

А.Г. ЕГОРОВ, А.А. САЛАМАТИН

ОПТИМИЗАЦИОННЫЕ ЗАДАЧИ В ТЕОРИИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ МАСЛА

Аннотация. В рамках модели сужающегося ядра рассматриваются оптимизационные задачи, возникающие при изучении процесса сверхкритической флюидной экстракции масла из полидисперсного слоя частиц молотого растительного сырья. Определен оптимальный способ упаковки частиц в аппарат, решена задача минимизации времени полной выработки масла.

Ключевые слова: сверхкритическая флюидная экстракция, модель сужающегося ядра, полидисперсность, оптимизация, теорема сравнения.

УДК: 517.977:66.011

Введение. Сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) масла из растительного сырья становится в последнее время одним из основных технологических процессов в пищевой, биотопливной и фармацевтической индустрии. Технология заключается в прокачке сверхкритического флюида (СФ — обычно углекислый газ или вода) через аппарат-реактор, содержащий засыпку измельченных семян маслосодержащих культур. Привлекательность для практики процесса СФЭ определяют умеренная температура проведения процесса, отсутствие вредных остатков растворителя (наличие которых характерно для традиционных методов) и легкий способ отделения растворителя от экстракта [1]. Для математического моделирования СФЭ предложены различные модели [2]. Наиболее физически обоснованной представляется так называемая модель сужающегося ядра (SC — “Shrinking Core”) [3]–[7]. При ее реализации используют [4], [5] численный подход. В то же время наши работы [5]–[7] указывают на возможность применения аналитических методов при анализе соответствующих процессов. В данной работе результаты [5]–[7] обобщаются в нескольких направлениях. Во-первых, дано полное аналитическое решение задачи СФЭ для равномерной по высоте аппарата полидисперсной засыпки молотого растительного сырья (п. 2). Далее, определено оптимальное по высоте аппарата распределение молотых частиц по размерам (п. 3). В п. 4 решены задачи минимизации времени полной выработки масла из реактора. В заключение (п. 5) основные математические результаты работы обсуждаются применительно к возможностям совершенствования СФЭ-технологии.

1. Математическая модель процесса экстракции. Обозначим через t время, z — пространственную координату, отсчитываемую вдоль оси реактора; $z = 0$ и $z = 1$ отвечают входу и выходу из реактора. Обозначим через $f(a)$ и $F(a)$ плотность и функцию объемного распределения частиц засыпки по размерам. По определению $dF(a) = f(a)da$ есть объемная доля частиц с размерами из интервала $[a, a + da]$. Эти функции определяются

Поступила 21.08.2013

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 15-01-04201 а.

условиями и временем помола растительного сырья. Математическая модель исследуемого процесса формулируется в терминах функций $c(t, z)$ и $s(t, z, a)$. Первая из них представляет концентрацию масла в поровом пространстве засыпки, вторая — долю масла, извлеченного из частицы размера a к моменту времени t ; $0 \leq s, c \leq 1$.

В безразмерной форме уравнения, определяющие c и s , запишутся в виде [7], [8]

$$\frac{\partial c}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial t} \int_0^\infty s f(a) da, \quad \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{d(s)}{a^2} (1 - c). \quad (1)$$

Первое из них выражает баланс массы масла в поровом пространстве. Второе уравнение описывает диффузионный перенос масла из частицы в поровое пространство. Движущей силой переноса является разность между принятой за единицу концентрацией насыщенного маслом раствора и текущей концентрацией c в поровом пространстве. Интегральный диффузионный коэффициент $d(s)$ определяется формой частиц засыпки. Для представляющего основной интерес случая частиц сферической формы

$$d(s) = \frac{1}{2} \cdot \frac{(1-s)^{1/3}}{1-(1-s)^{1/3}}.$$

Для пластинчатых (1D) и цилиндрических (2D) частиц коэффициент $d(s)$ определяется формулами

$$d_{1D}(s) = \frac{1}{2s}, \quad d_{2D}(s) = \frac{-1}{\ln(1-s)}.$$

Уравнения (1) дополняются следующими начальным и граничным условиями:

$$s(0, z, a) = 0, \quad c(t, 0) = 0. \quad (2)$$

Основной практический интерес представляет нахождение так называемой кривой выхода масла (КВМ) $Y(t)$ — доли запасов масла, извлеченных из реактора к моменту времени t . Наряду с КВМ удобно рассматривать также долю извлеченного к моменту времени t масла из части зернистого слоя $[0, z]$

$$y(t, z) = \int_0^t c(t, z) dt.$$

Очевидно, $Y(t) = y(t, 1)$.

