

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ КОНВЕКТИВНОЙ ДИФФУЗИИ НА КИНЕТИКУ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ БИДИСПЕРСНЫХ ЗЕРНИСТЫХ СЛОЕВ

А.А. Саламатин

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

arthur.salamatin2@gmail.com

Поступила в редакцию 10.07.2016 г.

Представлен вывод гидродинамических уравнений общей модели процесса сверхкритической флюидной экстракции на основе подхода механики сплошных сред. Межфазный массообмен описывается в рамках модели сжимающегося ядра. Полная система дифференциальных уравнений баланса макроскопических характеристик сведена к одномерной постановке и учитывает эффект конвективной диффузии вдоль основного направления фильтрации растворителя. Значения коэффициента конвективной диффузии вычислялись по известным из литературы корреляционным формулам для процесса фильтрации сверхкритического CO₂. На основе построенной модели в ходе численного моделирования исследуется влияние конвективной диффузии на кинетику процесса при типичных лабораторных условиях экстракции. Показано, что текущее накопление экстракта, рассчитанное в рамках модели, учитывающей конвективную диффузию, отличается от результатов расчетов с применением приближенного подхода, пренебрегающего этим макроскопическим эффектом, не более чем на 10 %. Аналогичное сравнение проведено для выходной концентрации целевых соединений; различие достигает 200 %.

К л ю ч е в ы е с л о в а: сверхкритическая флюидная экстракция, масличные культуры, полидисперсный зернистый слой, конвективная диффузия, число конвективной диффузии.

ВВЕДЕНИЕ

Сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) — современный технологический процесс, применяемый для извлечения ценных природных соединений из молотого растительного сырья [1—3]. При экстракции используются нетоксичные растворители, щадящие условия проведения процесса предотвращают распад высокомолекулярных органических соединений. При подготовке СФЭ растительное сырье (стебли, лепестки, семена и т.д.) измельчается до характерного размера, не превышающего 1—2 мм, и помещается в аппарат-экстрактор цилиндрической формы. В результате из частиц молотого сырья формируется искусственный полидисперсный зернистый слой (рис. 1а), через который фильтруется растворитель при заданной, обычно постоянной, скорости потока. Растворитель пропитывает сырье, растворяет в себе запасенные в растительных клетках целевые соединения (масло), которые по внутренним транспортным каналам диффундируют к поверхности частиц и выносятся фильтрующимся потоком к выходному сечению аппарата.

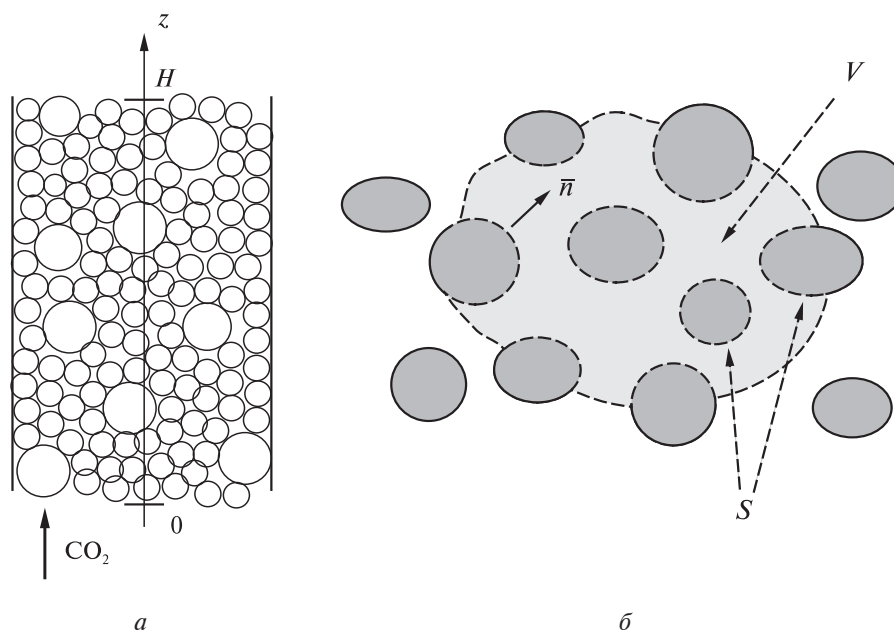


Рис. 1. *a* — зернистый слой, составленный из сферических частиц двух размеров; *б* — увеличенный элемент слоя и параметры осреднения: V — объем осреднения, ограниченный пунктирной линией, S — граница раздела фаз

При интерпретации результатов лабораторных экспериментов широко применяются методы математического моделирования [4—11]. Математическую модель СФЭ принято формулировать в рамках подхода механики сплошных сред [12]. При этом исходят, как правило, из микроскопического баланса массы [13, 14], записанного для пространства пор зернистого слоя, заполненного раствором экстрагента и экстрагированных веществ. Экстракт традиционно представляется как один компонент, растворимость которого в CO_2 характеризуется концентрацией насыщения θ_* . Гидродинамическое описание процесса фильтрации раствора проводят в рамках приближения несжимаемой жидкости.

