

А. А. Саламатин, А. Г. Егоров, Р. Н. Максудов,
В. А. Аляев

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КРИВЫХ ВЫХОДА ИЗВЛЕКАЕМЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Ключевые слова: сверхкритическая флюидная экстракция, бимодальный зернистый слой, модель сужающегося ядра, апробация модели.

Предлагается новая интерпретация кривых выхода извлекаемых соединений при сверхкритической флюидной экстракции из молотого растительного сырья. Основная идея состоит в том, что существенная массовая доля экстрагируемого сырья приходится на мелкодисперсную фракцию (“пыль”) с диаметром частиц 30-70 мкм. Считается, что именно эта фракция обеспечивает высокие темпы выработки масла на начальном этапе экстракции. На основе модели сужающегося ядра проведена апробация гипотезы и получены оценки массовой доли пыли для широкого класса известных экспериментальных данных.

Keywords: supercritical fluid extraction, bimodal packed bed, shrinking core model, model validation.

A new interpretation of overall extraction curves, obtained at supercritical fluid extraction of oil from ground plant material, is presented. The main idea is that a significant fraction of plant material consists of very small particles (“dust”). Their diameter is 30-70 microns. It is assumed that this fraction of dust provides high extraction rates throughout initial step of extraction. This hypothesis was validated on a wide variety of plants using shrinking core model. Estimation of mass fraction of dust is introduced.

Введение

Сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) представляет собой экономичный и эффективный способ извлечения ценных соединений из растительного сырья [1-3]. Для многих видов растительных клеточных структур характерной особенностью процесса является резкая смена режимов экстракции, которая отчетливо проявляется при построении кривой выхода (КВ) извлекаемых компонентов – зависимости доли извлекаемых компонентов, выработанной из зернистого слоя, от времени [4, 5]. На первом этапе линейного роста КВ из аппарата выходит насыщенный раствор, с постоянной концентрацией растворенного вещества (экстракта). На втором, коротком переходном этапе происходит резкое понижение концентрации на выходе. Второй этап переходит в третий, завершающий, этап экстракции, характеризуемый предельно низкими значениями концентрации растворенных веществ у выходного сечения аппарата.

В литературе [4-6] такое поведение КВ обычно связывают с наличием на поверхности молотого растительного сырья разрушенных клеток, а при математическом моделировании процесса СФЭ применяют модель целых и разрушенных клеток (VIC) [6-8]. Однако, определяемая в результате адаптации модели VIC, объемная доля разрушенных клеток оказывается очень большой [9] и не соответствует данным, полученным в результате специальных микроскопических исследований [5].

В настоящей работе предлагается альтернативная идея, объясняющая резкую смену режимов экстракции, и проводится ее апробация на экспериментальных данных [10-13]. Идея сводится к тому, что при предварительном измельчении сырья образуется мелкодисперсная фракция частиц (“пыль”), на которую приходится значительная массовая доля зернистого слоя. Темпы выработки этой фракции в силу ее большой удельной поверхности значительно выше темпа выработки остальных, крупных частиц. Это

объясняет наблюдаемую форму КВ: во время линейного этапа практически полностью вырабатывается фракция пыли, на втором этапе ее выработка завершается и к началу третьего этапа мелкая фракция полностью выработана, а крупная фракция экстрагируется со значительно меньшей интенсивностью.

По предварительным результатам проведенного исследования отдельных фракций молотого сырья, отобранных ситовым анализом, можно судить, что в выделенных фракциях действительно присутствует значительное количество мелких частиц (рис. 1).

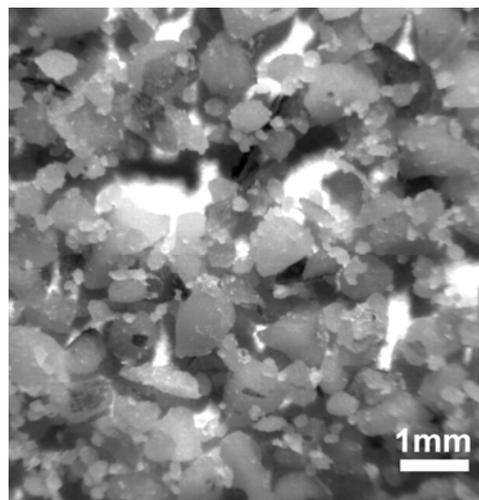


Рис. 1 – Увеличенное изображение фракции молотых семян тыквы на сите с ячейками 0,8 мм

Вероятнее всего, мелкодисперсные частицы удерживаются на поверхности крупных частиц за счет адгезии, а масло служит связующим веществом. В любом случае, влияние частиц пыли на экстракцию и механизмы их образования должны служить предметом дальнейшего исследования. Основной

целью данной работы является теоретическая апробация с использованием модели сужающегося ядра гипотезы о существовании пыли в зернистом слое на представленном наборе экспериментальных данных [10-13].