Получим из (1), (2) задачу для нахождения $y(t, z)$. Для этого проинтегрируем по времени уравнения (1) с учетом начального условия (2)

$$\frac{\partial y}{\partial z} = \int_0^\infty s \cdot f(a) da, \quad (3)$$

$$t - y = a^2 \varphi(s). \quad (4)$$

Функция $\varphi(s)$ определена на интервале $0 < s < 1$ и задается интегралом

$$\varphi(s) = \int_0^s \frac{ds}{d(s)}.$$

Она монотонно возрастает от нуля при $s = 0$ до единицы при $s = 1$. Выполнения условия $\varphi(1) = 1$ всегда можно добиться соответствующей нормировкой размера a частиц.

Обозначим через S обратную к φ функцию, продолжив S единицей в область $\varphi > 1$. Обращая (4) и подставляя результат в (3), придем к обыкновенному дифференциальному уравнению для $y(t, z)$

$$\frac{\partial y}{\partial z} = \int_0^\infty S\left(\frac{t-y}{a^2}\right) f(a) da. \quad (5)$$

Время t в этом уравнении играет роль параметра. Граничное условие для y

$$y(t, 0) = 0 \quad (6)$$

прямо следует из граничного условия (2).

2. Решение задачи. Для решения задачи (5)–(6) введем вспомогательную функцию

$$k(\tau) = \int_0^\infty S\left(\frac{\tau}{a^2}\right) f(a) da.$$

Она монотонно возрастает от нуля при $\tau = 0$ до единицы при $\tau = \infty$. При этом функция $k^{-1}(\tau)$ имеет интегрируемую особенность в нуле. Перепишем (5) в виде обыкновенного дифференциального уравнения с разделяющимися переменными

$$\frac{\partial y}{\partial z} = k(t - y). \quad (7)$$

Решение этого уравнения с граничным условием (6) состоит из двух ветвей. При $z > z_-(t)$ имеем $y = t$. При $z < z_-(t)$ выполняется строгое неравенство $y < t$. Интегрируя в этом случае (7) с учетом (6), найдем

$$z < z_-(t) : z = \int_{t-y}^t \frac{d\tau}{k(\tau)}.$$

Граница $z_-(t)$ раздела двух режимов определяется условием непрерывности решения

$$z_-(t) = \int_0^t \frac{d\tau}{k(\tau)}.$$

Так как размер частиц засыпки ограничен сверху ($a \leq a_{\max}$), то в параметрической плоскости (t, z) имеется еще одна граница $z = z_+(t)$. Она определяет область $z < z_+(t)$ полной выработки масла из частиц

$$z < z_+(t) : y = z,$$

причем

$$z_+ = \int_{t-z_+}^t \frac{d\tau}{k(\tau)}.$$

Это равенство справедливо тогда и только тогда, когда $k(t - z_+) = 1$. По определению k это будет выполнено при условии $t - z_+ = a_{\max}^2$, т. е.

$$z_+ = t - a_{\max}^2.$$

Введем наряду с z_- , z_+ времена t_- , t_+ окончания линейного этапа и полной выработки масла из реактора. Они определяются соотношениями

$$z_-(t_-) = 1, \quad z_+(t_+) = 1 \Leftrightarrow \int_0^{t_-} \frac{d\tau}{k(\tau)} = 1, \quad t_+ = 1 + a_{\max}^2.$$

Полученное выше решение задачи в квадратурах может быть в частных случаях представлено в аналитической форме. В качестве примера приведем решение задачи об экстракции масла из монодисперсного слоя пластинчатых частиц размера a_0 . В этом случае $\varphi(s) = s^2$, $k(\tau) = \min(1, \tau^{1/2} a_0^{-1})$, а плотность распределения задается дельта-функцией Дирака $f(a) = \delta(a - a_0)$. Инвариантность задачи (5), (6) относительно растяжений позволяет выразить $y(t, z, a_0^2)$ через $Y(t; a_0^2)$ как $y(t, z, a_0^2) = zY(tz^{-1}, a_0^2 z^{-1})$. Поэтому ограничимся представлением расчетных формул для кривой выхода масла $Y(t, a_0^2)$.