Осреднение микроскопического уравнения баланса [12—15] приводит к макроскопическому уравнению, записанному относительно средней (макроскопической) характеристики процесса — массовой концентрации c целевых соединений. Последняя является непрерывной величиной и характеризует раствор как сплошную среду (континуум), заполняющую весь объем аппарата наряду с молотыми частицами (второй континуум). Макроскопические величины принципиально отличаются от их локальных (микроскопических) аналогов, определенных, как правило, только в объеме одной из фаз. В рассматриваемой макроскопической модели физико-химические особенности процесса СФЭ выражаются ее адаптационными (эффективными) параметрами, такими как коэффициент диффузии D_{eff} масла внутри сырья, концентрация насыщения θ_* , начальные запасы целевого (извлекаемого) продукта θ_0 . Их значения существенным образом зависят от природы растительного сырья, а также от давления и температуры, при которых осуществляется экстракция. Дальнейшая детализация описания процесса СФЭ требует более глубокого изучения термодинамических свойств и растворимости экстракта с учетом его многокомпонентности. Исследование этих вопросов представляется

одним из наиболее актуальных направлений развития СФЭ в ближайшем будущем, однако выходит за рамки данной теоретической работы.

Получаемое в результате осреднения макроскопическое уравнение имеет классическую форму законов сохранения [12, 15] и содержит требующие дополнительной конкретизации величины: локальный макроскопический поток массы \bar{j} извлекаемого продукта и макроскопическую объемную плотность его источников σ . Для этого служат конститутивные соотношения. Первое позволяет выразить поток через макроскопическую концентрацию и тензор конвективной диффузии [13–15]. Второе соотношение определяется моделью, сформулированной на уровне отдельной частицы, и конкретизирует источники массы, которые в макроскопическом приближении являются следствием межфазного массообмена, вызванного диффузией целевых соединений с поверхности частиц в растворитель (рис. 1б).

Формулировка адекватных конститутивных соотношений, связывающих поток и источник с концентрацией c , является предметом обсуждения в современной литературе, посвященной вопросам моделирования СФЭ. В данной работе используется выражение для межфазного массообмена, полученное в рамках известной концепции сжимающегося ядра [4, 8]. Основное внимание уделено оценке влияния эффекта конвективной диффузии на количественные характеристики процесса, такие как концентрация c и зависимость выхода масла Y от времени. При вычислении значений коэффициента конвективной диффузии использованы эмпирические корреляционные зависимости [16–18]. Важно отметить, что эти формулы в силу своей простоты традиционно применяются при интерпретации экспериментальных данных вне зависимости от условий процесса и класса растительного сырья, но получены они при анализе размытия метки, импульсно вводимой в фильтрующийся поток сверхкритического растворителя. Вопрос о возможности применения этих зависимостей при анализе СФЭ остается открытым и выходит за рамки представленной работы.

ОСРЕДНЕНИЕ МИКРОСКОПИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

При формулировке замкнутой макроскопической модели СФЭ будем исходить из микрокопического балансового уравнения

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \operatorname{div}(\bar{U}C) + \operatorname{div}\bar{J}(C) = 0, \quad (1)$$

условия несжимаемости жидкой фазы

$$\operatorname{div}\bar{U} = 0 \quad (2)$$

и граничных условий

$$\left(\bar{U} \cdot \bar{n}\right)\Big|_S = 0, \quad \left(\bar{J}(C) \cdot \bar{n}\right)\Big|_S = Q(C), \quad (3)$$

где t — время; C — микрокопическая массовая концентрация целевых соединений в жидкой фазе, нормированная на концентрацию насыщения θ_* ; \bar{J} — диффузионный поток экстрактивных соединений; \bar{U} — локальная среднemasсовая скорость конвективного переноса раствора; \bar{n} — вектор внешней (по отношению к твердой фазе) единичной нормали к поверхности раздела фаз (рис. 1б).

Первое из граничных условий (3) выражает непроницаемость границы S раздела фаз (рис. 1б), а второе определяет поток массы Q через единицу площади поверхности границы раздела.

Уравнения (1)–(2) двухкомпонентного массопереноса предполагают малое относительное изменение плотности раствора и формулируются в приближении несжимаемой жидкости. Несмотря на относительно большие значения коэффициента изотермической сжимаемости ($\beta_T \sim 10^{-8} \text{ Па}^{-1}$) сверхкритического CO_2 в процессах СФЭ, при типичных давлениях ($\sim 20 \text{ МПа}$) и температуре ($\sim 313 \text{ К}$), такое приближение вполне оправдано. На основе закона Дарси для скоростей фильтрации порядка 10^{-3} м/с градиент давления в аппарате, обусловленный гидравлическим сопротивлением слоя, не превосходит 10^5 Па/м . Таким образом, для лабораторных установок и установок средней мощности, когда высота экстракционной колонны не превышает одного метра, сжимаемость CO_2 приводит к относительным флуктуациям плотности не более 1%. Аналогичные оценки имеют место и для флуктуаций плотности, обусловленных непостоянством состава смеси. Традиционно при формулировке гидродинамической модели СФЭ такими изменениями плотности пренебрегают.

Осреднение соотношений (1) и (2) с учетом граничных условий (3) в соответствии с одной из процедур, предлагаемых в работах [13–15], приводит к макроскопическому уравнению следующего вида:

$$e \frac{\partial c}{\partial t} + \bar{u} \cdot \nabla c + \text{div} \bar{j} = \sigma, \quad \bar{j} = \langle \bar{J}(C) - \bar{U}C' \rangle_V, \quad (4)$$

где e — пористость зернистого слоя (объемное содержание жидкой фазы); \bar{u} — макроскопическая скорость фильтрации растворителя (штрих означает флуктуацию локальной характеристики от ее среднего значения [13–15]).

