость концентрации экстрактивных веществ в сливовом диске от числа Фурье: Δ - эксперимент; \blacklozenge - расчет

Таким образом, получены зависимости, которые могут быть использованы для определения продолжительности процесса экстрагирования.

Определены коэффициенты диффузии в твердой фазе для вишневых $D_m = 7,32 \cdot 10^{-11}$ м²/с и для сливовых дисков $D_m = 8,12 \cdot 10^{-11}$ м²/с, и получены формулы, связывающие концентрацию экстрактивных веществ и число Фурье:

- для вишневого диска

$$\frac{\tilde{N}'_{\text{дв}} - \tilde{N}'_{\text{в}}}{\tilde{N}'_{\text{дв}} - \tilde{N}'_{\text{в}}} = 0,842 \cdot \dot{a}^{-2,51 \cdot \frac{D_{\text{дв}} \cdot \tau}{(\delta/2)^2}}$$

для сливового диска

$$\frac{\tilde{N}'_{\text{дв}} - \tilde{N}'_{\text{в}}}{\tilde{N}'_{\text{дв}} - \tilde{N}'_{\text{в}}} = 0,852 \cdot \dot{a}^{-2,53 \cdot \frac{D_{\text{дв}} \cdot \tau}{(\delta/2)^2}}$$

и позволяющие при необходимости провести расчет продолжительности экстрагирования целевых компонентов из древесины при приготовлении крепких алкогольных напитков.

1. Любов, Б.Я. Диффузионные процессы в неоднородных жидких средах [Текст] / Б.Я. Любов. -М., 1981. - 295 с.

2. Аксельруд, Г.А., Экстрагирование (система твердое тело – жидкость) [Текст] / Г.А. Аксельруд, В.М. Лысянский. -Л.: Химия, 1974. - 254 с.

3. Ингерсолл, Л.Р. Теплопроводность, ее применение в технике и геологии [Текст] / Л.Р. Ингерсолл, -М., 1959. - 259 с.

4. Корниенко, Т.С. Изучение кинетики извлечения экстрактивных веществ из щепы дуба [Текст] / Т.С. Корниенко, И.В. Новикова, С.В. Востриков // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2003. – № 9. – С. 58 – 60.

5. Панфилов, В.А. Фундаментальная наука и пищевые технологии будущего / В.А. Панфилов // Вестник ВГТА. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. – 2011. № 1. С. 4 – 7.