

УДК 66.011

## ОБРАТНАЯ ЗАДАЧА В ТЕОРИИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

*А.А. Саламатин, А.Г. Егоров*

### Аннотация

На основе модели сужающегося ядра для массопереноса внутри полидисперсных частиц плоской и сферической формы, образующих зернистый слой, через который фильтруется растворитель, рассматривается обратная задача восстановления фракционного состава молотого сырья на основе экспериментальной кривой выхода масла при сверхкритической флюидной экстракции. Для плоских частиц задача решена аналитически. Как показали вычислительные эксперименты, полученное решение является хорошим предоступавителем для итерационного процесса решения обратной задачи для сферических частиц.

**Ключевые слова:** сверхкритическая флюидная экстракция, полидисперсный зернистый слой, обратная задача, кривая выхода масла, итерационный процесс.

### 1. Введение

Сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) веществ из растительного сырья — новый метод извлечения целевых соединений (например, триацилглицерины, сквален и др.) из частиц молотого растительного сырья. Основной особенностью исследуемого экстракционного процесса является использование растворителя, находящегося в сверхкритическом состоянии [1], который фильтруется через зернистый слой с заданным постоянным расходом, пропитывает сырье, проникает в растительные клетки и растворяет в себе запасенное в них масло, которое диффундирует по межклеточным каналам и клеточным стенкам к поверхности молотых частиц, формирующих слой. Затем фильтрующийся поток выносит растворенное масло из аппарата [2].

В наших предыдущих работах [2–5], посвященных экстракции из масличных культур, было показано, что математическую модель СФЭ на уровне аппарата (внешняя подмодель) можно записать в квазитационарном конвективном приближении [2, 3], а процессы массопереноса в отдельной частице (внутренняя подмодель) часто рассматриваются в приближении сужающегося ядра [2–6]. Одним из основных параметров, определяющих темпы экстракции, является объемное распределение частиц засыпки, образовавшихся в результате измельчения сырья, по их характерному размеру [3–5].

Для оценки фракционного состава зернистого слоя часто используется ситовый анализ [7, 8]. Однако в недавних работах продемонстрировано, что соответствующие результаты даже качественно не отражают истинное распределение частиц [5]. В связи с этим актуальным становится вопрос о разработке альтернативного метода восстановления фракционного состава зернистого слоя, описываемого функцией объемного распределения частиц по размерам. В данной работе предлагается определять фракционный состав по экспериментальной кривой выхода масла, решая обратную задачу в рамках модели сужающегося ядра, сформулированной во втором разделе. В третьем разделе проводится анализ обратной задачи для частиц пластинчатой и сферической формы.

## 2. Формулировка модели процесса

В случае масляных культур при типичных условиях экстракции можно рассматривать квазистационарное конвективное приближение для описания массопереноса в поровом пространстве аппарата [2, 3], а профиль скорости фильтрации предположительно соответствует идеальному вытеснению [4]. Зернистый слой, через который прокачивается растворитель, состоит из полидисперсных частиц, массоперенос в которых часто моделируют в рамках модели сужающегося ядра (SC — shrinking core), приведенной далее в безразмерных величинах (масштабы см., например, в [4]).

Пусть  $t$  — безразмерное время,  $z$  — пространственная координата, изменяющаяся вдоль оси аппарата цилиндрической формы от 0 до 1, от входного сечения аппарата к выходному. Через  $F(a)$  обозначим объемное распределение частиц по их характерному размеру  $a$  (равному радиусу для сферических частиц и полутолщине для плоских частиц) с плотностью распределения  $f$ . По определению, величина  $dF = fda$  представляет собой объемную долю частиц с размером от  $a$  до  $a + da$ . Эти функции определяются условиями и временем помола растительного сырья. Для удобства изложения модель записана относительно переменных  $s(t, z, a)$  — доли масла экстрагированного из частицы размера  $a$  в сечении  $z$  к моменту времени  $t$  и  $y(t, z)$  — массы экстрагированного из части зернистого слоя, расположенной на интервале  $[0; z]$ , к моменту времени  $t$  масла, нормированной на исходные запасы масла во всем зернистом слое;  $0 \leq s \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq z$ .

