

УДК 66.011

## ПРЯМЫЕ И ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ ПОЛИДИСПЕРСНОГО ЗЕРНИСТОГО СЛОЯ РАСТИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА

© 2014 г. А. Г. Егоров, А. А. Саламатин, Р. Н. Максудов\*

*Казанский (Приволжский) федеральный университет*

*\*Казанский национальный исследовательский технологический университет*

*egorov2@ksu.ru*

Поступила в редакцию 28.01.2013 г.

Аналитически решена задача нахождения кривой выхода экстракта на основе модели сужающегося ядра при сверхкритической флюидной экстракции из полидисперсного зернистого слоя молотых семян масличных культур. Функциональная зависимость, полученная для бидисперсного приближения засыпки, с высокой точностью описывает результаты известных лабораторных экспериментов. Обсуждаются пути решения обратной задачи построения функции распределения частиц зернистого слоя по размерам на основе экспериментальных кривых выхода масла.

DOI: 10.7868/S0040357114010011

### ВВЕДЕНИЕ

Новые технологии извлечения компонентов молотого растительного сырья на основе сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) заметно превосходят традиционные промышленные методы, как по качеству конечного продукта, так и по экологичности процесса [1, 2]. Это вызывает повышенный интерес к математическому моделированию процессов СФЭ из зернистого слоя измельченного растительного сырья.

Полная модель СФЭ должна включать в себя две подмодели: “внешнюю”, макромасштабную, описывающую процессы переноса в аппарате – экстракторе, содержащем зернистый слой, и “внутреннюю”, в которой представлена кинетика извлечения масла из одиночной частицы слоя. Первая обычно формулируется [3–7] как модель реактора идеального вытеснения с возможным учетом продольной дисперсии. Вторая предполагает схематизацию формы и структуры частиц слоя, конкретизацию процессов растворения и диффузионного переноса внутри частиц.

Зернистый слой, как правило, описывается в монодисперсном приближении, а при построении внутренней модели часто используют концепцию сужающегося ядра (SC – shrinking core) [3–6]. В рамках такого представления в частице выделяются внутренняя маслосодержащая зона (ядро) и периферийная транспортная зона. Радиус ядра уменьшается со временем за счет диффузионного выноса содержащегося в ядре масла через выработанную транспортную зону в межзерновое пространство. Концентрация масла в ядре остается

постоянной. Процесс извлечения из зерна заканчивается, когда радиус ядра обращается в нуль.

Применение SC-модели к расчету процессов экстракции из семян различных масличных культур (см., например, цитированные выше работы) показало, что схема сужающегося ядра, в целом, верно описывает динамику извлечения из частиц зернистого слоя. Однако в ряде экспериментов [7–9] наблюдается явно выраженный двухстадийный характер процесса экстракции с высоким начальным темпом извлечения и последующим резким замедлением выхода масла. Адекватное описание таких эффектов предполагает расширение модели SC на случай полидисперсного зернистого слоя [6, 7].

В данной работе дается постановка соответствующей задачи в виде гиперболической системы уравнений с интегродифференциальным оператором, определяемым функцией распределения частиц по размерам. Найдено ее аналитическое решение. Выполнено тестирование модели на представительном наборе известных экспериментальных данных. Обсуждаются пути решения обратной задачи построения функции распределения по экспериментальным кривым выхода масла.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Процесс СФЭ реализуется посредством фильтрации сверхкритического флюида, обычно сверхкритического диоксида углерода, через загруженный в реактор зернистый слой частиц молотого растительного сырья. При этом содержащееся в растительных клетках масло растворяется в про-

питывающем зерна флюиде, диффундирует к их поверхности и транспортируется флюидом к выходному сечению реактора по поровым каналам слоя. Частицы имеют характерный размер порядка 1 мм, в каждой из них содержится  $10^3$ – $10^5$  растительных клеток. В зависимости от вида сырья форма частиц зернистого слоя может быть различной. В данной работе ограничимся рассмотрением двух случаев: сферических частиц и частиц плоской формы, толщина которых много меньше их продольных размеров. Помимо практического аспекта, связанного с экстракцией масла из листьев растений, специальный интерес к плоским частицам вызван двумя обстоятельствами. Во-первых, полученные в этом случае расчетные формулы оказываются наиболее простыми и наглядными. Во-вторых, как будет показано в дальнейшем, в широком и практически важном временном диапазоне динамика экстракции масла из полидисперсного слоя частиц любой формы описывается теми же асимптотическими формулами, что и для плоских частиц.

Обозначим через  $t$  время,  $z$  – пространственную координату, отсчитываемую от входного сечения вдоль оси экстрактора,  $m$  – пористость зернистого слоя,  $v$  – скорость фильтрации флюида. Будем обозначать через  $a$  размер частиц, равный радиусу сферических и полутолщине плоских частиц, через  $f$  плотность, а через  $F$  – функцию распределения частиц по размерам. По определению величина  $dF = f(a)da$  представляет собой объемную долю частиц с размером от  $a$  до  $a + da$ . Определим также массовую концентрацию масла  $C$  в сверхкритическом флюиде в поровом пространстве зернистого слоя и равновесную концентрацию  $\theta_*$  в растворе при заданных давлении и температуре. Отношение массы начальных запасов масла в частице к ее объему будем обозначать через  $\theta_0$ . Ограничимся рассмотрением типичного случая частиц с высоким содержанием масла, когда  $\theta_0 \gg \theta_*$ .