Бимодальный зернистый слой

Математическая формулировка высказанной гипотезы сводится к определению бимодального зернистого слоя, которая подразумевает наличие в объеме распределении частиц по размерам двух ярко выраженных мод [14, 15]. Одна из них находится в области малых значений размера a частиц (15-40 мкм), а другая – в области больших значений (200-1000 мкм).

Плотность распределения частиц в таком случае можно представить в следующем виде [16]:

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

Здесь α и $1-\alpha$ доли мелкой и крупной фракций соответственно, а f_1 и f_2 их унимодальные плотности распределений. Частным случаем бимодальных сред являются бидисперсные зернистые слои, для которых

$$f_i(a) = \delta(a - x_i), \quad i = 1, 2,$$

где δ – дельта функция Дирака. В общем случае размеры x_1, x_2 можно определить как средние значения размеров частиц, соответствующие функциям f_1 и f_2 .

Модель сужающегося ядра для бимодальных сред

Моделирование процесса СФЭ и апробацию гипотезы о бимодальности зернистого слоя в аппарате предлагается проводить, используя модель сужающегося ядра [16]. Построение и подробное описание этой модели, учитывающей полидисперсность зернистого слоя и высокую масляность используемого сырья, приведено в работах [14, 18, 19]. Здесь приведем лишь безразмерную формулировку модели для частиц сферической формы (масштабы определены в [16]).

В рамках модели сужающегося ядра задача об определении КВ сводится к задаче Коши относительно безразмерной функции $y(t, z)$ – доли масла, извлеченного из подслоя толщины $0 \leq z \leq 1$ к моменту безразмерного времени t

$$\frac{\partial y}{\partial z} = \int_0^{+\infty} \varphi^{-1} \left(\min \left\{ 1; \frac{t-y}{r^2} \right\} \right) f(r) dr, \quad y(t, 0) = 0$$

$$\varphi(\xi) = 3 \left(1 - (1 - \xi)^{2/3} \right) - 2\xi, \quad 0 \leq \xi, \varphi(\xi) \leq 1,$$

где r – безразмерный радиус частиц зернистого слоя. При решении данной задачи время t играет роль параметра, а КВ $Y(t)$ определяется как значение функции $y(t, z)$ в выходном сечении аппарата $Y(t) = y(t, 1)$.

Как правило, в литературе приводятся данные по непродолжительным во времени экспериментам. На рассматриваемых временных интервалах вырабатывается только тонкий приповерхностный слой частиц крупной фракции. В этом случае геометрия частиц никак не сказывается на форме КВ. Исходя из этого были получены асимптотические формулы для

определения длительности t_* линейного этапа экстракции и КВ $Y(t)$

$$t_* = \alpha + \frac{2}{3} \varepsilon \alpha^{3/2} + O(\varepsilon^2), \quad \varepsilon = \sqrt{3}(1-\alpha)/(\alpha R_2)$$

$$Y = \begin{cases} t, & t < t_* \\ \alpha + \frac{2}{3} \varepsilon \left(t^{3/2} - (t-\alpha)^{3/2} \right) + O(\varepsilon^2), & t_* < t \leq R_2 \end{cases}$$

Эти формулы служат решением задачи об определении КВ для непродолжительных по времени экспериментов с бимодальными зернистыми слоями, когда безразмерное время экстракции намного меньше безразмерного среднего радиуса частиц крупной фракции; $t_* \ll R_2$.

Апробация модели в бидисперсном приближении зернистого слоя

Рассматриваемые в этом разделе экспериментальные данные по экстракции семян подсолнуха [10], винограда [11], тыквы [12] и абрикоса [13] удовлетворяют условию непродолжительной экстракции: $t_* \ll R_2$. Поэтому, принимая гипотезу о бимодальности зернистого слоя, распределение частиц будем моделировать в бидисперсном приближении, которое полностью задается тремя параметрами: модами x_1 и x_2 и массовой долей α мелкодисперсной фракции.

Неизвестными параметрами модели, характеризующими растительное сырье и его взаимодействие с потоком сверхкритического экстрагента при заданных давлении P и температуре T , являются коэффициент эффективной диффузии D_e в частицах зернистого слоя, равновесная концентрация θ экстракта в растворе и начальное содержание θ_0 извлекаемых компонентов в сырье, равное отношению их исходной массы ко всему объему сырья.