Уравнение (4) записано относительно макроскопической массовой концентрации $0 \leq c \leq 1$. Последняя нормирована на концентрацию θ_* насыщения раствора. Операция осреднения по объему V жидкой фазы обозначена угловыми скобками с индексом V .

Появление объемной плотности σ макроскопических источников массы обусловлено межфазным массообменом (3):

$$\sigma = \frac{1}{V} \int_S Q(C) dS. \quad (5)$$

Интеграл в (5) вычисляется по всей поверхности S раздела фаз, ограничивающей объем осреднения V [13–15], и, следовательно, зависит от структуры зернистого слоя.

ЗАМЫКАЮЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

Макроскопическое уравнение (4) служит для определения средней массовой концентрации c и содержит неопределенные макроскопические величины, такие как скорость фильтрации \bar{u} , плотность σ источников массы и локальный макроскопический поток \bar{j} . Полная модель процесса должна содержать дополнительные условия, устанавливающие связь этих характеристик с концентрацией c . В литературе известно несколько соответствующих конститутивных соотношений, основанных на различных эмпирических предположениях.

Так, поток \bar{j} принято записывать в следующем виде [19]:

$$\bar{j} \equiv \langle \bar{J}(C) - \bar{U}C' \rangle_V = -\bar{D} \cdot \nabla c,$$

определяя тензор \bar{D} конвективной диффузии [13—15, 19]. Его компоненты зависят от структуры пористой среды (формы полидисперсных частиц и степени неравномерности и плотности их упаковки), интенсивности молекулярного переноса экстракта, пульсаций локальных характеристик процесса и других факторов. Часто принимается, что скорость фильтрации во всех точках сечения аппарата имеет одинаковую величину (обозначим ее через v) и направлена вдоль его оси Oz . Тогда задачу можно рассматривать в одномерной постановке и учитывать только осевая компонента $D_{zz} = D_{ax}$ тензора \bar{D} .

Влияние структуры зернистого слоя на кинетику процесса проявляется в уравнениях полной модели через коэффициент D_{ax} и источник σ . Последний определяется фракционным составом частиц молотого сырья и их относительным расположением (способом упаковки) в аппарате [7, 9].

В ходе апробации модели на представительном наборе экспериментальных данных [4, 8] и специальной серии экспериментов [8] было показано, что навески сырья характеризуются непрерывной существенно бимодальной плотностью объемного распределения частиц по размерам. В то же время достаточным в условиях лабораторного эксперимента является дискретное, двухфракционное (бидисперсное) приближение [8, 20]. Таким образом, в дальнейшем дисперсный состав навески сырья будем характеризовать двумя эффективными фракциями сферических частиц, каждая из которых соответствует отдельной моде. Соответствующие эффективные радиусы: $a_1 \ll a_2$. Мелкодисперсная фракция (пыль), обладая большой удельной поверхностью, обеспечивает высокие начальные темпы экстракции, а вторая, крупнодисперсная фракция основных частиц вырабатывается на завершающем этапе, характеризуем предельно низкими значениями c у выходного сечения аппарата [4].

Будем также предполагать идеальное перемешивание частиц в колонке экстрактора, то есть равномерное распределение разнокалиберных частиц по объему аппарата. Учитывая их сферическую симметрию и определяя объемную долю f мелкодисперсной фракции и поток q целевых соединений с единицы поверхности частицы радиуса a за единицу времени, перепишем уравнение (4) с учетом сделанных допущений:

$$e \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial z} - D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 3(1 - e) \left(\frac{q(a_1, z, t)}{a_1} f + \frac{q(a_2, z, t)}{a_2} (1 - f) \right). \quad (6)$$

Уравнение (6) подразумевает задание граничных условий, выражающих непрерывность макроскопического потока массы в окрестности входного ($z = 0$) и выходного ($z = H$ — высота экстракционной колонки) сечений аппарата. Как правило, они записываются в рамках приближения Данквертса [21]:

$$vc(0, t) - D_{ax} \frac{\partial c}{\partial z}(0, t) = 0, \quad (7)$$

$$-D_{ax} \frac{\partial c}{\partial z}(H, t) = 0. \quad (8)$$

Выражение для потока q через макроскопические характеристики определяется выбором модели, сформулированной на уровне отдельной частицы и определяющей механизм транспорта целевых веществ в ней. Наиболее часто применяются подходы сжимающегося ядра (СЯ) [8, 20, 22] и целых и разрушенных клеток (ЦРК) [10, 11]. Принципиальное отличие этих концепций заключается в предположениях о внутренних свойствах растительного материала, имеющего клеточную структуру. Названные подходы, являясь предельными, исходят из высокой (для СЯ) и низкой (для ЦРК) проводимости клеточных мембран по отношению к проводимости транспортных каналов — клеточных стенок и межклеточного пространства, по которым диффундируют растворенные вещества в частице во время СФЭ.

Далее ограничимся анализом сырья, для которого справедлив подход СЯ [4, 8, 22, 23]. Это также подразумевает его высокую маслячность, то есть начальная плотность θ_0 целевых соединений (на единицу объема сырья) значительно превосходит их концентрацию насыщения θ_* во флюиде, $\theta_0 \gg \theta_*$. На основании сделанных допущений в сферически симметричных частицах во время экстракции можно выделить две основные зоны: внутреннее маслосодержащее ядро радиуса $R(t, a)$, в котором текущие запасы масла равны начальным, и внешнюю транспортную зону истощения, содержащую лишь масло, растворенное в проникшем внутрь сырья экстрагенте. Эти зоны разделены узкой областью интенсивного диффузионного переноса целевых соединений с поверхности ядра в транспортную зону. В ходе экстракции размер ядра уменьшается. Частица считается полностью выработанной при $R = 0$. Транспорт веществ по внутренним каналам осуществляется по закону Фика с коэффициентом эффективной диффузии D_{eff} .