Вычисление времени окончания линейного этапа экстракции дает

$$t_- = \begin{cases} 1 - a_0^2, & a_0^2 < 0.5; \\ 0.25a_0^{-2}, & a_0^2 > 0.5. \end{cases}$$

Кривые $t = t_-(a_0)$, $t = t_+(a_0) = 1 + a_0^2$ совместно с кривой $t = t_0(a_0) = a_0^2$ разбивают плоскость (t, a_0) на четыре подобласти (сплошные линии на рис. 1). В области А протекает линейный этап экстракции; здесь $Y = t$. В области В экстракция завершена; $Y = 1$. В областях С, D нелинейной экстракции КВМ описывается формулами

$$(t, a_0) \in C : Y(t) = \frac{\sqrt{t}}{a_0} - \frac{1}{4a_0^2}; \quad (t, a_0) \in D : Y(t) = t - \left(\frac{t-1+a_0^2}{2a_0} \right)^2.$$

Можно проверить, что $Y(t)$ и ее первая производная непрерывно сопрягаются на границах подобластей.

Типичные кривые $y(t)$ при различных z (числа над кривыми) представлены на рис. 2. Верхняя кривая ($z = 1$) — КВМ. Расчеты отвечают $a_0 = 1$. Точки на пунктирной линии $y = t$ показывают продолжительность начального линейного этапа экстракции, точки на пунктирной линии $y = t - a_0^2$ — время завершения экстракции в данном сечении z аппарата.

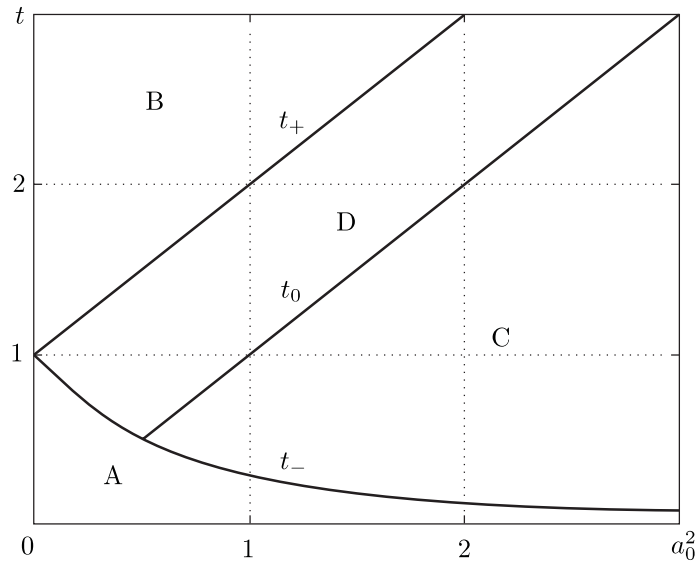


Рис. 1. Карта режимов для монодисперсной засыпки пластинчатых частиц

3. Оптимальная упаковка частиц в реакторе. Представленные выше результаты получены для стандартного на практике случая равномерной упаковки частиц, когда частицы молотого сырья размещаются в реакторе “как есть”, без их предварительной сортировки по размерам. В результате в каждом сечении z реактора плотность распределения частиц по размерам описывается одной и той же функцией $f(a)$. Предварительная сортировка частиц, например, с помощью сит или циклонов позволяет в принципе добиться того, чтобы

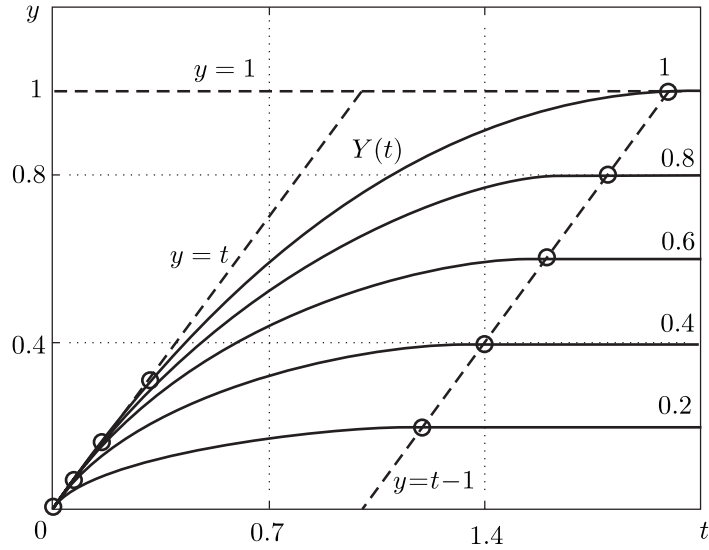


Рис. 2. Зависимость накопленной добычи масла y от времени t из слоя $[0, z]$ реактора при различных z для монодисперсной засыпки пластинчатых частиц при $a_0 = 1$

