



**Материалы**  
**V Всероссийская школа-конференция**  
**молодых ученых**  
**«Сверхкритические флюидные технологии**  
**в решении экологических проблем»**

4-6 июня 2014 г.

Соловки  
2014

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
СЕВЕРНЫЙ (АРКТИЧЕСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМЕНИ Н.С. КУРНАКОВА  
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РАН  
ИНСТИТУТ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ СЕВЕРА  
ФОНД ДМИТРИЯ ЗИМИНА «ДИНАСТИЯ»  
ЗАО «ШАГ»  
ЖУРНАЛ «СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ: ТЕОРИЯ И  
ПРАКТИКА»**

**Материалы  
V Всероссийской школы - конференции  
молодых учёных «Сверхкритические  
флюидные технологии в решении  
экологических проблем»**

**4 – 6 июня 2014 г.**

**Соловки  
2014**

УДК 504:66(082)  
ББК 20.1:35.71я43  
С24

V Всероссийская школа - конференция молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» проводится при финансовой поддержке фонда Дмитрия Зимины «Династия» № SS14-62 и ЗАО «ШАГ».

**Редакционная коллегия:**

К.Г. Боголицын, доктор химических наук, профессор;  
Т.Э. Скребец, кандидат химических наук

**С24 Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем:** Материалы докладов V Всероссийской школы - конференции молодых учёных (4 – 6 июня 2014 года) – Соловки, 2014.М.: ООО «Ваш полиграфический партнер», 2014 – 102 с.

В сборнике представлены материалы докладов участников V Всероссийской школы-конференции молодых учёных «Сверхкритические флюиды в решении экологических проблем». Цель конференции - обмен знаниями и обсуждение современного состояния и достижений научно-исследовательской работы молодых учёных в области сверхкритических технологий.

Материалы публикуются в авторской редакции.

ISBN 978-5-4253-0734-7

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОПТИМИЗАЦИИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

*А.А. Саламатин, А.Г. Егоров*

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

В работе изучается оптимизация процесса сверхкритической флюидной экстракции на основе трех управляющих параметров: функция объемного распределения молотых полидисперсных частиц растительного сырья по размеру, способ их упаковки в аппарат и зависимость скорости фильтрации от времени. Процесс описывается моделью сужающегося ядра, в рамках которой определен оптимальный способ упаковки частиц в аппарат, максимизирующий темпы экстракции в каждый момент времени. При степени измельчения, большей некоторого известного уровня, данная упаковка позволяет проводить исчерпывающую экстракцию за минимально возможное время и использовать растворитель наиболее эффективно – у выходного сечения аппарата концентрация масла равна равновесной в течение всего процесса.

Одной из наиболее наукоемких технологий, использующих сверхкритические флюиды [1], является сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ). Она проводится при невысоких температурах (от 31°C) за счет фильтрации растворителя через зернистый слой, составленный из частиц измельченного растительного сырья. СФЭ безвредна для окружающей среды, поэтому она постепенно заменяет традиционные методы экстракции, основанные на применении органических растворителей.

Вследствие этого внимание уделяется не только “химическому” [2] направлению оптимизации, но и поиску оптимальных условий работы экстракционной установки, которые обеспечивают наибольшие темпы добычи целевых веществ при минимальных затратах растворителя – “технологическое” направление оптимизации. Соответствующие задачи рассматривают пространственные характеристики аппарата, а также степень измельчения сырья и зависимость расхода растворителя со временем в качестве управляющих параметров.

Полидисперсное приближение молотых частиц сырья подразумевает возможную неоднородность в распределении этих частиц по аппарату. Поэтому в данной работе введена и рассматривается в качестве дополнительного управляющего параметра функция упаковки  $\chi$ , характеризующая способ упаковки полидисперсных частиц в экстрактор. Численные расчеты и аналитические результаты показывают, что

отклонение функции  $\chi$  от равномерной упаковки (РУ), соответствующей идеальному перемешиванию частиц в аппарате и предполагаемой при моделировании СФЭ, может существенно сказаться на темпах экстракции.

В данной работе вопросы оптимизации изучались на основе модели сужающегося ядра (модель SC), исходная формулировка которой предложена в работе [3] и обобщена на полидисперсный случай в работах [4-6]. Для удобства изложения основных результатов обозначим через  $z$  безразмерную пространственную координату, изменяющуюся от 0 до 1 для входного и выходного сечения аппарата соответственно,  $t$  – безразмерное время,  $a$  – безразмерный размер частиц сырья (радиус для сфер, полутолщина для пластинок). Через  $y(t, z)$  обозначим долю масла, экстрагированного из части засыпки  $[0; z]$  к моменту времени  $t$  экстракции.