В рамках модели СЯ соотношение для определения потока q , который зависит от z и t через c и R , может быть записано следующим образом [8, 23]:

$$q(c, R) = \frac{D_{\text{eff}}}{a} \frac{R/a}{1 - R/a} (1 - c), \quad -\frac{\theta_0}{\theta_*} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{R}{a} \right)^3 = 3q/a, \quad R|_{t=0} = a. \quad (9)$$

Коэффициент D_{eff} зависит от свойств сырья и термодинамических условий проведения процесса. Он наряду с концентрацией насыщения θ_* и плотностью полных (доступных для экстракции) запасов масла θ_0 является адаптационным параметром и определяется в ходе идентификации модели [8, 24].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ В БЕЗРАЗМЕРНОМ ВИДЕ

Анализ влияния конвективной диффузии на кинетику процесса удобно проводить в рамках безразмерной формулировки задачи (6)—(9). Для этого необходимо определить три характерных масштаба процесса: пространственный, z_{sc} , временной, t_{sc} , и представительный размер частиц, a_{sc} . Пространственный масштаб является шириной зоны выработки [23], в которой происходит интенсивный межфазный массообмен при высоких градиентах концентрации масла c . Масштаб t_{sc} определяется как время, в течение которого концентрация раствора, омывающего частицу, уменьшается с единицы до нуля за счет постепенного вымывания целевого продукта из аппарата и повышения диффузионного сопротивления сырья. Исходя из этих определений, при заданном харак-

терном размере a_{sc} остальные масштабы могут быть выражены следующим образом [23, 24]:

$$z_{sc}(a_{sc}) = \frac{va_{sc}^2}{6D_{eff}(1-e)}, \quad t_{sc}(a_{sc}) = \frac{\theta_0}{\theta_*} \frac{a_{sc}^2}{6D_{eff}}. \quad (10)$$

Выбор последнего масштаба — характерного размера частиц a_{sc} — диктуется фракционным составом зернистого слоя и в общем случае не определяется единственным образом. Очевидно, в монодисперсном приближении a_{sc} равен размеру частиц слоя [23]. Однако при двухфракционном составе сырья характерных размеров, вообще говоря, два — a_1 и a_2 . Соответственно, процесс экстракции является двумасштабным, и эффективные радиусы определяют две пары пространственно-временных масштабов: $z_{sc}(a_1)$, $t_{sc}(a_1)$ и $z_{sc}(a_2)$, $t_{sc}(a_2)$. Двумасштабность процесса проявляется в нетривиальной структуре зоны выработки [23], в которой, в отличие от монодисперсных сред, можно выделить две подобласти: в первой мелкодисперсная фракция истощена ($R_1 = 0$, $R_2 > 0$), а во второй — нет ($R_1 > 0$, $R_2 > 0$). Следовательно, градиент концентрации в первой подобласти ($\sim z_{sc}^{-1}(a_2)$) намного меньше, чем во второй ($\sim z_{sc}^{-1}(a_1)$).

В качестве примера на рис. 2 изображены профили концентрации $c(z)$ в различные моменты времени с учетом и без учета эффекта конвективной диффузии. Расчеты проведены для значений параметров $e = 0,4$; $H = 0,15$ м; $D_{eff} = 10^{-12}$ м²/с; $v = 10^{-4}$ м/с; $a_1 = 33$ мкм; $a_2 = 735$ мкм; $\theta_*/\theta_0 = 0,0235$, соответствующих лабораторным условиям. Налицо выраженная пространственная двумасштабность процесса. Учет конвективной диффузии приводит к размазыванию зоны выработки и выравниванию профиля концентрации.

В случае типичных условий лабораторного эксперимента [8, 10] достаточно рассматривать только пространственно-временные масштабы, соответствующие первой моде, полагая в формулах (10) и далее по тексту $a_{sc} = a_1$. В этих условиях

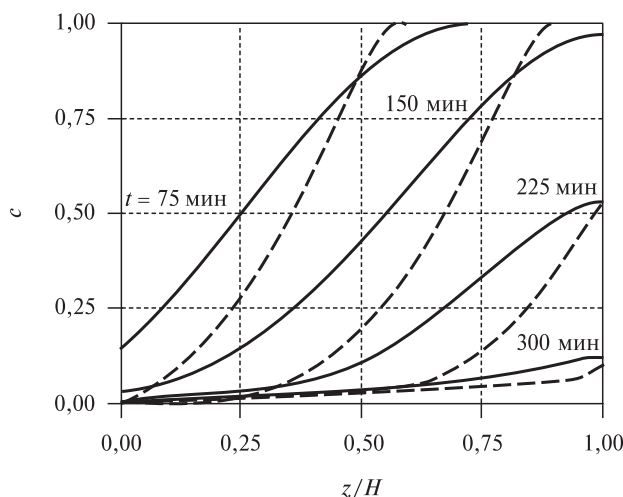


Рис. 2. Профиль концентрации $c(z)$ в различные моменты времени с учетом и без учета эффекта конвективной диффузии: $D_{ax} = 3 \cdot 10^{-6}$ м²/с (сплошные линии) и 0 (пунктирные линии); числа у кривых — соответствующие моменты времени

используются относительно короткие аппараты, $H \ll z_{sc}(a_2)$, а время проведения лабораторного эксперимента, как правило, соизмеримо с характерным временем

$$T_1 = t_{sc}(a_1) \frac{Hf}{z_{sc}(a_1)} = \frac{\theta_0}{\theta_*} \frac{H(1-e)}{v} f \ll t_{sc}(a_2)$$

полного истощения всей мелкодисперсной фракции.