плотность распределения частиц изменялась вдоль оси аппарата. Будем обозначать такую плотность через $\chi(z, a)$, подчинив ее условию

$$f(a) = \int_0^1 \chi(z, a) dz \quad (8)$$

— сохранения массы частиц заданного размера. При равномерной упаковке $\chi(z, a) = f(a)$. Для того чтобы модель экстракции описывала общую ситуацию, необходимо заменить в уравнении (5) $f(a)$ на $\chi(z, a)$, поэтому

$$\frac{\partial y}{\partial z} = \int_0^\infty S\left(\frac{t-y}{a^2}\right) \chi(z, a) da, \quad (9)$$

сохранив для y прежнее граничное условие (6). Помимо указанных ранее свойств S потребуем, чтобы функция

$$\phi(x) = \frac{x}{S(x)} \frac{dS(x)}{dx}$$

не возрастала на интервале $0 < x < 1$. Можно проверить, что для сферических и цилиндрических частиц $\phi(x)$ монотонно убывает, а для пластинчатых частиц остается постоянной внутри указанного интервала.

Поставим задачу максимизации выхода масла из реактора на множестве упаковок, удовлетворяющих условию (8). Специальный способ упаковки частиц в аппарат, при котором в каждом сечении z присутствуют частицы одного размера, и размер этих частиц убывает с ростом z от входного к выходному сечению реактора, будем называть локально монодисперсной стратифицированной (ЛМС) упаковкой. Формально плотность распределения ЛМС-упаковки задается в виде

$$\chi(z, a) = \delta(a - a_s(z)),$$

где через δ обозначена дельта-функция Дирака, а $a_s(z)$ определяется неявным выражением

$$z = 1 - F(a_s), \quad 0 < F(a_s) < 1. \quad (10)$$

Теорема 1. *При любом t ЛМС-упаковка максимизирует выход масла $Y(t)$ из реактора.*

Доказательство. Будем считать функцию $\phi(x)$ монотонно убывающей и рассматривать дискретные плотности распределения, полагая, что размер фракций принимает значения $a_1 < a_2 < \dots < a_n$ с вероятностями $p_1(z), p_2(z), \dots, p_n(z)$, являющимися достаточно гладкими функциями z . Доказательство общего случая проводится предельным переходом с учетом того, что любую невозрастающую функцию $\phi(x)$ можно сколь угодно точно аппроксимировать последовательностью монотонно убывающих функций, а непрерывное распределение — последовательностью дискретных распределений.

Для дискретной плотности распределения уравнение (8) сводится к дифференциальному уравнению (ДУ)

$$\frac{\partial y}{\partial z} = \sum_{k=1}^n S \left(\frac{t-y}{a_k^2} \right) p_k(z), \quad (11)$$

Доказательство теоремы опирается на то, что в каждый момент времени локальное перераспределение частиц с опусканием крупной фракции вниз по потоку приводит к росту Y . Соответствующие утверждения сформулированы в следующих двух леммах. \square

Лемма 1 (о локальной стратификации). *Пусть при каждом фиксированном $t > 0$ имеются исходная упаковка и новая упаковка, удовлетворяющая критерию (8), совпадающая с исходной вне достаточно малой окрестности точки z_0 ($0 \leq z_0 < 1$) и определяемая в этой окрестности выражением*

$$\begin{aligned} \chi(z, a) &= \delta(a - a_{n-k+1}), \quad z_{k-1} < z < z_k, \quad k = 1, 2, \dots, n, \\ z_k &= z_{k-1} + h\bar{p}_{n-k+1}, \quad \bar{p}_k = h^{-1} \int_{z_0}^{z_0+h} p_k(z) dz. \end{aligned} \quad (12)$$

Тогда переход к новой упаковке не уменьшит $Y(t)$.

Лемма 2 (о перестановке слоев). *Пусть в достаточно малой h -окрестности точки z_0 исходная упаковка задается соотношениями*

$$\chi(z, a) = \begin{cases} \delta(a - a_1), & z_0 < z < z_0 + \xi h; \\ \delta(a - a_2), & z_0 + \xi h < z < z_0 + h, \end{cases}$$

с $0 < \xi < 1$, $a_1 < a_2$. Переход к новой упаковке

$$\chi(z, a) = \begin{cases} \delta(a - a_2), & z_0 < z < z_0 + (1 - \xi) h; \\ \delta(a - a_1), & z_0 + (1 - \xi) h < z < z_0 + h, \end{cases}$$

не уменьшит $Y(t)$.