Согласно модели сужающегося ядра [3–6] в частицах зернистого слоя в каждый момент времени выделяются две зоны. В ядре  $0 < r < R(t)$  содержание масла в растительных клетках равно  $\theta_0$ , раствор имеет равновесную концентрацию  $\theta_*$ . В транспортной зоне  $R(t) < r < a$  масло в клетках полностью выработано, а концентрация раствора изменяется от  $\theta_*$  на подвижной границе  $r = R(t)$  до меньшего значения  $\theta_a$  на поверхности зерна  $r = a$ . Перепад концентраций  $\theta_* - \theta_a$  является движущей силой диффузионного переноса масла от ядра к поверхности частицы. В [5] установлено, что диффузионное сопротивление транспортной зоны много больше сопротивления пограничного слоя в фильтрующемся потоке у поверхности ча-

стиц. Это позволяет отождествить  $\theta_a$  с  $C$ . Там же показано, что процесс диффузии для частиц с высоким содержанием масла является квазистационарным, в силу чего скорость движения границы ядра и плотность диффузионного потока масла  $q$  из зерна в поровое пространство в каждый момент времени пропорциональны разности концентраций  $\theta_* - C$ :

$$\theta_0 \frac{\partial R}{\partial t} = -q \left( \frac{a}{R} \right)^{n-1}, \quad q(t, z, a) = \frac{D_{\text{eff}}}{a - R} \left( \frac{a}{R} \right)^{(1-n)/2} (\theta_* - C).$$

Здесь  $D_{\text{eff}}$  – эффективный коэффициент диффузии, индекс  $n = 1$  и  $3$  для плоских и сферических частиц соответственно.

Уравнение, описывающее распределение концентрации  $C$  масла, растворенного в сверхкритическом флюиде при его фильтрации сквозь зернистый слой, в режиме развитого фронта экстракции примет вид

$$v \frac{\partial C}{\partial z} = q_s = (1 - m) \int_0^{\infty} q(t, z, a) \frac{A(a)}{V(a)} f(a) da. \quad (1)$$

Здесь  $q_s$  – плотность источника масла, поступающего из зерен в поровое пространство в единице объема зернистого слоя,  $A(a)$  и  $V(a)$  – площадь поверхности и объем зерна размера  $a$  ( $A/V = n/a$ ). При записи уравнения конвективного переноса масла (1) отброшены второстепенные члены, описывающие емкостные и дисперсионные эффекты в поровом пространстве, существенные лишь на кратковременном начальном этапе экстракции [5, 6].

В итоге внутренняя и внешняя подмодели СФЭ в полидисперсном зернистом слое преобразуются к системе двух уравнений относительно неизвестных функций  $R(t, z; a)$  и  $C(t, z)$

$$\theta_0 (a - R) \left( \frac{R}{a} \right)^{(n-1)/2} \frac{\partial R}{\partial t} = -D_{\text{eff}} (\theta_* - C),$$

$$v \frac{\partial C}{\partial z} = -(1 - m) \theta_0 \int_0^{\infty} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{R}{a} \right)^n f(a) da \quad (2)$$

при следующих начальном и граничном условиях:

$$R(0, z; a) = a, \quad C(t, 0) = 0. \quad (3)$$

Предложенная модель (2), (3) содержит считающиеся заданными константы  $\theta_*$ ,  $\theta_0$ ,  $D_{\text{eff}}$  и плотность  $f(a)$  распределения частиц по размерам. Плотность распределения частиц может быть построена по результатам ситового анализа либо альтернативных гранулометрических измерений. Зависящая от условий проведения экстракции (температура, давление, состав сырья) равновесная концентрация  $\theta_*$  может быть априори оценена, например, по известной формуле Дель-Валле [13] для средней растворимости растительных ма-

сел в сверхкритическом CO<sub>2</sub> и после проведения эксперимента уточнена по наклону начального линейного участка кривой выхода масла из экстрактора [5, 6]. Начальные запасы θ<sub>0</sub> извлекаемого масла, также зависящие от условий проведения эксперимента, определяются [5, 6] по асимптоте кривой выхода масла на больших временах. Наконец, эффективный коэффициент диффузии, который может изменяться в широких пределах в зависимости от вида сырья, является адаптационным параметром модели. Он является функцией параметров экстракции и выбранного экстрагента и определяется из условия наилучшего согласования экспериментальной и рассчитанной кривых выхода масла.

**Аналитическое решение задачи.** Для построения решения задачи (2), (3) введем безразмерную характеристику

$$y(t, z) = \frac{V}{L(1-m)\theta_0} \int_0^t C(t, z) dt,$$

представляющую собой накопленное к моменту времени  $t$  извлеченное масло из части зернистого слоя  $[0, z]$ , нормированное на начальную массу масла во всем реакторе высотой  $L$ . Не меняя обозначений, определим также безразмерные аналоги остальных переменных, нормируя  $z$  на  $L$ , время  $t$  – на  $t_{sc}$ ,  $a$  и  $R$  – на  $a_{sc}$ :

$$t_{sc} = \frac{L(1-m)\theta_0}{v\theta_*}, \quad a_{sc} = \sqrt{\frac{2nL(1-m)D_{eff}}{V}}.$$

Временной масштаб  $t_{sc}$  представляет собой время полного извлечения масла из реактора с частицами бесконечно малого размера, а масштаб зерен  $a_{sc}$  соответствует размеру частиц, при котором это время, как будет показано ниже, увеличивается вдвое.