Окончательно уравнения модели принимают форму задачи Коши относительно функции  $y$  от переменной  $z$ , а время  $t$  рассматривается как параметр [4]

$$\frac{\partial y}{\partial z} = \int_0^\infty s \left( \frac{t-y}{a^2} \right) f(a) da, \quad y(t, 0) = 0, \quad (1)$$

где доля экстрагированного масла  $s$  задается уравнением

$$\varphi_n(s) = \min \left\{ 1; \frac{t-y}{a^2} \right\}. \quad (2)$$

Здесь  $n = 1$  и  $3$  для плоских и сферических частиц соответственно, а

$$\varphi_n(s) = \begin{cases} s^2, & n = 1 \\ 3(1 - (1-s)^{2/3}) - 2s, & n = 3 \end{cases}$$

является монотонной функцией при  $0 \leq s \leq 1$  для каждого  $n$ , принимает значения из интервала  $[0; 1]$  и определяет  $s$  как неявную функцию от правой части уравнения (2). Выполнение условия  $t - y \geq a^2$  означает, что частица полностью выработана, и  $s = 1$ .

В дальнейшем наибольший интерес будет представлять кривая выхода масла (КВМ) — функция  $Y(t) = y(t, 1)$ , равная доли масла, экстрагированного из всего зернистого слоя к моменту времени  $t$ . КВМ определяется экспериментально, а система уравнений (1)-(2) имеет аналитическое решение относительно нее

$$1 = \int_{t-Y}^t \frac{d\xi}{k(\xi)}, \quad k(\xi) = \int_0^1 F \left( \sqrt{\frac{\xi}{\varphi_n(s)}} \right) ds, \quad (3)$$

справедливое на втором этапе экстракции, при  $\tau_2 > t > \tau_1$ . Длительность  $\tau_1$  первого (линейного) этапа определяется из решения (3) при подстановке  $Y = t = \tau_1$ , и  $Y = t$  при  $t < \tau_1$ . Через  $\tau_2$  обозначено время окончания экстракции, когда масло из зернистого слоя полностью выработано, и  $Y = 1$  при  $t > \tau_2$ . Этот момент

определяется условием  $Y(\tau_2) = 1$ , и также может быть найден из решения (3), и в силу выбранной нормировки, независимо от значения  $n = 1, 3$ , продолжительность экстракции равна

$$\tau_2 = 1 + a_{\max}^2,$$

где  $a_{\max}$  — максимальный размер частиц в зернистом слое, считается ограниченной величиной.

Аналитическое решение (3) используется в следующем разделе для решения обратной задачи определения функции распределения  $F(a)$  по известной экспериментальной КВМ  $\{Y(t), 0 < t < \infty\}$  как для плоских, так и для сферических частиц.

### 3. Анализ обратной задачи

**3.1. Постановка обратной задачи.** Нелинейный дифференциальный оператор (3), ставящий функции распределения  $F$  в соответствие КВМ  $Y_n$  (для плоских и сферических частиц соответственно), обозначим через  $A_n : M \rightarrow C_n$ , и запишем прямую задачу (3) в операторном виде

$$A_n(F) = Y_n.$$

Здесь  $M$  — множество функций распределения  $F$ , удовлетворяющих условиям неотрицательности, нормировки и монотонности

$$M = \left\{ F(a) \mid 0 \leq F \leq 1, \frac{dF}{da} \geq 0 \right\},$$

а  $C_n$  — множества КВМ  $Y_n$ , которые можно получить, решая задачу (3) при  $n = 1, 3$  соответственно.

Через  $A_n^{-1} : C_n \rightarrow M$  обозначим обратный оператор к  $A_n$ , формализующий обратную задачу определения фракционного состава зернистого слоя по измеренной экспериментально КВМ  $Y_e$ . В следующем подразделе получен аналитический вид оператора  $A_1^{-1}$ , а в подразделе 3.3 рассматривается итерационный алгоритм решения обратной задачи в случае сферического приближения формы частиц, где оператор  $A_1$  используется как предобуславливатель.

**3.2. Плоские частицы. Аналитическое решение.** Перепишем (при  $n = 1$ ) уравнения (3) в следующем виде:

$$G(t) = G(t - Y) + 1, \quad G(t) = \int \frac{dt}{k(t)}, \quad (4)$$

$$\int_0^1 F \left( \sqrt{\frac{t}{\varphi_1(s)}} \right) ds = \frac{dt}{dG(t)}. \quad (5)$$

Это позволяет сначала по заданной КВМ  $Y(t)$  определить из функционального уравнения (4) функцию  $G(t)$ , а затем, вычисляя производную  $dG/dt$ , найти из интегрального уравнения (5) искомую функцию распределения.