При доказательстве теоремы в любой фиксированный момент времени согласно первой лемме можно перейти от исходной к локально монодисперсной упаковке, а согласно второй — упорядочить ее в ЛМС-упаковку. В результате обоих переходов КВМ не уменьшается.

Обе леммы доказываются одинаково. Представим доказательство первой из них.

Доказательство леммы 1. Сохранив обозначение y искомой функции для исходной упаковки, будем обозначать ее для модифицированной упаковки (12) как \tilde{y} . Нижними индексами “in” и “out” будем помечать значения искомой функции на входе ($z = z_0$) и выходе ($z = z_0 + h$) из рассматриваемого слоя. В силу того, что упаковка при $z < z_0$ остается

неизменной, $y_{\text{in}} = \tilde{y}_{\text{in}}$. Для доказательства леммы достаточно доказать $y_{\text{out}} \leq \tilde{y}_{\text{out}}$. Действительно, для обеих упаковок ДУ вида (11) при $z > z_0 + h$ остается неизменным. Поэтому по теореме сравнения [9] для ДУ при всех $z > z_0 + h$, а значит, и при $z = 1$, условие $y(z) \leq \tilde{y}(z)$ выполняется, если $y_{\text{out}} \leq \tilde{y}_{\text{out}}$.

Подсчитаем с точностью $O(h^3)$ величину y_{out} . Дискретизируем (11)

$$y_{\text{out}} - y_{\text{in}} = h \sum_{k=1}^n S \left(\frac{t - \bar{y}}{a_k^2} \right) \bar{p}_k + O(h^3), \quad \bar{y} = \frac{y_{\text{out}} + y_{\text{in}}}{2}. \quad (13)$$

Учитывая

$$S \left(\frac{t - \bar{y}}{a_k^2} \right) = S_k - S'_k \frac{y_{\text{out}} - y_{\text{in}}}{2a_k^2} + O(h^2), \quad S_k = \left(\frac{t - y_{\text{in}}}{a_k^2} \right), \quad S'_k = \left(\frac{t - y_{\text{in}}}{a_k^2} \right),$$

и заменяя здесь $y_{\text{out}} - y_{\text{in}}$ на правую часть (13), получим

$$y_{\text{out}} - y_{\text{in}} = h \sum_{k=1}^n S_k \bar{p}_k - \frac{h^2}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{S_i S'_k}{a_k^2} \bar{p}_i \bar{p}_k + O(h^3). \quad (14)$$

Вычислим теперь с той же точностью величину \tilde{y}_{out} . Обозначая $\tilde{y}_k = \tilde{y}(z_k)$ и проводя аналогичные представленные выше вычисления на интервалах $(z_0, z_1), (z_1, z_2), \dots$, последовательно получим

$$\begin{aligned} \tilde{y}_1 - y_{\text{in}} &= h S_n \bar{p}_n - \frac{h^2}{2} \frac{S_n S'_n}{a_n^2} \bar{p}_n \bar{p}_n + O(h^3), \\ \tilde{y}_2 - y_{\text{in}} &= h \sum_{k=n-1}^n S_k \bar{p}_k \left(1 - \frac{h S'_k}{2 a_k^2} \bar{p}_k \right) - h^2 \frac{S_n S'_{n-1}}{a_{n-1}^2} \bar{p}_n \bar{p}_{n-1} + O(h^3), \dots, \\ \tilde{y}_{\text{out}} - y_{\text{in}} &= h \sum_{k=1}^n S_k \bar{p}_k \left(1 - \frac{h S'_k}{2 a_k^2} \bar{p}_k \right) - h^2 \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{i=k+1}^n \frac{S_i S'_k}{a_k^2} \bar{p}_i \bar{p}_k + O(h^3). \end{aligned} \quad (15)$$

Из (14), (15) найдем

$$\tilde{y}_{\text{out}} - y_{\text{out}} = \frac{h^2}{2(t - y_{\text{in}})} \sum_{k=2}^n \sum_{i=1}^{k-1} S_i S_k (\phi(x_k) - \phi(x_i)) \bar{p}_i \bar{p}_k + O(h^3), \quad (16)$$

$$\phi(x) = \frac{x S'(x)}{S(x)}, \quad x_k = \frac{t - y_{\text{in}}}{a_k^2}.$$

В общей ситуации, когда хотя бы одно из x_k лежит в интервале $(0, 1)$, положительность $\tilde{y}_{\text{out}} - y_{\text{out}}$ следует из монотонности функции $\phi(x)$. Два особых случая проверяются непосредственно. В первом из них, когда $y_{\text{in}} = t$, из исходных уравнений сразу следует $\tilde{y}(z) = y(z) = t$ при всех $z \geq z_0$.