Интегрируя по времени уравнения (2) с учетом условия (3), получим

$$\frac{\partial y}{\partial z} = \int_0^\infty s f(a) da, \quad s(t, z, a) = 1 - \left(\frac{R}{a}\right)^n, \quad (4)$$

$$\varphi(s) = (t - y)/a^2. \quad (5)$$

Функция  $\varphi(s)$  определена на интервале  $0 < s < 1$  и имеет вид

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

Для обоих типов частиц  $\varphi(s)$  монотонно возрастает от нуля при  $s = 0$  до единицы при  $s = 1$ . Обозначим через  $S$  функцию, обратную к  $\varphi$ . Обращая (5) и подставляя результат в (4), придем к обыкно-

венному интегродифференциальному уравнению для функции  $y(t, z)$ :

$$\frac{\partial y}{\partial z} = \int_0^\infty S\left(\frac{t-y}{a^2}\right) f(a) da. \quad (6)$$

Время  $t$  в этом уравнении играет роль параметра. Фигурирующая в (6) функция  $S(\varphi)$  формально продолжается нулем и единицей в области  $\varphi < 0$  и  $\varphi > 1$  соответственно. Решение уравнения (6) с учетом второго условия (3), при  $y(t, 0) = 0$ , выписывается в квадратурах

$$z = \int_{t-y}^t \frac{d\tau}{k(\tau)}, \quad k(\tau) = \int_0^\infty S\left(\frac{\tau}{a^2}\right) f(a) da. \quad (7)$$

Принимая во внимание, что  $S \equiv 1$  при  $a < \sqrt{\tau}$ , и интегрируя по частям выражение для  $k(\tau)$

$$k(\tau) = \int_{\sqrt{\tau}}^\infty S\left(\frac{\tau}{a^2}\right) f(a) da + \int_0^{\sqrt{\tau}} f(a) da = - \int_{\sqrt{\tau}}^\infty F(a) dS\left(\frac{\tau}{a^2}\right),$$

после замены переменной интегрирования окончательно получим

$$k(\tau) = \int_0^1 F\left(\sqrt{\frac{\tau}{\varphi(s)}}\right) ds. \quad (8)$$

Основной практический интерес представляет безразмерная кривая  $Y$  выхода масла (**КВМ**) из реактора  $Y(t) = y(t, 1)$ . Из общего решения (7) имеем

$$1 = \int_{t-Y}^t \frac{d\tau}{k(\tau)}. \quad (9)$$

В результате принятой нормировки начальный наклон КВМ и ее предельное значение  $Y(\infty)$  равны единице. Обозначим через  $t_-$  продолжительность начального, линейного этапа экстракции, через  $t_+$  – полное время экстракции.

При  $t < t_-$  концентрация выходящего из реактора флюида равна равновесной,  $Y(t) = t$ . Продолжительность  $t_-$  начального этапа определяется условием

$$1 = \int_0^{t_-} \frac{d\tau}{k(\tau)}. \quad (10)$$

При  $t > t_+$  все масло в реакторе выработано,  $Y(t) = 1$ . Поэтому полное время экстракции задается условием

$$1 = \int_{t_+-1}^{t_+} \frac{d\tau}{k(\tau)}. \quad (11)$$

Из (8) видно, что  $k \leq 1$ , поэтому для выполнения (11) необходимо, чтобы  $k(\tau) \equiv 1$  при  $\tau > t_+ - 1$ . Как следствие, подынтегральная функция в (8) должна быть тождественно равна единице при  $\tau > t_+ - 1$  и

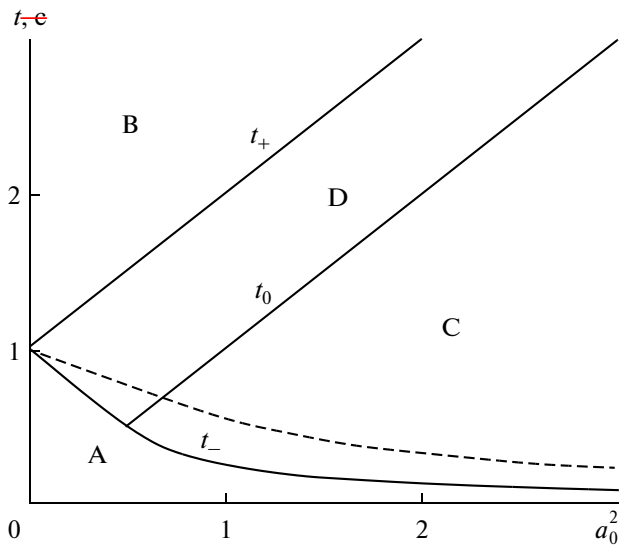


Рис. 1. Схема процесса в плоскости  $(t, a_0)$  для монодисперсного слоя плоских и сферических частиц: А – насыщенная область; В – область полной экстракции; С, D – зоны выработки.

любом  $s$ ,  $0 < s < 1$ . Другими словами, должно выполняться условие  $F(a) \equiv 1$  при  $a > \sqrt{t_+ - 1}$ , и, значит, полное время экстракции определяется максимальным размером  $a_{\max}$  зерен

$$t_+ = 1 + a_{\max}^2.$$

**Монодисперсные среды.** Функция распределения для монодисперсной среды, состоящей из одинаковых частиц размера  $a_0$ , представляет собой функцию Хевисайда  $F(a) = H(a - a_0)$ . Для плоских частиц из (8) с учетом того, что  $\phi(s) = s^2$ , имеем  $k = \min(1, \tau^{1/2} a_0^{-1})$ . Вычисление по формуле (10) 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