Степень измельчения молотых частиц характеризуется функцией  $F(a)$  объемного распределения частиц по размеру и ее плотностью  $f(a)$ ;  $dF = fda$ . Функция упаковки  $\chi(a, z)$  означает плотность объемного распределения частиц по размеру  $a$  в сечении  $z$  аппарата. Зависимость скорости фильтрации от времени обозначим через  $v(t)$ . Эти три величины рассматриваются как управляющие параметры в задаче минимизации времени  $t_+$  полной экстракции при ограничении, выражающем закон сохранения числа частиц заданного размера  $a$

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

Функция  $y$  при  $z = 1$  определяет важную характеристику процесса  $Y(t) = y(t, 1)$  – кривую выхода масла (КВМ), измеряемую в эксперименте. КВМ позволяет задать условие для определения  $t_+$ :  $Y(t_+) = 1$ , а также она используется для адаптации модели и характеризует темпы экстракции.

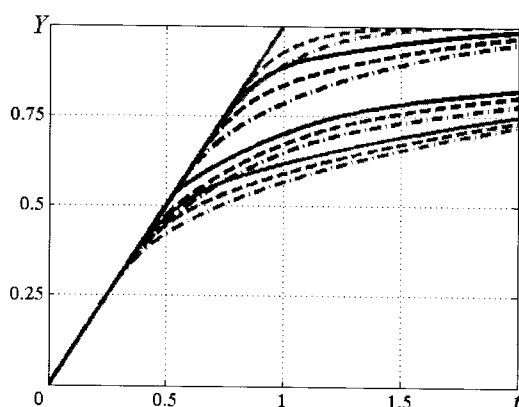
Обозначая через  $H$  – высоту,  $S$  – площадь сечения аппарата,  $e$  – пористость зернистого слоя,  $\theta$  – концентрацию насыщения масла в растворителе,  $D$  – коэффициент эффективной диффузии масла по каналам частиц сырья,  $m_{oil}$  – исходную массу масла, запасенного в экстрагируемом сырье, выразим масштабы для безразмерных величин, обозначенные индексом “sc”

$$z_{sc} = H; \quad v_{sc} = \frac{m_{oil}}{\theta \cdot S t_{sc}}; \quad a_{sc}^2 = 2nDt_{sc} \frac{\theta \cdot HS(1-e)}{m_{oil}}; \quad y_{sc} = m_{oil}.$$

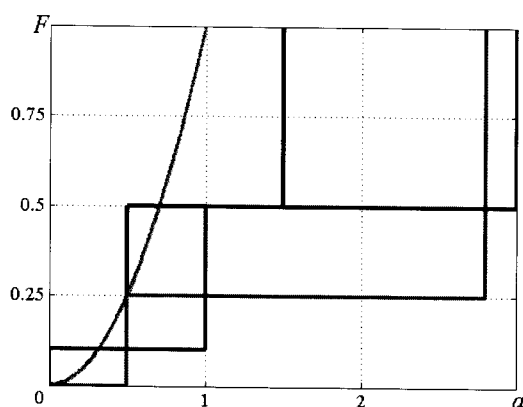
Здесь параметр  $n$  равен 1 или 3 для плоских и сферических частиц соответственно, а масштаб времени  $t_{sc}$  выбран как время прокачки минимального

объема  $q_s = m_{oil} / \theta_s$  экстрагента, способного полностью растворить исходные запасы масла. Поэтому  $t_+ \geq 1$ .

При исследовании задачи минимизации времени  $t_+$  аналитически было показано, что для любых законов изменения скорости фильтрации  $v$  со временем и для любой функции распределения  $F(a)$  достаточно рассматривать единственный способ упаковки, который был назван локально монодисперсная стратифицированная (ЛМС) упаковка. Она подразумевает, что частицы должны быть отсортированы по размеру и упакованы в аппарат монодисперсными слоями так, чтобы размер частиц в слоях монотонно уменьшался от входного сечения аппарата к выходному. Соответствующая зависимость размера частиц  $a^{\wedge}(z)$  от высоты определяется из уравнения  $F(a^{\wedge}) = 1 - z$ .



**Рисунок 1:** КВМ для различных функций распределения (см. Рисунок 2) в случае сферических частиц. Пунктирные, сплошные и штрих-пунктирные линии соответствуют РУ, ЛМС и ОЛМС упаковкам.



**Рисунок 2:** функции распределения частиц для расчетных КВМ (см. Рисунок 1). Розовая линия – парабола  $F(a) = a^2$  – обеспечивает наилучшие темпы экстракции при ЛМС упаковке и постоянной скорости  $v$ .