Таким образом, во время распространения зоны выработки вниз по течению ($t \lesssim T_1$) основной перепад концентрации наблюдается во второй ее подобласти ширины $z_{sc}(a_1)$, где R_1 и R_2 больше нуля. После полного истощения мелкодисперсной фракции ($t \gtrsim T_1$) концентрация в аппарате пренебрежимо мала, $c \ll 1$, и последняя стадия работы установки определяется только конвективным переносом. Для условий рис. 2 время $T_1 \approx 150$ мин.

Безразмерная постановка задачи содержит пять критериев подобия: число конвективной диффузии δ_{ax} , относительную емкость пространства пор δ_t , относительные времена экстракции частиц каждой фракции η_i

$$\delta_{ax} = \frac{D_{ax}}{v z_{sc}(a_1)}, \quad \delta_t = \frac{e z_{sc}(a_1)}{v t_{sc}(a_1)}, \quad \eta_i = \frac{H}{z_{sc}(a_1)}, \quad i = 1, 2$$

и характеристику фракционного состава зернистого слоя — объемную долю пыли f .

Выполнение условия $\theta_0 \gg \theta_*$ равносильно малости параметра δ_t , и внешняя подмодель (6) рассматривается далее в квазистационарном приближении, $\delta_t = 0$. Таким образом, не принимается во внимание масло, находящееся в виде раствора в порах зернистого слоя, и не учитывается начальный этап установления профиля концентрации до равновесного состояния, относительная продолжительность которого становится исчезающе малой при $\delta_t \rightarrow 0$. Окончательная безразмерная формулировка модели СФЭ для двухфракционных сред дается следующим образом [4, 5]:

$$\frac{\partial c}{\partial \zeta} - \delta_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial \zeta^2} = \frac{\partial s_1}{\partial \tau} f + \frac{\partial s_2}{\partial \tau} (1-f), \quad (11)$$

$$c(0, \tau) - \delta_{ax} \frac{\partial c}{\partial \zeta}(0, \tau) = 0, \quad -\delta_{ax} \frac{\partial c}{\partial \zeta}(\eta_1, \tau) = 0, \quad (12)$$

$$\frac{\partial s_i}{\partial \tau} = \frac{\lambda(s_i)}{\xi_i^2} (1-c), \quad s_i|_{t=0} = 0, \quad (13)$$

$$s_i = 1 - \left(\frac{R_i}{a_i} \right)^3, \quad \lambda(s) = \max \left\{ 0, \frac{0.5(1-s)^{1/3}}{1-(1-s)^{1/3}} \right\}, \quad (14)$$

где ζ , τ и ξ_i — нормированные аналоги координаты $z = \zeta z_{sc}$, времени $t = \tau t_{sc}$ и радиусов частиц $a_i = \xi_i a_{sc}$ соответственно; $\xi_1 = 1$, $\xi_2^2 = \eta_1/\eta_2$.

Число конвективной диффузии характеризует локальную интенсивность возмущения макроскопической концентрации c на фоне конвективного переноса раствора. В силу специфики исследуемого процесса высота аппарата не является характерным пространственным масштабом, и δ_{ax} не зависит от H .

Комплекс η_i является мерой эффективности экстракции i -ой фракции частиц. Как следует из его определения, если для соответствующей монодисперсной среды он принимает высокие значения, то ширина зоны выработки становится исчезающе малой, $z_{sc}(a_i) \ll H$, и основное изменение концентрации происходит в узкой области. Следовательно, когда зона выработки подходит к выходному сечению аппарата, за ней образуется область полного истощения сырья и основная часть масла во всей экстракционной колонке уже проэкстрагирована. Соответствующие качественные особенности процесса можно наблюдать в эксперименте, измеряя интегральную характеристику — кривую выхода масла (КВМ) как функцию времени:

$$Y(\tau) = \frac{1}{\eta_1} \int_0^\tau c(\eta_1, \tau) d\tau.$$

Функция $0 \leq Y(\tau) \leq 1$ представляет собой количество накопленного масла к моменту времени τ экстракции и нормирована здесь на его полные начальные запасы. Как правило, КВМ можно разбить на два участка: начальный линейный рост, $t \leq T_1$, во время которого из аппарата выходит насыщенный раствор, $c = 1$, и нелинейное изменение, во время которого зона выработки включает выходное сечение аппарата, $t \geq T_1$. КВМ наиболее просто поддается измерению в эксперименте и служит для настройки адаптационных параметров модели D_{eff} , θ_0 и θ_* . Последний параметр также можно оценить по известным эмпирическим соотношениям [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оценим характерные значения критериев подобия для условий лабораторного эксперимента. При $H = 0,1$ м, $v = 10^{-4}$ м/с, $D_{\text{eff}} = 10^{-12}$ м²/с, $a_1 = 10 \div 50$ мкм, $a_2 = 100 \div 1000$ мкм имеем $1 < \eta_1 < 10$ и $10^{-3} < \eta_2 < 10^{-1}$. Оценка значений числа конвективной диффузии проводится на основе эмпирических формул, предназначенных для вычисления коэффициента продольной конвективной диффузии. Некоторые из подобных наиболее часто используемых при решении инженерных задач соотношений получены в работах [16—18] и предполагают зависимость отношения D_{ax}/D_{12} только от пористости e и числа Пекле Pe . Последнее определяется по характерному размеру пор и коэффициенту D_{12} молекулярной диффузии целевых соединений в чистом растворителе.