$$(t, a_0) \in C: Y(t) = \frac{\sqrt{t}}{a_0} - \frac{1}{4a_0^2};$$

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

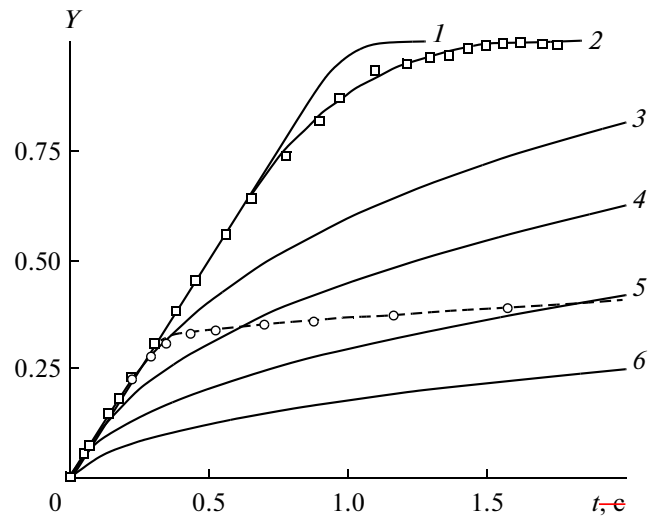


Рис. 2. КВМ для монодисперсного зернистого слоя частиц сферической формы с размером  $a = 0.5$  (1), 0.9 (2), 2 (3), 3 (4), 5 (5), 9 (6). Квадратные точки – КВМ маела из семян томата, [9]; круглые точки – КВМ косточек абрикоса [10]; штриховая линия – решение для бимодального зернистого слоя.

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

Аналогичные результаты справедливы и для сферических частиц. По-прежнему плоскость  $(t, a_0)$  разбивается кривыми  $t = t_-(a_0)$ ,  $t = t_+(a_0)$ ,  $t = t_0(a_0)$  на четыре подобласти. Зависимости  $t_+(a_0)$  и  $t_0(a_0)$  остаются теми же, что для плоских частиц. Зависимость  $t = t_-(a_0)$  (штриховая линия на рис. 1) при  $a_0^2 < \kappa^{-1}$  определяется как  $t_- = 1 + a_0^2(1 - \kappa)$ , где  $\kappa = 3 \ln 3 - \pi/\sqrt{3} = 1.482$ . При  $a_0^2 > \kappa^{-1}$  она задается в параметрическом виде

$$t_- = \frac{\phi(s)}{\phi(s)}, \quad a_0^2 = \frac{1}{\phi(s)}, \quad 0 < s < 1,$$

$$\phi(s) = -3 \ln \left[ \left( \frac{1}{2} + (1-s)^{1/3} \right)^2 + \frac{3}{4} \right] +$$

$$+ 2\sqrt{3} \operatorname{arctg} \left[ \frac{2}{\sqrt{3}} \left( \frac{1}{2} + (1-s)^{1/3} \right) \right] + 3 \ln 3 - \frac{2\pi}{\sqrt{3}}.$$

Как и для плоских частиц  $Y = t$  и  $Y = 1$  в областях А и В соответственно. В областях С, D КВМ описывается формулами

$$(t, a_0) \in C: Y(t) = t - a_0^2 \Phi \left\{ \Phi \left[ S \left( t a_0^{-2} \right) - a_0^{-2} \right] \right\},$$

$$(t, a_0) \in D: Y(t) = t - a_0^2 \Phi \left\{ \Phi \left[ (t-1) a_0^{-2} + \kappa - 1 \right] \right\}.$$

Здесь через  $\Phi$  обозначена обратная к  $\phi$  функция.

Серия КВМ для монодисперсного зернистого слоя из сфер показана на рис. 2. Различные кривые отвечают частицам разного размера  $a$ .

Данные КВМ хорошо согласуются с отдельными экспериментальными наблюдениями [3–5]. В качестве примера квадратными точками на рис. 2 представлены результаты экспериментов [9] по экстракции масла из семян томата, измельченных до размера 0.25 мм.

Вместе с тем во многих случаях монодисперсное приближение оказывается не в состоянии описать имеющийся экспериментальный материал, явно демонстрирующий двухмасштабный временной характер КВМ. Одна из таких типичных экспериментальных КВМ [10], отвечающая экстракции масла из косточек абрикоса, показана на рис. 2 круглыми точками.

Естественным будет попытаться описать подобные кривые в предположении бимодальности распределения частиц по размерам, считая, что плотность  $f(a)$  распределения частиц имеет два локальных максимума, один из которых лежит в области малых, а второй – в области больших значений  $a$ . Будем называть такие среды бимодальными.

**Бимодальные среды.** Плотность распределения частиц по размерам для бимодальных сред можно представить в виде

$$f(a) = \alpha f_1(a) + (1 - \alpha) f_2(a),$$

где через  $\alpha$  и  $1 - \alpha$  обозначены доли мелкой и крупной фракции, а через  $f_1, f_2$  – их плотности распределения. Характерные значения аргумента у  $f_1$  много меньше, а у  $f_2$  – много больше единицы. Поэтому в выражении (7), определяющем функцию  $k(\tau)$

$$k = \alpha \int_0^\infty S\left(\frac{\tau}{a^2}\right) f_1(a) da + (1 - \alpha) \int_0^\infty S\left(\frac{\tau}{a^2}\right) f_2(a) da$$

значения первого интеграла в правой части определяются поведением  $S(\varphi)$  при  $\varphi \rightarrow 1$ , а второго – при  $\varphi \rightarrow 0$ . Имея в виду, что  $S(1) = 1$ ,  $S(\varphi) \approx \sqrt{n\varphi}$  при  $\varphi \rightarrow 0$ , получим

$$k(\tau) \approx \alpha + (1 - \alpha) \frac{\sqrt{n\tau}}{a_0}, \quad a_0^{-1} = \int_0^\infty f_2(a) \frac{da}{a}. \quad (12)$$

Величина  $a_0$  представляет собой средний размер частиц крупной фракции, рассчитываемый по отношению суммарного объема всех частиц к площади их поверхности.