Рассмотрим второй особый случай, когда $x_1 > x_2 > \dots > x_n \geq 1$. Функции $y(z)$ и $\tilde{y}(z)$ в интервале $z_0 < z < z_0 + h$ отличаются от y_{in} на величину порядка $O(h)$. Поэтому при достаточно малых h при всех z

$$S \left(\frac{t - y}{a_k^2} \right) = S \left(\frac{t - \tilde{y}}{a_k^2} \right) = 1, \quad k < n. \quad (17)$$

Для простоты записи положим $a_n = 1$, $z_0 = 0$. Введем функцию $w = y - z$, и перейдем в задаче для исходной упаковки к новой пространственной переменной $\bar{z} = \bar{p}_n z$. Опуская далее черту при \bar{z} и учитывая (17) для w получим ДУ

$$0 < z < h_1 : \frac{\partial w}{\partial z} = g(w, z) = S(t - w - \bar{p}_n^{-1} z) - 1. \quad (18)$$

Функция $\tilde{w} = \tilde{y} - z$ на интервале $(0, h_1)$ удовлетворяет уравнению

$$0 < z < h_1 : \frac{\partial \tilde{w}}{\partial z} = \tilde{g}(\tilde{w}, z) = S(t - \tilde{w} - z) - 1 \quad (19)$$

и остается вследствие (17) постоянной, равной $\tilde{w}(h_1)$ на интервале (h_1, h) . Функции w и \tilde{w} определены уравнениями (18), (19) на одном и том же интервале, имеют одинаковые значения y_{in} в нуле, и $\tilde{g}(w, z) \geq g(w, z)$. По теореме сравнения [9] для обыкновенных ДУ $\tilde{w}(h_1) \geq w(h_1)$. Как следствие $y_{\text{out}} = w(h_1) + h$ не превосходит $\tilde{y}_{\text{out}} = \tilde{w}(h_1) + h$. \square

Теорема 1 показывает, что ЛМС-упаковка частиц в реакторе является наилучшей из всех возможных. Для полноты изложения повторением доказательства теоремы 1 можно показать, что обратно стратифицированная, локально монодисперсная упаковка (ОЛМС), при которой размер частиц монотонно возрастает с ростом z , является наихудшей из всех возможных.

4. Минимизация времени полной выработки масла из реактора. Одним из основных показателей технологической эффективности является время t_+ полной выработки масла из реактора. Чем оно меньше, тем эффективнее процесс экстракции. Ясно, что среди всех возможных упаковок ЛМС-упаковка является оптимальной по отношению к t_+ . Поэтому в дальнейшем ограничимся лишь ее рассмотрением.

Величину t_+ можно определить двумя способами. С одной стороны, это время достижения функцией $Y(t) = y(t, 1)$ единичного значения. В силу того, что $y \leq t$, имеем $t_+ \geq 1$. С другой стороны, t_+ можно определить как максимум функции $\tau(z)$ – времени выработки слоя на высоте z . Из уравнения (4), остающегося справедливым для любых упаковок, получим

$$\tau(z) = y(\tau, z) + a_M^2(z),$$

где $a_M(z)$ – максимальный размер частиц в слое на высоте z . Следовательно,

$$t_+ = \max_{0 \leq z \leq 1} (y(\tau, z) + a_M^2(z)). \quad (20)$$

С учетом того, что $0 \leq y \leq 1$, из (20) получаем $a_{\text{max}}^2 \leq t_+ \leq 1 + a_{\text{max}}^2$, и окончательно

$$\max \{1; a_{\text{max}}^2\} \leq t_+ \leq 1 + a_{\text{max}}^2. \quad (21)$$

Универсальные неравенства (21) указывают границы изменения времени полной экстракции для любых функций $F(a)$ распределения частиц по размерам и любых упаковок. Как следует из (21) и результатов п. 3, равномерная упаковка при любой $F(a)$ оказывается в отношении времени полной экстракции наихудшей из возможных. Это относится и к ОЛМС-упаковке. В случае ЛМС-упаковки в зависимости от вида функции $F(a)$ время t_+ может принимать любое значение в интервале (21). Чтобы убедиться в этом, подсчитаем время полной экстракции ЛМС-упаковки при произвольной функции $F(a)$.