Отличительной особенностью ЛМС упаковки по сравнению с другими оптимальными упаковками является то, что она максимизирует количество масла, выработанного из аппарата в каждый момент времени СФЭ среди всех возможных способов упаковки. Полностью противоположными свойствами обладает обратная ЛМС (ОЛМС) упаковка – наихудшая упаковка, максимизирующая время полной экстракции и минимизирующая КВМ для каждого  $t$ . Она подразумевает, что размер частиц в аппарате монотонно увеличивается к его выходному сечению. Сравнение трех упаковок, выделенных в этой работе, для некоторых функций  $F(a)$ , изображенных на рисунке 2, приведено на рисунке 1. Здесь изображены расчетные КВМ при  $v \equiv 1$  для сферических частиц.

Оказалось, что для каждой функции  $v(t)$  можно указать оптимальную область функций  $F$  – область, состоящую из функций распределения, ЛМС упаковки которых при фиксированной скорости фильтрации  $v(t)$  вырабатывается за время  $t_+ = 1$ . Например, при  $v \equiv 1$  эта область для обоих типов частиц имеет одинаковую форму с границей  $F(a) = a^2$  (см. рисунок 2). Существование таких областей говорит о том, что при выбранном законе варьирования скорости фильтрации для проведения СФЭ с минимальными затратами растворителя достаточно измельчить сырье так, чтобы соответствующая функция  $F$  проходила внутри этой области, и упаковать сырье в аппарат в соответствие с ЛМС упаковкой. Оптимальность использования растворителя в этом случае связана с тем, что у выходного сечения аппарата концентрация экстрактивных веществ в растворителе равна равновесной в течение всего процесса.

Дальнейшее исследование задачи сводится к поиску скорости фильтрации, максимально расширяющей область оптимальных распределений. Для сферических частиц численные расчеты в программе SFESim [7] показали принципиальную возможность существенного расширения оптимальной области при рассмотрении монотонно убывающих функций  $v(t)$ . Определение оптимальной скорости фильтрации позволит максимально снизить требуемую степень измельчения сырья.

В заключение отметим, что так как решение предлагаемой задачи оптимизации наряду с минимизацией времени полной экстракции определяют условия наиболее экономичного использования растворителя, то при рассмотрении нетривиальных функций  $v(t)$  становится возможным дополнительно уменьшить время проведения СФЭ, если отказаться от исчерпывающей экстракции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Schutz, E. Supercritical Fluids and Applications - A Patent Review / E. Schutz // Chemical Engineering Technology.- 2007.- Vol. 30, № 6.- P. 685-688
- [2] Experimental design of supercritical fluid extraction – A review / K.M. Sharif, M.M. Rahman, J. Azmir et. al. // Journal of Food Engineering.- 2014.- Vol. 124.- P. 105-116
- [3] Goto, M. Shrinking-core leaching model for supercritical fluid extraction / M. Goto, B.C. Roy, T. Hirose // The Journal of Supercritical Fluids.- 1996.- Vol. 9, № 2.- P. 128-133
- [4] Математическая модель экстрагирования семян масличных культур сверхкритическим диоксидом углерода / Р.Н. Максудов, А.Г. Егоров, А.Б. Мазо и др. // Сверхкритические флюиды: теория и практика.- 2008.- Т. 3, № 2.- С. 20-32
- [5] Егоров, А.Г. Экстракция полидисперсного зернистого слоя молотых семян масличных культур сверхкритическим диоксидом углерода / А.Г. Егоров, А.Б. Мазо, Р.Н. Максудов // Теоретические основы химической технологии.- 2010.- Т. 44, № 5.- С. 498-506
- [6] Егоров, А.Г. Прямые и обратные задачи сверхкритической экстракции из полидисперсного зернистого слоя растительного материала / А.Г. Егоров,

А.А. Саламатин, Р.Н. Максудов // Теоретические основы химической технологии.- 2014.- Т. 48, № 1.- С. 43-51

[7] Саламатин, А.А. Supercritical fluid extraction simulator (SFESim) // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014612758 от 06.03.2014.



## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
<b>ПРОГРАММА V ВСЕРОССИЙСКОЙ ШКОЛЫ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ</b>	3
<i>О.Н. Федяева, А.А. Востриков</i>	
<b>УТИЛИЗАЦИЯ ТОКСИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ</b>	14
<i>С.А. Лермонтов, А.Н. Малкова, Н.А. Сипягина, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов</i>	
<b>АЭРОГЕЛИ – НОВЫЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ</b>	17
<i>К.Г. Боголицын</i>	
<b>ПОВЕДЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ЛИГНОУГЛЕВОДНОЙ МАТРИЦЫ В УСЛОВИЯХ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК</b>	19
<i>О.И. Покровский, О.О. Паренаго, В.В. Лунин</i>	
<b>ВОЗМОЖНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ</b>	23
<i>М.Д. Самсонов, Т.И. Трофимов, С.Е. Винокуров, Ю.М. Куляко, Б.Ф. Мясоедов</i>	
<b>СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ КАК МЕТОД ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, УРАНА И ТОРИЯ ИЗ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ</b>	27
<i>О.С. Бровко, А.Д. Ивахнов, Т.А. Бойцова, И.А. Паламарчук, К.Г. Боголицын, Н.А. Вальчук</i>	
<b>ВЫДЕЛЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЛИШАЙНИКОВ АРКТИЧЕСКИХ ТЕРРИТОРИЙ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ</b>	30
<i>А.М. Воробей, К.Б. Устинович, С.В. Савилов, О.О. Паренаго, В.В. Лунин</i>	
<b>НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АНТИРАСТВОРИТЕЛЯ</b>	34
<i>С.В. Востриков, Т.Н. Нестерова, И.А. Нестеров, А.Г. Назмутдинов, Р.М. Чекалин</i>	
<b>ИЗМЕРЕНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ И МАКСИМАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ЖИДКОЙ И ПАРОВОЙ ФАЗ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ</b>	36
<i>Р.Ф. Галлямов, А.Т. Галимова, К.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров</i>	
<b>СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ДИОКСИД УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ</b>	39
<i>А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец, К.Г. Боголицын</i>	
<b>ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПЕРЕРАБОТКЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ</b>	43
<i>А.С. Копылов, А.В. Черкасова, Н.Н. Глаголев, А.Б. Соловьева</i>	
<b>ОБРАЗОВАНИЕ ОКРАШЕННЫХ ФОРМ ИНДОЛИНОВЫХ СПИРОСОЕДИНЕНИЙ ПРИ ИХ ВВЕДЕНИИ В ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ ПОЛИМЕРЫ В УСЛОВИЯХ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА.</b>	47

<i>С.А. Коршаков, А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец</i>	51
<b>ВЫДЕЛЕНИЕ ХЛОРОФИЛЛОВ ИЗ ХВОИ ЕЛИ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ</b>	
<i>А.А. Красикова, К.Г. Боголицын, Я. Гравитис, М.А. Гусакова, А.Д. Ивахнов, Д.Г. Чухчин</i>	
<b>ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ (ВЗРЫВНЫМ АВТОГИДРОЛИЗОМ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ) НА СТРУКТУРУ КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКИ</b>	55
<i>Н.С. Нестеров, П.М. Елецкий, В.П. Пахарукова, Е.Ю. Герасимов, З.С. Винокуров, О.Н. Мартьянов</i>	
<b>СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ CO<sub>2</sub> КАК «ЗЕЛЁНАЯ» СРЕДА ДЛЯ СИНТЕЗА НОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ</b>	60
<i>А.Е. Николайчик, А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец</i>	
<b>ЭКСТРАКЦИЯ СЕМЯН РАПСА СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА</b>	63
<i>Д.В. Овчинников, К.Г. Боголицын, Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков, Д.И. Фалев</i>	
<b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ</b>	66
<i>А.А. Саламатин, А.Г. Егоров</i>	
<b>ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОПТИМИЗАЦИИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ</b>	71
<i>Ameer Abed Jaddoa, А.А. Захаров, Т.Р. Биалов, Ф.М. Гумеров.</i>	
<b>РЕШЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ СРЕД</b>	76
<i>Д.И. Фалёв, Д.С. Косяков, Н.В. Ульяновский, Д.В. Овчинников</i>	
<b>СУБКРИТИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ПЕНТАЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ</b>	80
<i>И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров, Ю.Г. Галяметдинов, В.В. Осипова</i>	
<b>ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО АНТИРАСТВОРИТЕЛЯ</b>	85
<i>А.В. Черкасова, Н.Н. Глаголев, А.Б. Соловьева</i>	
<b>ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА СПИРООКСАЗИНОВ, ВВЕДЕННЫХ В ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ В СРЕДЕ СК-CO<sub>2</sub></b>	88
<i>И.В. Шершнев, Н.Н. Глаголев, Н.А. Брагина, А.Б. Соловьева</i>	
<b>ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ХОЛЕСТЕРИНА В ПРИСУТСТВИИ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА</b>	92
<i>А.В. Шляхтин, И.Э. Нифантьев, Д.А. Леменовский, В.В. Багров, А.Н. Тавторкин</i>	
<b>ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЛАКТИДА НА ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЯХ В ОБЫЧНЫХ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СРЕДАХ</b>	96