Обратим внимание, что при выводе (12) фактически предполагалось, что  $\tau \ll a_0^2$ . Следовательно, использование (12) в формулах (9), (10), дающих общее решение задачи, допустимо лишь для временного интервала, много меньшего, чем  $a_0^2$ . Для бимодальных сред  $a_0 \gg 1$ , а СФЭ проводится, как правило, на безразмерных временах порядка нескольких единиц. При этом подстановка (12) в (9), (10) вполне оправдана.

Интересно отметить также, что полученное выражение (12) для  $k(\tau)$  в точности совпадает с тем, что имела бы бидисперсная среда, состоящая из плоских частиц двух типов: одни (с долей  $\alpha$ ) – пренебрежимо малого размера, другие (с долей  $1 - \alpha$ ) – размера  $a_0$ . Это объясняется тем, что на временах  $\tau \sim 1$  подвижный фронт истощения проникает вглубь крупных частиц на малое, в сравнении с их размером, расстояние. При этом процесс экстракции определяется только общей площадью поверхности частиц. Геометрия зерен при этом никак не проявляется, движение фронта остается плоским.

Подстановка (12) в (9) приводит к следующему неявному выражению для КВМ  $Y(t)$  при  $t_- < t \ll a_0^2$ :

$$\ln\left(\frac{1 + \varepsilon\sqrt{t - Y}}{1 + \varepsilon\sqrt{t}}\right) + \varepsilon(\sqrt{t} - \sqrt{t - Y}) = \frac{\varepsilon^2 \alpha}{2}, \quad (13)$$

$$\varepsilon = \sqrt{n} \frac{1 - \alpha}{a_0 \alpha}.$$

Раскладывая  $Y$  в ряд по степеням малого параметра  $\varepsilon$ , получим

$$Y = \alpha + \frac{2}{3} \varepsilon (t^{3/2} - (t - \alpha)^{3/2}) + O(\varepsilon^2). \quad (14)$$

Аналогичные вычисления для времени окончания линейного этапа экстракции дают

$$t_- = \alpha + \frac{2}{3} \varepsilon \alpha^{3/2} + O(\varepsilon^2). \quad (15)$$

Асимптотические формулы (13)–(15) представляют собой полное решение задачи о СФЭ масла из бимодального зернистого слоя. Характерный вид полученного решения представлен на рис. 2 штриховой линией. Эта линия соответствует значениям  $\alpha = 0.28$ ,  $a_0 = 13.44$ . Как видно, предположение о бимодальности засыпки полностью объясняет наблюдаемый характер экспериментальных закономерностей.

### СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Рассмотрим известные экспериментальные данные по кинетике процесса СФЭ масла из косточек абрикоса [10], семян тыквы [8] и подсолнечника [7]. В [10] и [8] выполнено по четыре эксперимента по измерению КВМ на слоях частиц различного размера, в [7] таких экспериментов пять. Эксперименты в [7] проводились в экстракторе с массой засыпки 34 г при давлении 28 МПа, температуре 313 К, с расходом флюида 10 г/мин. Соответствующие величины в [8] составляли 3.25 г, 30 МПа, 313 К, 1.8 г/мин, а в [10] – 5 г, 45 МПа, 325 К, 3 г/мин.

Изложим кратко использованную методику обработки и интерпретации опытных данных на примере экстракции масла из косточек абрикоса [10]. Эксперименты 1–4 проводились для различных фракций с диаметром частиц  $d$  от 0.4 до 1.5 мм,

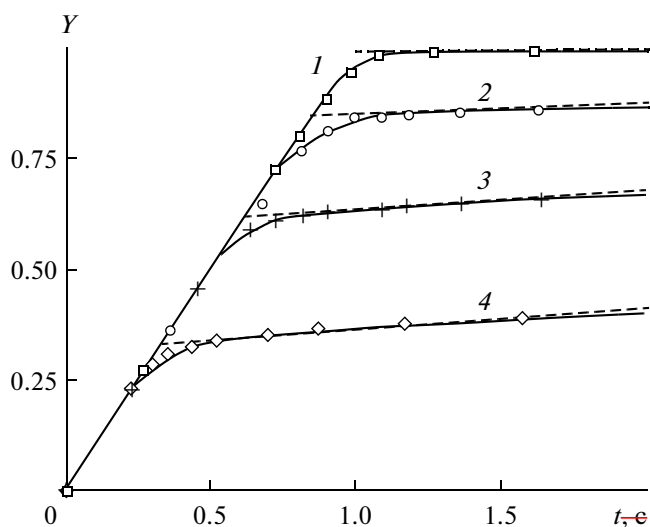
**Таблица 1.** Состав и размеры фракций частиц, использованные в расчетах

[10]	Номер эксперимента	1	2	3	4	
абрикос	Диаметр частиц крупной фракции $d$ , мм	0.4	0.8	0.92	1.5	
	Доля мелкой фракции $\alpha$	0.98	0.81	0.56	0.28	
	Диаметр частиц мелкой фракции $d_1$ , мм	0.054	0.066	0.054	0.054	
[8]	Номер эксперимента	1	2	3	4	
тыква	Диаметр частиц крупной фракции $d$ , мм	0.45	0.84	1.34	1.93	
	Доля мелкой фракции $\alpha$	0.94	0.84	0.44	0.31	
	Диаметр частиц мелкой фракции $d_1$ , мм	0.028	0.028	0.028	0.028	
[7]	Номер эксперимента	1	2	3	4	5
подсолнух	Диаметр крупной фракции $d$ , мм	0.312	0.488	0.545	0.563	1.2
	Доля мелкой фракции $\alpha$	0.87	0.65	0.58	0.53	0.265
	Диаметр мелкой фракции $d_1$ , мм	0.038	0.036	0.04	0.04	0.04

отобранных из молотого сырья с помощью ситового анализа (см. табл. 1). Результаты измерений КВМ показаны на рис. 3 точками.