Экспериментальные исследования, такие как [16—18], часто проводятся для монодисперсных сред, составленных из сферических частиц. Для последующих рассуждений эти результаты необходимо обобщить на случай бимодальных слоев, составленных, вообще говоря, из частиц неидеальной формы. Так как значение коэффициента продольной диффузии тем выше, чем больше размер пор, и интересна верхняя оценка степени влияния конвективной диффузии, то можно принять, что характерный размер пор пропорционален диаметру крупных частиц. Тогда безразмерное число $Pe = 2a_2v/eD_{12}$.

На рис. 3а приведена область возможных значений коэффициента продольной конвективной диффузии D_{ax} , соответствующая характерным скоростям фильтрации v . Расчеты проводились на основе результатов [16—18]. Внутри построенной области попадают и отдельные экспериментальные данные, полученные, например, в работах [26, 27]. В них исследуется влияние формы частиц на значение

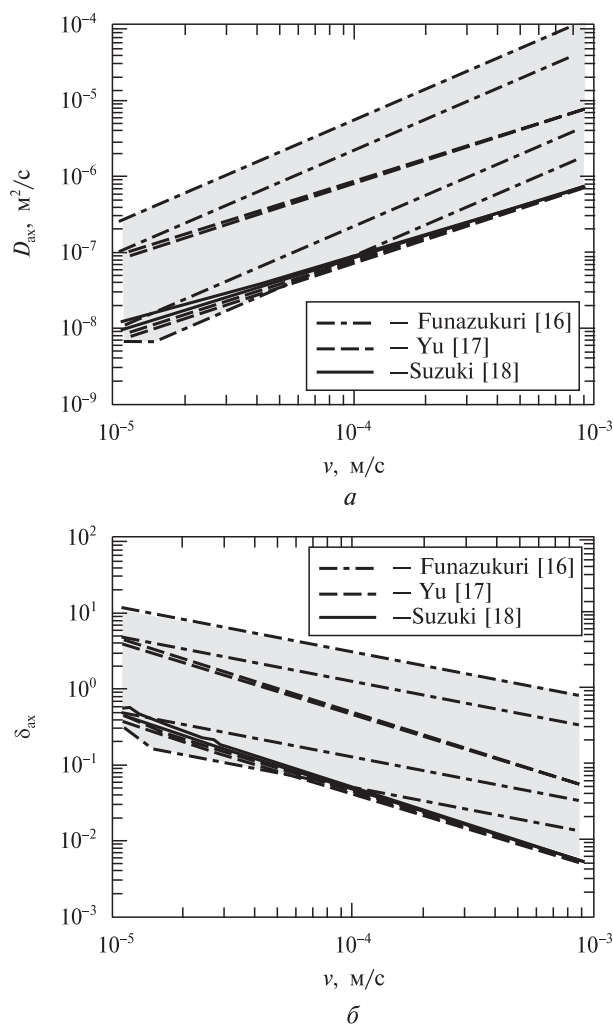


Рис. 3. Области (серый цвет) изменения характерных значений коэффициента D_{ax} (а) и δ_{ax} (б) при различных скоростях фильтрации и $a_1 = 25$ мкм; линии соответствуют предельным значениям a_2 и D_{12} (см. текст)

коэффициента. На основе вычисленных значений D_{ax} для разных v определена область возможных значений числа конвективной диффузии, изображенная на рис. 3б. Линии на рис. 3 соответствуют предельным значениям параметров $a_2 = \{100; 1000\}$ мкм и $D_{12} = \{10^{-9}; 10^{-8}\}$ м²/с.

В среднем число конвективной диффузии убывает с ростом v и существенно зависит от значения эффективного радиуса частиц мелкодисперсной фракции a_1 . На рис. 3б δ_{ax} рассчитано при $a_1 = 25$ мкм. Таким образом, при типичных условиях лабораторного эксперимента $\delta_{ax} < 10$ и, очевидно, $\delta_{ax} = 0$ — минимально возможное значение, когда диффузия признается несущественной. Влияние конвективной диффузии можно оценить, сравнивая решения общей задачи (11)—(14) при $\delta_{ax} = 10$ и $\delta_{ax} \rightarrow 0$, которые будем обозначать индексами «ax» и «0» соответственно. В последнем случае граничное условие у выходного сечения аппарата выполняется тождественно.

Оценка влияния конвективной диффузии на кинетику сверхкритической флюидной экстракции из бидисперсных зернистых слоев

В результате задания значений параметров $\delta_{ax} = \{0; 10\}$ и $\delta_t = 0$ в модели (11)—(14) остается лишь три критерия подобия: η_1 , η_2 и f . Результаты расчетов для представительных значений этих параметров, $\eta_1 = 5$, $\eta_2 = 10^{-2}$ и $f = \{0,2; 0,5; 0,8\}$, что соответствует условиям рис. 2 (см. текст), приведены на рис. 4а. Расчетные данные согласуются с качественными оценками [20, 28] — конвективная диффузия действительно оказывает незначительный эффект на форму КВМ (возрастающие линии). В то же время вариация концентрации c (убывающие линии) оказывается существенной. Аналогичные результаты получаются и при монодисперсном приближении фракционного состава, когда $f = 0$.

