

КИНЕТИКА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ: ХАРАКТЕРНЫЕ МАСШТАБЫ, ОПТИМИЗАЦИЯ И ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ

А.А. Саламатин

Казанский (Приволжский) федеральный университет

arthouse131@rambler.ru

Аннотация. Представлены результаты моделирования процесса сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) масла из молотого растительного сырья. На основе общей модели массопереноса для частицы выявлен новый режим экстракции и определены границы применимости двух известных предельных вариантов модели. На основе одного из этих вариантов – концепции сужающегося ядра – изучено влияние полидисперсности зернистого слоя на темпы экстракции, сформулированы обратные задачи восстановления функции распределения частиц по кривой выхода масла из аппарата. При решении оптимизационных задач определены аналитические выражения для наилучшего способа упаковки частиц в аппарат и зависимости расхода растворителя от времени.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Республики Татарстан в рамках научного проекта номер 15-41-02542 р_поволжье_a.

АНАЛИЗ МАСШТАБОВ ОБЩЕЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА

Общая (диффузионная) модель массопереноса внутри индивидуальной частицы молотого растительного сырья учитывает его клеточное строение и существование двух транспортных систем – апопластной и симпластной. Клетки (характерного размера a_c), рассматриваемые в приближении сосредоточенных емкостей, содержат запасенные извлекаемые вещества и соединены проводящими каналами симпласта – плазмодесмами. Эта транспортная система отделена от апопласта, состоящего из клеточных стенок и межклеточного пространства, проницаемой клеточной мембраной, характеризуемой коэффициентом массоотдачи β_c . Будем считать, что во время экстракции растворенные вещества (масло) диффундируют к поверхности частиц по транспортным системам по закону Фика, соответствующие коэффициенты эффективной диффузии обозначим через D_a и D_s .

Анализ характерных масштабов для индивидуальной частицы размера a сводится к рассмотрению трех безразмерных комплексов

$$\Theta = \frac{\theta_*}{x_s^0}, \quad M = \frac{a^2 \beta_c}{D_a a_c}, \quad d_s = \frac{D_s}{D_s + D_a}.$$

Первый параметр, равный отношению концентрации насыщения раствора θ_* к начальным запасам масла x_s^0 , характеризует масляность сырья. В работе рассматривается случай $\Theta \ll 1$, соответствующий высоким начальным запасам масла. Значения второго параметра определяют режим экстракции внутри частицы.

В литературе известны две предельные модели экстракции, границы применимости которых определены на основе сформулированной диффузионной модели. Как показано в результате разложения по малым параметрам, модель целых и разрушенных клеток (ВКС) соответствует случаю $d_s \ll M \ll 1$. Этот предельный режим сводится к рассмотрению всей частицы в приближении сосредоточенной емкости. Второй режим, модель сужающегося ядра (СЯ), возникает при $d_s \rightarrow 1$ и/или $M \gg 1$. В этом случае в частице образуется узкий диффузионный фронт, по одну сторону которого расположено масляное сужающееся ядро, а внешняя область является транспортной зоной истощения, где текущие запасы масла не превосходят концентрации насыщения θ_* .

Среди всех случаев, соответствующих $d_s > 0$, отдельно выделим новый предельный режим, являющийся комбинацией режимов СЯ и ВКС и реализующийся при $d_s \approx M \ll 1$. В этих условиях высокая проводимость каналов симпласта по сравнению с проницаемостью мембран приводит к образованию внешней зоны истощения и узкого диффузионного фронта, характерных для режима сужающегося ядра, а одновременная высокая проводимость клеточных стенок способствует равномерной выработке масла из сужающегося ядра, что соответствует режиму ВКС.

Важно отметить тот факт, что в случае типичного разброса размеров частиц в аппарате при некоторых значениях β_c в полидисперсном зернистом слое может возникать целый спектр режимов: ВКС для мелкодисперсных фракций, общий диффузионный режим для частиц средних размеров и режим СЯ для крупнодисперсных фракций. Однако из-за малости характерных времен экстракции мелких, пылевых, частиц схематизация процессов массопереноса в них практически не сказывается на измеряемой в экспериментах интегральной характеристике процесса – кривой выхода масла (целевых соединений) из аппарата.

Полная модель процесса включает также и схематизацию процессов массопереноса в поровом пространстве аппарата. Часто рассматривается нестационарное конвективное приближение потока растворителя с учетом продольной дисперсии растворенных веществ. Однако в работе [1] показано, что в случае масляных культур и типичных расходов растворителя достаточно рассматривать квазистационарное приближение без учета продольной дисперсии, что и подразумевается в дальнейшем.

ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ ЗЕРНИСТОГО СЛОЯ

Как показали экспериментальные [2, 3] и численные [4] исследования, полидисперсность зернистого слоя всегда оказывает сильно выраженное влияние на динамику экстракции масла из аппарата, анализируемую по кривой выход масла (КВМ) – доли масла, извлеченного из аппарата к текущему моменту времени t . При этом возникновение спектра различных режимов экстракции в зернистом слое оказывает не столь существенное влияние по сравнению с эффектами, связанными с постепенным истощением мелкодисперсных частиц, что приводит к уменьшению эффективной удельной поверхности сырья, рассчитываемой как удельная поверхность неистощенного (активного) сырья.

Принципиальным является то, что достаточно резкая смена динамики экстракции характерна как для измельченного материала, не подвергавшегося предварительному просеиванию, так и для отдельных (псевдо-монодисперсных) фракций, выделенных в результате ситового анализа и, как следствие, рассматриваемых в монодисперсном приближении, причем в последнем случае КВМ демонстрирует явную двухмасштабность процесса, которую можно объяснить наличием в псевдо-монодисперсных навесках сырья фракций мелкодисперсных частиц (пыли, $a \sim 10^{-5}$ м), удерживаемых частицами основной (крупнодисперсной) фракции с характерным размером $a \sim 10^{-3}$ м за счет адгезии. Жирное, клейкое масло является связующим веществом. В рамках этого предположения на первом участке (линейного роста КВМ), соответствующем максимальным темпам выработки целевых соединений, экстрагируются преимущественно пылевые частицы. После того, как масло в них остается пренебрежимо мало, единственным источником целевых соединений становится фракция крупных частиц, и эффективная удельная поверхность сырья уменьшается на 1–2 порядка, что приводит к резкому снижению темпов выработки масла, т. е. к уменьшению наклона КВМ.

В работах [2, 3, 5] показано, что псевдо-монодисперсные фракции при типичных для лабораторных условий временах экстракции t_{sc} могут быть описаны в бидисперсном приближении. Привлечение более простой (чем диффузионная) модели сужающегося ядра уже позволяет достичь хорошего согласия теоретических расчетов и экспериментальных данных [2, 3, 5]. В таком приближении зернистого слоя основными параметрами процесса становятся объемная доля пылевой фракции и коэффициент эффективной диффузии масла по транспортным каналам апопласта ($\beta_c \rightarrow \infty$, $D_s \rightarrow 0$). В дополнение к этому были получены асимптотические разложения [2, 3, 5] для продолжительности первого этапа, которая определяется объемной долей пыли, и для КВМ на втором этапе экстракции, зависящей от коэффициента диффузии и размера частиц крупнодисперсной фракции в навеске.

ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ

Другой практически важный вопрос, возникающий при рассмотрении полидисперсных засыпок, связан с определением оптимального способа измельчения сырья, то есть необходимо определить класс функций $F(a)$ объемного распределения частиц по размерам, который соответствует оптимальной (в некотором смысле) КВМ $Y(t)$. Для решения этой проблемы необходимо разработать методы решения обратных задач восстановления функции распределения F по известной (измеренной в эксперименте) КВМ.

В работе [3] представлено аналитическое решение этой задачи для частиц плоской формы, а в работе [6] предложен оригинальный алгоритм решения в случае частиц сферической формы, основанный на двухслойном итерационном методе с выбором оператора для плоских частиц в качестве предобуславливателя. Дальнейшее исследование (некорректной) задачи подразумевает выбор подходящего способа ее регуляризации. Это может быть сделано в рамках, например, метода отыскания квазирешения. Предварительный анализ задачи показал, что минимальный набор параметров, характеризующих восстанавливаемую функцию распределения, должен явным образом включать объемную долю и размер частиц пыли и удельную поверхность сырья. Дальнейшее расширение параметрического пространства определяется в основном способом аппроксимации фракции основных (крупнодисперсных) частиц.

ЗАДАЧА ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА СФЭ

Одна из постановок задачи оптимизации в теории СФЭ предполагает максимизацию объемной доли масла α (целевой функции), экстрагированной из зернистого слоя за фиксированный период времени t_{sc} . Управляющими параметрами могут быть выбраны дисперсный состав зернистого слоя, способ упаковки полидисперсных частиц в аппарат, а также переменный во времени расход растворителя $q(t)$. Первый параметр описывается в терминах функции $F(a)$ объемного распределения частиц по характерному размеру a . Эта функция (как и ее плотность f) является характеристической сырья, образовавшегося в результате измельчения. Способ упаковки частиц выражается функцией $\chi(a, z)$, равной плотности их объемного распределения по размеру в заданном сечении z аппарата. Зависимость χ от распределения F выражает закон сохранения числа частиц заданного размера a и, следовательно, подразумевает наличие в постановке задачи следующего ограничения

$$\forall a: f(a) = \int_0^H \chi(a, \zeta) d\zeta,$$

где H – высота аппарата.