Равновесная концентрация  $\theta_*$  и начальные запасы масла  $\theta_0$  определялись согласно [5, 6] по начальному наклону КВМ и ее асимптоте ( $t \rightarrow \infty$ ) для засыпки частиц наименьшего размера. Они составили  $\theta_* = 14.5 \text{ кг/м}^3$  и  $\theta_0 = 345 \text{ кг/м}^3$ .

Несмотря на предварительное фракционирование зернистых слоев и их кажущуюся монодисперсность, экспериментальные КВМ даже в этом случае, как видно из рис. 3, имеют выраженный



**Рис. 3.** Кинетика процесса СФЭ масла из косточек абрикоса [10] для частиц с диаметром  $d = 0.4$  (1),  $0.8$  (2),  $0.92$  (3),  $1.5$  (4) мм. Точки — экспериментальные данные; сплошные линии — общая теория бимодального зернистого слоя; пунктирные линии — асимптотическое приближение.

двухмасштабный характер по времени. Поэтому все расчеты выполнялись в предположении о бимодальности слоя. Размер частиц крупной фракции  $d$  задавался таким же, как и в экспериментах, а доля  $\alpha$  мелкой фракции находилась из условия наилучшего согласования асимптотических формул (13)–(15) с опытными данными. Еще один адаптационный параметр — эффективный коэффициент диффузии — подбирался общим для каждой серии экспериментов с одинаковым типом сырья. В частности, для косточек абрикоса при оптимальных значениях параметра  $\alpha$ , представленных в табл. 1, и  $D_{\text{эф}} = 3.9 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ , даже асимптотическое приближение (14), (15) (пунктирные линии на рис. 3) вполне удовлетворительно описывает все экспериментальные кривые. Практически идеальное согласование с экспериментом (сплошные линии на рис. 3) дает общая теория бимодального зернистого слоя, позволяющая дополнительно учесть и подобрать размер частиц мелкой фракции, принятый равным нулю в (14), (15). В этом случае модельные КВМ вычислялись по формулам (8), (9) с бидисперсной плотностью распределения  $f(a) = \alpha\delta(a - a_1) + (1 - \alpha)\delta(a - a_0)$ . Значения эффективного диаметра частиц мелкой фракции  $d_1$ , которому соответствует безразмерный параметр  $a_1$ , приведены в табл. 1. Интересно отметить, что  $d_1$  практически не меняется от серии к серии и составляет 2–3 диаметра растительных клеток.

Хорошее согласование модельных КВМ и экспериментальных данных, аналогичное рис. 3, удастся также получить в бидисперсном приближении и при обработке результатов работ [7, 8]. Равновесная концентрация и начальные запасы масла составили  $\theta_* = 6.6 \text{ кг/м}^3$ ,  $\theta_0 = 121 \text{ кг/м}^3$  в [7] и  $\theta_* = 7.7 \text{ кг/м}^3$ ,  $\theta_0 = 212 \text{ кг/м}^3$  в [8]. Эффективный

коэффициент диффузии оказался равным  $D_{\text{eff}} = 1.2 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$  для семян тыквы и  $D_{\text{eff}} = 0.5 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$  для семян подсолнечника. Остальные параметры представлены в табл. 1.

Интересна природа возможного появления фракции мелких частиц в однородных слоях, подготовленных с помощью ситового анализа частиц. В литературе обсуждаются различные механизмы, в частности, такие как удерживание пыли на крупных частицах за счет адгезии и механических факторов [6], механические повреждения поверхности частиц при их помоле [11, 12] и т.п. При этом, в любом случае, доля мелкой фракции должна определяться удельной поверхностью основной фракции (крупных частиц). Чем больше удельная поверхность (т.е. меньше диаметр  $d$  крупных частиц), тем больше должна быть доля мелкой фракции. Приведенные в табл. 1 результаты подтверждают это положение. Более того, как видно из рис. 4, соответствующая зависимость во всех случаях может быть представлена в виде

$$\alpha^{-1} = \max\left(1, 1 + \frac{d - d_0}{d_*}\right).$$

Аппроксимационные параметры  $d_0$  и  $d_*$ , наряду с  $D_{\text{eff}}$  и  $d_1$ , зависят только от вида сырья, но не от степени его помола. Эти четыре универсальные константы полностью определяют процесс СФЭ масла для конкретного вида сырья. Для косточек абрикоса, семян тыквы и подсолнечника они сведены в табл. 2.

### АНАЛИЗ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ

Ограниченная продолжительность рассмотренных процессов СФЭ не позволяет выполнить более подробную детализацию фракционного состава зернистого слоя по данным КВМ. На таких временных масштабах в процессе экстракции участвует лишь приповерхностный слой частиц крупной фракции, и все зерна проявляют себя одинаково, независимо от их размера. Тем не менее при достаточной длительности процесса идентификация фракционного состава становится принципиально возможной. Соответственно, может быть рассмотрена обратная задача восстановления функции  $F(a)$  распределения зерен по размеру по экспериментальной КВМ  $\{Y(t), 0 < t < \infty\}$ .