Далее вычислялась относительная разность $E[X] = |1 - X^{ax}/X^0|$ двух предельных решений, где в качестве $X(\tau)$ выбирались соответственно $Y(\tau)$ и $c(\eta_1, \tau)$. Полученные зависимости для $E[Y]$ изображены на рис. 4б. Из сопоставления КВМ видно, что учет конвективной диффузии при интерпретации лабораторного эксперимента

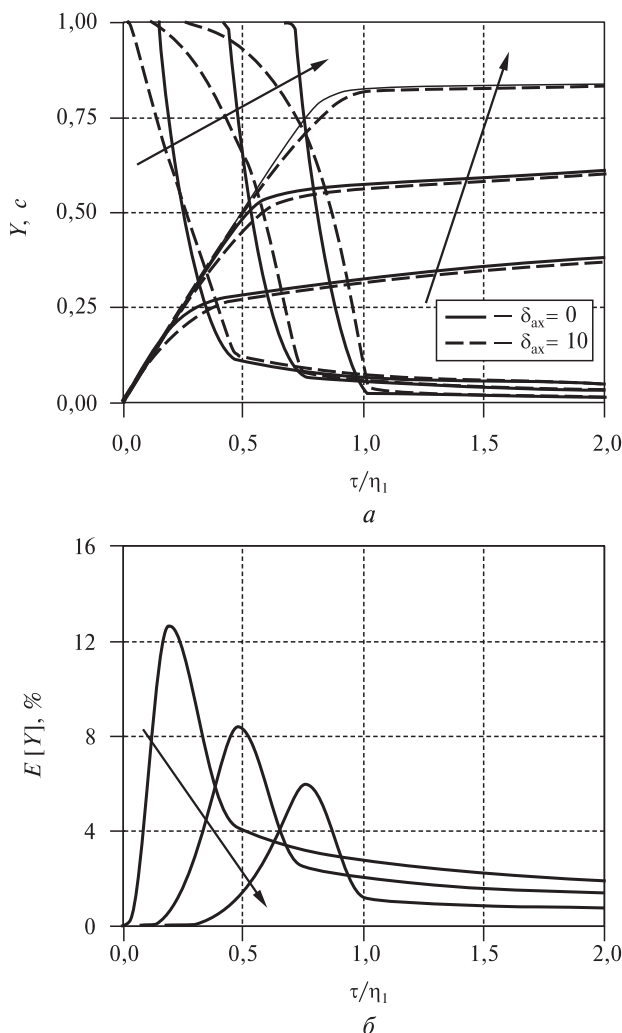


Рис. 4. Изменения выхода масла Y и выходной концентрации c во времени, вычисленные для предельных значений δ_{ax} (а), и соответствующая относительная разность $E[Y]$ (б); стрелки указывают направление роста f

дает поправку не более чем 12 %. Интересно, что выраженный локальный максимум $E[Y]$ в каждом случае соответствует краткосрочному переходному этапу экстракции, $t \approx T_1$, который несущественен при анализе экспериментальных данных. На основных участках ошибка для $Y(\tau)$ не превосходит 5 %, и кривые визуально неразличимы. Интересно и то, что степень влияния конвективной диффузии на интегральные, измеряемые, характеристики СФЭ падает с ростом T_1 . В то же время функция $E[c]$ изменяется очень хаотично, и при $f=0,8$ максимум $E[c]$ достигает 200 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе гидродинамической подмодели (11)—(12) для фильтрующегося растворителя, дополненной конститутивным соотношением (13)—(14), дана оценка влияния конвективной диффузии на кривую выхода масла. Относительное возмущение $E[Y]$ этой характеристики достигает своего максимума (около 10—12 %) при $t \approx T_1$, однако этот этап экстракции не имеет принципиального значения с точки зрения идентификации параметров модели. На основных стадиях СФЭ $E[Y] < 5$ %. Необходимо подчеркнуть, что расчеты проводились на основе корреляционных формул [16—18], которые являются наиболее употребительными при оценке коэффициента $D_{ак}$.

Для большинства экспериментов полученную оценку можно считать завышенной, так как при характерных скоростях фильтрации, $v = 10^{-4}$ м/с, значения числа конвективной диффузии существенно ниже принятых в расчетах, и предельный переход в уравнениях (11)—(12) при $\delta_{ак} \rightarrow 0$ вполне оправдан.

Показано также, что макромасштабная диффузия выражена тем слабее, чем выше объемная доля легко извлекаемого масла f . В рамках полидисперсной модели сжимающегося ядра этот факт явно учитывается путем введения фракции пыли в функцию объемного распределения частиц молотого сырья. Высокие значения $f > 0,2$ характерны для многих реальных навесок сырья [4, 8].