Теорема 2. При любой функции распределения $F(a)$ полное время экстракции ЛМС-упаковки определяется формулой

$$t_+ = \max_{a \leq a_{\text{max}}} (1 - F(a) + a^2).$$

Доказательство. Учтем, что во всех случаях $y(t, z) \leq z$ и для ЛМС-упаковки $a_M(z) = a_s(z)$. Переходя в (20) от переменной z к a согласно (10), найдем

$$t_+ \leq \max_z (z + a_s^2(z)) = \max_a (1 - F(a) + a^2). \quad (22)$$

С другой стороны, $y(t_+, z) \equiv z$. Записывая определяющее y уравнение в момент времени $t = t_+$, получим

$$1 = S \left(\frac{t_+ - z}{a_s^2(z)} \right).$$

Это равенство может выполняться, если только аргумент функции S не меньше единицы при любых z . Отсюда имеем

$$t_+ \geq \max_z (z + a_s^2(z)) = \max_a (1 - F(a) + a^2). \quad (23)$$

Неравенства (22), (23) доказывают теорему 2. \square

Из теоремы 2 следует, что единственное распределение $F(a) = H(a - a_{\max})$, доставляющее ЛМС-упаковке верхнюю границу (21) времени выработки, соответствует монодисперсной среде с размером частиц a_{\max} . Интересующая нас нижняя граница достигается на достаточно широком классе распределений. Он описывается неравенством $F(a; a_{\max}) \geq F_*(a, a_{\max})$. При $a_{\max} > 1$ предельная функция распределения определяется формулой

$$a_{\max} > 1 : F_*(a; a_{\max}) = \max(0, 1 - a_{\max}^2 + a^2).$$

При $a_{\max} \leq 1$ предельная функция распределения перестает зависеть от a_{\max} и задается формулой

$$a_{\max} \leq 1 : F_*(a) = \min(1, a^2).$$

Как отмечалось выше, функция распределения частиц по размерам определяется условиями и временем помола семян. По определению помол 1 грубее (тоньше) помола 2, если для соответствующих функций распределения выполняется неравенство $F_1(a) \leq F_2(a)$ ($F_1(a) \geq F_2(a)$), становящееся строгим хотя бы при одном a . В этих терминах теорему 2 можно переформулировать в виде следующих двух утверждений.

Следствие 1. При $a_{\max} > 1$ минимальное значение времени полной выработки ЛМС-упаковки равно $t_+ = a_{\max}^2$. Оно достигается, если помол не грубее, чем $F_*(a; a_{\max})$.

Следствие 2. Глобальный минимум времени полной выработки ЛМС-упаковки равен $t_+ = 1$. Он достигается, если помол не грубее, чем $F_*(a)$.

Интересно отметить, что при $F(a) = F_*(a; a_{\max})$ все частицы в аппарате вырабатываются одновременно в момент времени t_+ .

Ответим на вопрос о том, какой выигрыш во времени экстракции может принести использование ЛМС-упаковки по сравнению со стандартной, равномерной упаковкой. Обозначим через η отношение времен полной экстракции для равномерной и ЛМС-упаковки.

Следствие 3. Выигрыш η во времени полной экстракции масла из аппарата с ЛМС-упаковкой частиц по сравнению с равномерной упаковкой не превышает двух. Для достижения верхней границы $\eta = 2$ необходимо и достаточно, чтобы $a_{\max} = 1$ и помол был не грубее $F_*(a)$.

Подчеркнем, что минимально возможное время экстракции $t_+ = 1$ и максимальный выигрыш $\eta = 2$ от использования ЛМС-упаковки достигается в том случае, когда концентрация масла в СФ на выходе из аппарата равна предельному (равному единице) значению за все время экстракции.

5. Обсуждение результатов. Представленные результаты могут быть полезны для совершенствования СФЭ-технологий. Они показывают, что максимальный размер a_{\max} частиц в засыпке является основным параметром, определяющим время t_+ завершения процесса экстракции. При больших a_{\max} это время практически не зависит от плотности распределения частиц по размерам и их упаковки в реакторе и имеет порядок a_{\max}^2 .