Из (1) и (5) следует, что  $dG/dt \equiv 1$  при  $t > \tau_2$ . Сама же зависимость  $G(t)$  определена с точностью до константы. С учетом этого произвола положим  $G(t) = t$  при  $t > \tau_2$ . Вычисление  $G(t)$  при  $t < \tau_2$  не вызывает затруднений. Соответствующую схему расчета иллюстрирует Рис. 1. Изображенная на ней функция  $y(t) = t - Y(t)$  тождественно равна нулю при  $t < \tau_1$ , совпадает с  $y(t) = t - 1$  при  $t > \tau_2$  и монотонно возрастает на отрезке  $[\tau_1, \tau_2]$ .

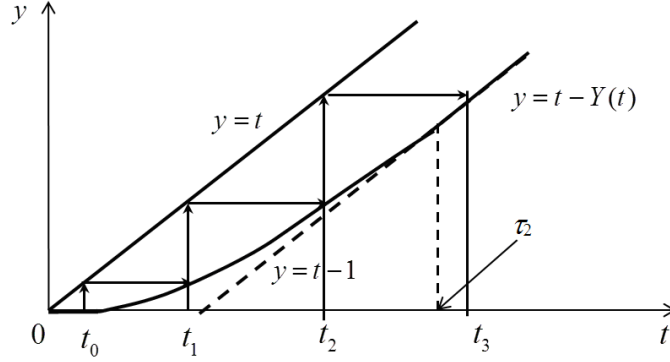


Рис. 1. Иллюстрация алгоритма вычисления значения функции  $G$

Пусть, например, требуется вычислить  $G$  в некоторой точке  $t_0$ . Согласно (4)  $G(t_0) = G(t_1) - 1$ , где  $t_1 = t_0 + Y(t_0)$  (см. Рис. 1). Продолжая эту процедуру, найдем

$$G(t_0) = G(t_1) - 1 = \dots = G(t_k) - k = t_k - k.$$

В силу конечности  $\tau_2$  потребуется конечное число шагов  $k$  для того, чтобы свести вычисление  $G(t_0)$  к вычислению  $G(t_k)$  при  $t_k > \tau_2$ .

Рассмотрим, далее, процедуру решения интегрального уравнения (5) для случая плоских частиц, при  $\varphi(s) = s^2$ . Проводя в (5) замену переменной интегрирования, получим

$$\int_{\sqrt{t}}^{\infty} F(a) \frac{da}{a^2} = \frac{dt}{\sqrt{t}dG(t)}.$$

Дифференцируя это равенство, окончательно будем иметь

$$F(a) = -2a^2 \frac{d}{da} \left( \frac{da}{dG(a^2)} \right). \quad (6)$$

Некорректность обратной задачи, очевидно, проявляется в необходимости двукратного дифференцирования функции  $G(t)$ , задаваемой экспериментально.

**3.3. Сферические частицы. Итерационный алгоритм.** Для сферических частиц (при  $n = 3$ ) предлагается решать обратную задачу итерационно, последовательно уточняя решение. В данном случае оператор  $A_1$  является хорошим предобуславливателем в двухслойном итерационном методе

$$A_1(F^{m+1}) = Y^m \quad (7)$$

$$Y^m = A_1(F^m) + \sigma(Y_e - A_3(F^m)) \quad (8)$$

с известным обратным оператором, определяемым уравнением (6).

Однако функция  $Y^m$  может не принадлежать множеству  $C_1$  КВМ для плоских частиц. Поэтому результат вычисления обратного оператора, которое все же можно формально провести по формуле (6), может не принадлежать множеству  $M$ . В связи с этим был введен оператор проектирования  $P_\Gamma$ , проецирующий функцию  $A_1^{-1}(Y^m)$  на  $M$ , и окончательно итерационный алгоритм с учетом (8) принимает вид

$$F^{m+1} = P_\Gamma[A_1^{-1}(Y^m)]. \quad (9)$$

В качестве начального приближения  $Y^0$  можно выбирать проекцию  $A_1^{-1}(Y_e)$  на  $M$ , а значение параметра  $\sigma$  и способ проектирования  $\text{Pr}$ , вообще говоря, зависят от номера итерации  $m$  процесса (8)-(9).