Естественно ожидать, что сделанные выводы являются достаточно общими и будут справедливы в случае других замыкающих конститутивных соотношений (например, в рамках концепции ЦРК), а также при высокой относительной емкости δ , пространства пор.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Академии наук Республики Татарстан, в рамках грантов 15-41-02542 р_поволжье_a и 16-31-00007 мол_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Donelian A., Carlson L.H.C., Lopes T.J., Machado R.A.F.J. *Supercrit. Fluids*. 2009. Vol. 48. No. 1. P. 15.
2. Rout P.K., Naik S.N., Rao Y.R., Jadeja G., Maheshwari R.C.J. *Supercrit. Fluids*. 2007. Vol. 42. No. 3. P. 334.
3. Sahena F., Zaidul I.S.M., Jinap S., Karim A.A., Abbas K.A., Norulaini N.A.N., Omar A.K.M. *J. of Food Eng.* 2009. Vol. 95. No. 2. P. 240.
4. Саламатин А.А., Егоров А.Г., Максудов Р.Н., Аляев В.А. *Вестник Каз. технол. ун-та*. 2013. Т. 16. № 22. С. 74.
5. Максудов Р.Н., Аляев В.А., Егоров А.Г., Мазо А.Б. *Вестник Каз. технол. ун-та*. 2011. Т. 20. С. 200.
6. Егоров А.Г., Мазо А.Б., Максудов Р.Н., Трemasов Е.Н., Аляев В.А. *Вестник Каз. технол. ун-та*. 2010. Т. 9. С. 186.
7. Егоров А.Г., Саламатин А.А. *Известия вузов. Математика*. 2015. Т. 59. № 2. С. 59. (In Russian); *Egorov A.G., Salamatin A.A. Russian mathematics*. 2015. Vol. 59. No. 2. P. 48. (In English).

8. Egorov A.G., Salamatin A.A. Chem. Eng. Technol. 2015. Vol. 38. No. 7. P. 1203.
 9. Salamatin A.A., Egorov A.G. J. Supercrit. Fluids. 2015. Vol. 105. P. 35.
 10. Sovova H. J. Supercrit. Fluids. 2012. Vol. 66. P. 73.
 11. Sovova H. Chem. Eng. Sci. 1994. Vol. 49. No. 3. P. 409.
 12. Нугматулин Р.И. Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978.
 13. Whitaker S. A.I.Ch.E. Journal. 1967. Vol. 13. No. 3. P. 420.
 14. Gray W.G., Hassanizadeh S.M. Int.J.Multi phase Flow. 1989. Vol. 15. No. 1. P. 81.
 15. Саламатин А.Н. Математические модели дисперсных потоков. Казань: Изд-во Каз. ун-та, 1987.
 16. Funazukuri T., Kong Ch., Kagei S. J. Supercrit. Fluids. 1998. Vol. 13. P. 169.
 17. Yu D., Jackson K., Harmon T.C. J. Chem. Eng. Sci. 1999. Vol. 54. P. 357.
 18. Suzuki M., Smith J.M. Chem. Eng. J. 1972. Vol. 3. P. 256.
 19. Николаевский В.Н., Басниев К.С., Горбунов А.Т., Зотов Г.А. Механика насыщенных пористых сред. М.: Недра, 1970.
 20. Егоров А.Г., Саламатин А.А., Максудов Р.Н. Теор. основы хим. технол. 2014. Т. 48. № 1. С. 43. (In Russian); Egorov A.G., Salamatin A.A., Maksudov R.N. Theor. Found. of Chem. Eng. 2014. Vol. 48. No. 1. P. 39. (In English).
 21. Sovova H., Stateva R.P. Rev. Chem. Eng. 2011. Vol. 27. P. 79.
 22. Goto M., Roy B.C., Hirose T. J. Supercrit. Fluids. 1996. Vol. 8. No. 2. P. 128.
 23. Максудов Р.Н., Егоров А.Г., Мазо А.Б. СКФ-ТП. 2008. Т. 3. № 2. С. 20.
 24. Егоров А.Г., Мазо А.Б., Максудов Р.Н. Теор. основы хим. технол. 2010. Т. 44. № 5. С. 498. (In Russian); Egorov A.G., Mazo A.B., Maksudov R.N. Theor. Found. of Chem. Eng. 2010. Vol. 44. No. 5. P. 642. (In English).
 25. del Valle J.M., de la Fuente J.C., Uquiche E. J. Supercrit. Fluids. 2012. Vol. 67. P. 60.
 26. Astrath D., Lottes F., Vu D.T., Arlt W., Stenby E.H. Adsorption. 2007. Vol. 13. No. 1. P. 9.
 27. Schmidt I., Minceva M., Arlt W. J. of Chromatography A. 2012. Vol. 1225. P. 141.
 28. Fiori L., Calcagno D., Costa P. J. Supercrit. Fluids. 2007. Vol. 41. P. 31.
-
-

ESTIMATION OF AXIAL DISPERSION EFFECT ON THE SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION FROM BIDISPERSE PACKED BEDS

A.A. Salamatin

Kazan Federal University, Kazan, Russia

General master-equations of mathematical model for supercritical fluid extraction are derived within the framework of the continuum mechanics approach. The shrinking core concept is used to describe the mass-transfer on the solid-liquid interface. The complete system of macroscopic differential mass balance equations is reduced to a one-dimensional approximation and accounts for the axial dispersion effect. Correlation formulas available in literature are used to calculate the axial dispersion coefficient for the conditions of supercritical CO₂ filtration. The effect of axial dispersion onto the characteristics of macroscopic process is analyzed for the typical laboratory-scale extraction conditions in the framework of the suggested model. The numerical simulations demonstrate that the difference between the values of current mass of accumulated extract calculated in terms of the complete approach, which accounts for the axial dispersion, and the one related to the simplified model (in which the axial dispersion is neglected) is less than 10 %. The same comparison is made for the outlet concentrations of the target compounds; the difference reaches 200 %.

Key words: supercritical fluid extraction, oil crop, polydisperse packed bed, convective diffusion, dispersion number.