Возможность существенного (двукратного) снижения t_+ появляется лишь при достаточно тонком помоле растительного сырья, когда $a_{\max} \leq 1$. Для того чтобы минимизировать в этом случае время t_+ , необходимо, во-первых, использовать ЛМС-упаковку частиц в реакторе, а во-вторых, производить помол сырья не грубее того, который определяется функцией распределения $F_*(a)$. Дополнительные затраты на помол, более тонкий, чем $F_*(a)$, в частности, уменьшение a_{\max} ниже единицы, не имеют смысла. Это не уменьшит времени t_+ завершения процесса экстракции.

Реализация ЛМС-упаковки с управляемой функцией распределения частиц по размерам предполагает предварительное фракционирование молотого сырья, например, с помощью сит либо циклонов. Это, разумеется, требует дополнительных затрат. Вопрос о компенсации этих затрат выигрышем во времени экстракции остается открытым.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Водяник А.Р., Шадрин А.Ю., Синев М.Ю. *Сверхкритическая флюидная экстракция природного сырья: мировой опыт и ситуация в России*, Сверхкрит. флюиды: теория и практика **3** (2), 58–69 (2008).
- [2] Oliveira Eduardo L.G., Silvestre Armando J.D., Silva Carlos M. *Review of kinetic models for supercritical fluid extraction*, Chemical Engineering Research and Design **89** (7), 1104–1117 (2011).
- [3] Goto M., Roy B.C., Hirose T. *Shrinking-core leaching model for supercritical fluid extraction*, J. Supercritical Fluids **9** (2), 128–133 (1996).
- [4] Couto R.M., Fernandes J., da Silva M.D.R. Gomes, Simoes P.C. *Supercritical fluid extraction of lipids from spent coffee grounds*, J. Supercritical Fluids **51** (2), 159–166 (2009).
- [5] Егоров А.Г., Мазо А.Б., Максудов Р.Н., Трemasов Е.Н., Аляев В.А. *Численное моделирование массопереноса при сверхкритической флюидной экстракции*, Вестн. Казанск. технолог. ун-та, №9, 183–185 (2010).
- [6] Максудов Р.Н., Егоров А.Г., Мазо А.Б., Аляев В.А., Абдуллин И.Ш. *Математическая модель экстрагирования семян масличных культур сверхкритическим диоксидом углерода*, Сверхкрит. флюиды: теория и практика **3** (2), 20–32 (2008).
- [7] Егоров А.Г., Мазо А.Б., Максудов Р.Н. *Экстракция полидисперсного зернистого слоя молотых семян масличных культур сверхкритическим диоксидом углерода*, Теорет. основы хим. технологии **44** (5), 498–506 (2010).
- [8] Егоров А.Г., Саламатин А.А., Максудов Р.Н. *Прямые и обратные задачи сверхкритической экстракции из полидисперсного зернистого слоя растительного материала*, Теорет. основы хим. технологии **48** (1), 43–51 (2014).
- [9] Тихонов А.Н., Васильева А.Б., Свешников А.Г. *Дифференциальные уравнения: Учебник для вузов*. 5-е изд. (Физматлит, М., 2005).

А.Г. Егоров

профессор, заведующий кафедрой аэрогидромеханики,
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия,
e-mail: andrey.egorov@kpfu.ru

А.А. Саламатин

ассистент, кафедра аэрогидромеханики,
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия,
e-mail: arthouse131@rambler.ru

A.G. Egorov and A.A. Salamatin

Optimization problems of supercritical fluid extraction of oil from polydisperse packed bed of milled seeds

Abstract. In terms of shrinking core model we discuss optimization problems, which occur in supercritical fluid extraction of oil from polydisperse packed bed of ground plant material. The optimal way of packing the particles into the extraction vessel is found and a problem of minimization of extraction time is solved.

Keywords: supercritical fluid extraction, shrinking core model, polydisperse, optimization, comparison theorem.

A.G. Egorov

*Professor, Head of the Chair of Aerohydromechanics,
Kazan (Volga Region) Federal University,
18 Kremlyovskaya str., Kazan, 420008 Russia,*

e-mail: andrey.egorov@kpfu.ru

A.A. Salamatin

*Assistant, Chair of Aerohydromechanics,
Kazan (Volga Region) Federal University,
18 Kremlyovskaya str., Kazan, 420008 Russia,*

e-mail: arthouse131@rambler.ru