Отдельно необходимо обсудить ограничения, накладываемые на расход растворителя $q(t)$. Из физических соображений следует, что чем больше полный расход, тем больше целевых веществ удастся извлечь из сырья. В связи с этим в рассматриваемой постановке предлагается зафиксировать полный расход Q растворителя за все время процесса t_{sc} и рассматривать функции $q(t)$, удовлетворяющие закону сохранения полного расхода

$$\int_0^{t_{sc}} q(\tau) d\tau = Q.$$

В рамках модели сужающегося ядра и упрощенной схематизации [1] фильтрующегося потока для этой задачи получено [7, 8] аналитическое представление оптимальной упаковки частиц в аппарат, в которой каждое сечение z экстрактора содержит частицы единственного размера $a_0(z)$, определяемого из следующего тождества

$$F(a_0(z)) = 1 - z/H. \quad (1)$$

Из условия (1) следует, что размер частиц монотонно убывает от входного сечения аппарата ($z = 0$) к выходному ($z = H$). Такая упаковка названа локально-монодисперсной стратифицированной (ЛМС) упаковкой. В работе [8] показано, что обратная ЛМС (ОЛМС) упаковка, когда размер частиц монотонно возрастает от $z = 0$ к $z = H$, соответствует наименьшей степени экстракции при заданных F и q . Результаты по упаковкам справедливы для любых значений параметров (t_{sc} , F , q , Q).

Дальнейшее исследование оптимизационной задачи было сведено к определению такого оптимального расхода $q_0(t)$, который для ЛМС упаковки (как оптимальной) и фиксированных Q и уровня α_0 выработки зернистого слоя максимизирует средний размер частиц в аппарате. Численные расчеты показали, что оптимальный расход слабо зависит от значений Q и α_0 , и хорошо описывается аналитическим выражением, подробно обсуждаемым в [7].

Вычислительные эксперименты с различными функциями распределения F показали, что наибольшая эффективность оптимизации возможна при высокой полидисперсности зернистого слоя. Однако, если в слое присутствуют лишь относительно крупные частицы (которые не могут быть полностью экстрагированы за фиксированное время t_{sc}), то переупаковка частиц и использование оптимального расхода $q_0(t)$ не приводят к существенному росту выхода масла α по сравнению с традиционно используемыми на сегодняшний день равномерной упаковкой, $\chi = f$, и постоянным расходом, $q = Q/t_{sc}$.

Высокая полидисперсность зернистого слоя действительно наблюдается в экспериментах, о чем косвенно свидетельствует форма кривой выхода масла (КВМ) и что явно подтверждается непосредственными микроскопическими исследованиями молотых просеянных частиц [2, 3, 5]. Однако использование оптимизационного потенциала, связанного с переупаковкой частиц, на сегодняшний день кажется невозможным в силу проблем, связанных с разделением мелко- и крупнодисперсных фракций масличного сырья.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Республики Татарстан в рамках проекта № 15-41-02542 р_поволжье_a.

Литература

1. Максудов Р.Н., Егоров А.Г., Мазо А.Б., Аляев В.А., Абдуллин И.Ш. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2008. Т. 2. С. 20-32.
2. Egorov A.G., Salamatin A.A. // Chemical Engineering and Technology. 2015. V. 38 (7). P. 1203-1211.
3. Егоров А.Г., Саламатин А.А., Максудов Р.Н. // Теоретические основы химической технологии. 2014. Т. 48 (1). С. 43-51
4. Саламатин А.А. // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014612758 от 06.03.2014.
5. Саламатин А.А., Егоров А.Г., Максудов Р.Н., Аляев В.А. // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16 (22). С. 74-77.
6. Саламатин А.А., Егоров А.Г. // Обратные краевые задачи и их приложения (ОКЗ и их приложения): материалы конференции (г. Казань, 20–24 октября, 2014 г.) [Электронный ресурс]: (тексто-графические материалы), 2014.
7. Salamatin A.A., Egorov A.G.// J. of Supercritical Fluids. 2015. V. 105. Available on-line.
8. Егоров А.Г., Саламатин А.А. // Изв. вузов. Математика. 2015. № 2. С. 59-69.