Перепишем уравнения (8), (9) в следующем виде:

$$G(t) = G(t - Y) + 1, \quad (16)$$

$$\int_0^1 F\left(\sqrt{\frac{t}{\varphi(s)}}\right) ds = \frac{dt}{dG(t)}. \quad (17)$$

Это позволяет по заданной КВМ  $Y(t)$  определить из функционального уравнения (16) функцию

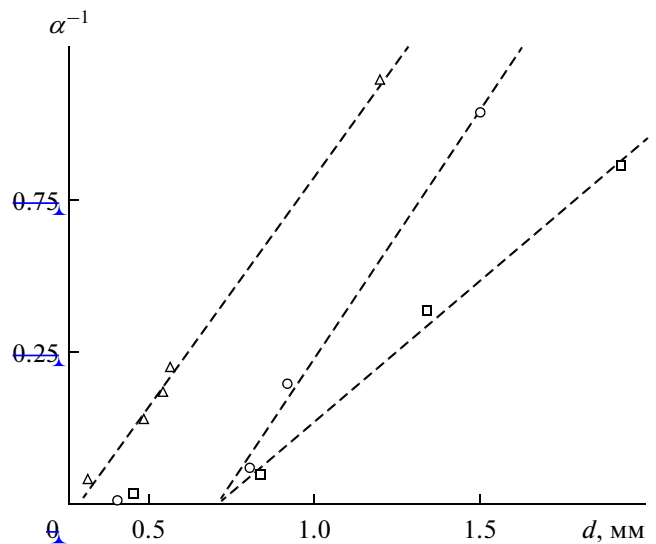


Рис. 4. Зависимость доли мелкой фракции от диаметра частиц основной фракции слоя: треугольные точки – семена подсолнечника, круглые точки – семена абрикоса, квадратные точки – семена тыквы.

$G(t)$ , а затем, вычисляя производную  $dG/dt$ , найти из интегрального уравнения (17) искомую функцию распределения.

Из (17) следует, что  $dG/dt \equiv 1$  при  $t > t_+$ . Сама же зависимость  $G(t)$  определена с точностью до константы. С учетом этого произвола положим  $G(t) = t$  при  $t > t_+$ . Вычисление  $G(t)$  при  $t < t_+$  не вызывает затруднений. Соответствующую схему расчета иллюстрирует рис. 5. Изображенная на ней функция  $y(t) = t - Y(t)$  тождественно равна нулю при  $t < t_-$ , совпадает с  $y(t) = t - 1$  при  $t > t_+$ ; и монотонно возрастает на отрезке  $[t_-, t_+]$ .

Пусть, например, требуется вычислить  $G$  в некоторой точке  $t_0$ . Согласно (16),  $G(t_0) = G(t_1) - 1$ , где  $t_1 = t_0 + Y(t_0)$  (см. рис. 5). Продолжая эту процедуру, найдем

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

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

Рассмотрим далее процедуру решения интегрального уравнения (17) для случая плоских ча-

Таблица 2. Аппроксимационные параметры для обработки опытных данных

Сырье	$D_{\text{eff}}, \text{ м}^2/\text{с}$	$d_1, \text{ мм}$	$d_0, \text{ мм}$	$d_*, \text{ мм}$
Абрикос	$3.9 \times 10^{-12}$	0.054	0.71	0.31
Тыква	$1.2 \times 10^{-12}$	0.028	0.71	0.54
Подсолнух	$0.5 \times 10^{-12}$	0.038	0.29	0.34

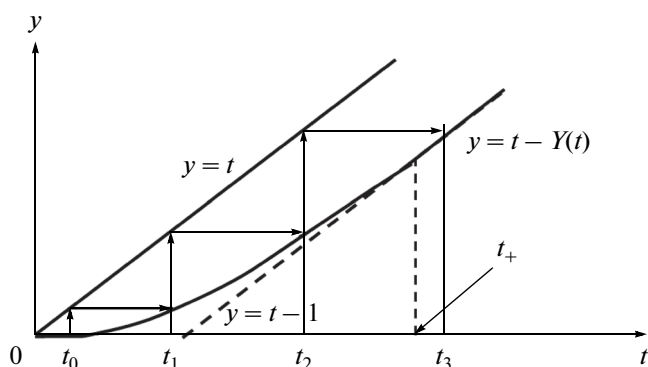


Рис. 5. Схема расчета функции  $G(t)$ .

стиц при  $\varphi(s) = s^2$ . Проводя в (17) замену перемен- ной интегрирования, получим

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

Дифференцируя это равенство, окончательно бу- дем иметь

$$F(a) = -2a^2 \frac{d}{da} \left( \frac{da}{dG(a^2)} \right). \quad (18)$$

Некорректность обратной задачи, очевидно, про- является в необходимости двукратного диффе- ренцирования функции  $G(t)$ , задаваемой экспе- риментально.

Проблема решения интегрального уравнения (17) в случае сферических частиц аналогична по своей природе некорректности процедуры (18), однако требует привлечения специальных итера- ционных численных методов. Ее обсуждение вы- ходит за рамки данной работы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведено обобщение ма- тематической модели сверхкритической экстрак- ции в рамках схемы сужающегося ядра на случай полидисперсного зернистого слоя измельченного растительного сырья. Найдено аналитическое ре- шение задачи расчета кривой выхода масла.

Учет полидисперсности фракционного соста- ва слоя обеспечивает практически идеальное со- гласование модели с известными эксперимен- тальными данными. Расчет ограниченных по продолжительности процессов СФЭ (на конеч- ных интервалах безразмерного времени) доста- точно проводить в приближении бидисперсного зернистого слоя. Адаптация модели для трех ви- дов сырья показала, что доля мелкой фракции пропорциональна удельной поверхности зерни- стого слоя, а размер ее частиц соответствует не- скольким (двум–трем) диаметрам клеток расти-

тельного сырья, независимо от степени измельче- ния. Для оценочных расчетов КВМ могут быть использованы асимптотические зависимости (13) и (14)–(15).