**3.4. Оператор проектирования.** Во время вычислительных экспериментов проектирование выполнялось на основе построения максимальной выпуклой миноранты  $V$  для интеграла функции  $A_1^{-1}(Y^m)$ . В силу выпуклости вторая производная построенной миноранты неотрицательна, а первая производная не убывает. Таким образом, неотрицательная функция  $V' - V'(0)$ , нормированная на единицу, принадлежит множеству  $M$ . Отсюда результат действия выбранного оператора  $\text{Pr}$

$$F^{m+1} = \frac{V' - V'(0)}{\max\{V' - V'(0)\}}.$$

Как показали вычисления при таком проектировании необходимо 5-10 итераций для достижения желаемой точности определения исходной функции распределения.

#### 4. Заключение

На основе полученного ранее точного решения уравнений модели сужающегося ядра для процесса сверхкритической флюидной экстракции аналитически решена обратная задача определения фракционного состава зернистого слоя молотых частиц по измеренной в ходе СФЭ кривой выхода масла в случае частиц пластинчатой формы. Для частиц сферической формы обратная задача решается итерационно, используя модель для пластинчатых частиц в качестве предобуславдвателя.

#### Summary

*A.A. Salamatina, A.G. Egorov.* Inverse problem in supercritical fluid extraction theory.

Based on shrinking core model for internal mass transport in polydisperse plain and spherical particles, forming packed bed and washing with supercritical solvent, an inverse problem of overall particle size distribution determination according to experimentally measured during supercritical fluid extraction overall extraction curve is considered. For plain particles the problem is solved analytically. As computational experiments showed, this solution is a good preconditioner at iterative procedure of inverse problem solution in case of spherical particles.

**Key words:** supercritical fluid extraction, polydisperse packed bed, inverse problem, overall extraction curve, iterative process

#### Литература

1. *Зилфикаров И.Н., Челомбитько В.А., Алиев А.М.* Обработка лекарственного растительного сырья сжиженными газами и сверхкритическими флюидами. – Пятигорск, 2007. – 244 с.
2. *Максудов Р.Н., Егоров А.Г., Мазо А.Б., Алиев В.А., Абдуллин И.Ш.* Математическая модель экстрагирования семян масличных культур сверхкритическим диоксидом углерода // Сверхкрит. флюиды: теория и практика. – 2008. – Т. 3, № 2. – С. 20–32.
3. *Egorov A.G., Mazo A.B., Maksudov R.N.* Extraction from a polydisperse granular layer of milled oilseeds with supercritical carbon dioxide // Theor. Found. Chem. Eng. – 2010. – V. 44, № 5. – P. 642–650.

4. *Egorov A.G., Salamatin A.A., Maksudov R.N.* Forward and inverse problems of supercritical extraction of oil from polydisperse packed bed of ground plant material // *Theor. Found. of Chem. Eng.* – 2014. – V. 48, № 1. – P. 39-47.
5. *Саламатин А.А., Егоров А.Г., Максудов Р.Н., Аллеев В.А.* Интерпретация кривых выхода извлекаемых компонентов при сверхкритической флюидной экстракции // *Вестник КНИТУ.* – 2013. – Т. 16, № 22. – С. 74-77.
6. *Goto M., Roy B.C., Hirose T.* Shrinking-core leaching model for supercritical fluid extraction // *J. Supercrit. Fluids.* – 1996. – V. 9, № 2. – P. 128-133.
7. *Salgin U., Korkmaz H.* A green separation process for recovery of healthy oil from pumpkin seed // *J. Supercrit. Fluids.* – 2011. – V. 58, № 2. – P. 239-248.
8. *Ozkal S.G., Yener M.E., Bayindirli L.* Mass transfer modeling of apricot kernel oil extraction with supercritical carbon dioxide // *J. Supercrit. Fluids.* – 2005. – V. 35, № 2. – P. 119-127.

---

**Саламатин, Артур Андреевич** – ассистент кафедры аэрогидромеханики института Математики и Механики им. Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального университета

E-mail: [arthouse131@rambler.ru](mailto:arthouse131@rambler.ru)

**Егоров, Андрей Геннадьевич** – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой аэрогидромеханики института Математики и Механики им. Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального университета

E-mail: [egorov2@ksu.ru](mailto:egorov2@ksu.ru)