Описание длительных экспериментов требует более полной детализации функции распределе- ния частиц пористого зернистого слоя по разме- рам. В этой связи сформулирована обратная зада- ча определения фракционного состава слоя по экспериментальной КВМ. Проблема сведена к решению интегрального уравнения и по своей природе относится к классу некорректных задач. Для плоских частиц решение найдено аналитиче- ски. В общем случае предполагается применение специальной численной итерационной процеду- ры. Предварительные вычислительные экспери- менты показывают, что интегральный оператор для плоских частиц может быть использован в этой процедуре как эффективный предобуслав- ливатель, существенно повышающий скорость ее сходимости.

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$A(a)$  – площадь поверхности зерна размера  $a$ ,  $m^2$ ;  
 $a$  – размер частиц, равный радиусу для сфериче- ских и полутолщине для плоских частиц,  $m$ ;

$a_{\max}$  – максимальный размер зерен,  $m$ ;

$a_{sc}$  – масштаб размера частиц,  $m$ ;

$C$  – массовая концентрация раствора масла в сверхкритическом флюиде в поровом простран- стве,  $kg/m^3$ ;

$D_{\text{eff}}$  – эффективный коэффициент диффузии в зернах,  $m^2/c$ ;

$d$  – диаметр частиц крупной фракции,  $m$ ;

$d_1$  – диаметр частиц мелкой фракции,  $m$ ;

$F$  – функция распределения частиц по размерам;

$f$  – плотность объемного распределения частиц по размерам,  $m^{-1}$ ;

$L$  – высота реактора,  $m$ ;

$m$  – пористость зернистого слоя;

$q$  – плотность диффузионного потока масла из зерна размера  $a$  в поровое пространство,  $kg/(m^2 c)$ ;

$q_s$  – суммарная плотность диффузионного потока масла из зерен засыпки в поровое пространство,  $kg/(m^2 c)$ ;

$R$  – радиус ядра частицы,  $m$ ;

$t$  – время,  $c$ ;

$t_{sc}$  – масштаб времени,  $c$ ;

$t_-$  – продолжительность линейного этапа экс- тракции,  $c$ ;

$t_+$  – полное время экстракции,  $c$ ;

$V(a)$  – объем зерна размера  $a$ ,  $m^3$ ;

$v$  – скорость фильтрации флюида,  $m/c$ ;



$Y(z)$  – безразмерная кривая выхода масла из реактора;

$y$  – накопленная добыча масла из слоя  $[0; z]$ , нормированная на начальную массу масла в реакторе;

$z$  – координата, отсчитываемая от входного сечения вдоль оси экстрактора, м;

$\alpha$  – доля мелкой фракции;

$\delta$  – дельта-функция Дирака,  $m^{-1}$ ;

$\theta_0$  – отношение массы начальных запасов масла в частице зернистого слоя к ее объему,  $kg/m^3$ ;

$\theta_a$  – концентрация на поверхности зерна,  $kg/m^3$ ;

$\theta_*$  – равновесная (при заданных давлении и температуре) концентрация масла в сверхкритическом  $CO_2$ ,  $kg/m^3$ .

### ИНДЕКСЫ

$n$  – индекс, равный единице либо трем для плоских и сферических частиц соответственно.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Donelian A., Carlson L.H.C., Lopes T.J., Machado R.A.F. Comparison of extraction of patchouli (*Pogostemon cablin*) essential oil with supercritical  $CO_2$  and by steam distillation // J. Supercrit. Fluids. 2009. V. 48. № 1. P. 15.
2. Rout P.K., Naik S.N., Rao Y.R., Jadeja G., Maheshwari R.C. Extraction and composition of volatiles from *Zanthoxylum rhesta*: comparison of subcritical  $CO_2$  and traditional processes // J. Supercrit. Fluids. 2007. V. 42. № 3. P. 334.
3. Goto M., Roy B.C., Hirose T. Shrinking-core leaching model for supercritical fluid extraction // J. Supercrit. Fluids. 1996. V. 9. № 2. P. 128.
4. Doker O., Salgin U., Calimli A. Modeling of extraction of  $\beta$ -carotene from apricot bagasse using supercritical  $CO_2$  in packed bed extractor // J. Supercrit. Fluids. 2004. V. 28. № 1. P. 11.
5. Максудов Р.Н., Егоров А.Г., Мазо А.Б. и др. Математическая модель экстрагирования семян масличных культур сверхкритическим диоксидом углерода // Сверхкрит. флюиды: теория и практика. 2008. Т. 3. № 2. С. 20.
6. 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. [Егоров А.Г., Мазо А.Б., Максудов Р.Н. Экстракция полидисперсного зернистого слоя молотых семян масличных культур сверхкритическим диоксидом углерода // Теорет. основы хим. технологии. 2010. Т. 44. № 5. С. 498.]
7. Fiori L. Supercritical extraction of sunflower seed oil: experimental data and model validation // J. Supercrit. Fluids. 2009. V. 50. № 3. P. 218.
8. 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.
9. Roy B.C., Goto M., Hirose T. Extraction rates of oil from tomato seeds with supercritical carbon dioxide // Jpn. J. Chem. Eng. 1994. V. 27. № 6. P. 768.
10. 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.
11. Sovova H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical  $CO_2$  – I. Modelling of extraction curves // Chem. Eng. Sci. 1994. V. 49. № 3. P. 409.
12. Reverchon E., Marrone C. Modeling and simulation of the supercritical  $CO_2$  extraction of vegetable oils // J. Supercrit. Fluids. 2001. V. 19. № 2. P. 161.
13. Del Valle J.M., Aguilera J.M. An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical  $CO_2$  // Ind. Eng. Chem. Res. 1988. V. 27. № 8. P. 1551.