Значение параметра θ определяется по начальному наклону КВ, а параметра θ_0 – по максимальному значению КВ для самой мелкой фракции. При определении параметра θ_0 пористость зернистого слоя в каждом случае принята равной 0.4. Хорошей оценкой для значения величины α служит значение КВ в момент смены режима экстракции, а размер x_2 определяется ситовым анализом. Единственными адаптационными параметрами модели являются величины x_1 и D_e . Они определяют поведение КВ на разных этапах экстракции: параметр x_1 задает кривизну второго этапа экстракции, а параметр D_e характеризует наклон завершающего, третьего, этапа, в течение которого вырабатывается крупная фракция. Поэтому определение этих параметров по виду КВ не вызывает принципиальных затруднений.

Выбор указанных выше серий экспериментов обусловлен тем, что они проводились при неизменных значениях P и T и различной степени измельчения сырья. В результате, значения параметров D_e , θ и θ_0 остаются постоянными в пределах

каждой серии, и становится возможным изучение кинетики извлечения.

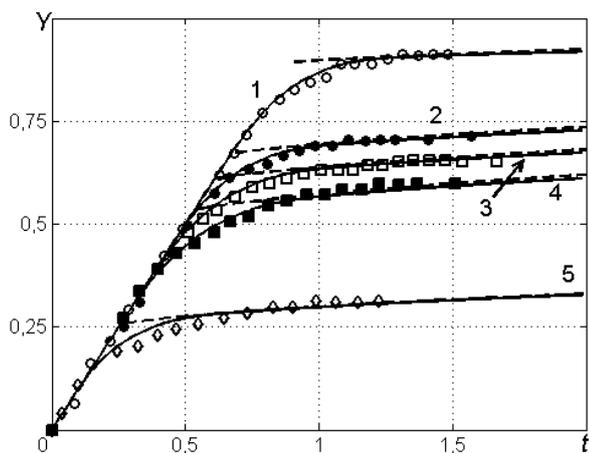


Рис. 2 – Экстракция из семян подсолнуха [10]

В первой паре экспериментальных данных (молотые семена подсолнуха [10] и винограда [11]) используются все частицы, образовавшиеся в результате измельчения, а ситовый анализ для определения среднего размера частиц зернистого слоя проводился после экстракции. Экспериментальные (маркеры) и расчетные КВ, построенные по результатам апробации модели в бидисперсном приближении (сплошные линии) и по асимптотическим формулам (пунктир), даны на рис. 2 и 3.

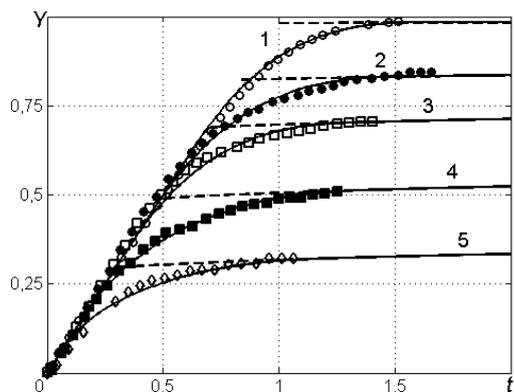


Рис. 3 – Экстракция из семян винограда [11]

Представленные результаты свидетельствуют о наличии пыли, доля которой растет со степенью измельчения (табл. 1). Отметим, что эксперименты по экстракции масла из косточек винограда не охватывают полностью третий участок КВ. Возможно, с этим связано низкое значение D_e по сравнению с остальными видами сырья (см. табл. 2).

Аналогичные результаты получены и для второй пары опытов. В них проводилась экстракция из молотых семян тыквы [12] и абрикоса [13]. Эти опыты также характеризуются различной степенью измельчения частиц, но для их проведения ситовым анализом отбиралась отдельная фракция частиц. Соответствующие расчеты КВ, а также результаты экспериментов приведены на рисунках 4 – 5. Они также свидетельствуют о хорошем согласовании гипотезы о бимодальности зернистых слоев и асимптотических формул с экспериментальными данными.

Таблица 1 – Результаты апробации модели

подсолнух [10]	Номер опыта	1	2	3	4	5
	Радиус крупной фракции x_2 , мм	0,156	0,244	0,272	0,280	0,6
	Доля пыли α	0,86	0,62	0,56	0,48	0,23
виноград [11]	Номер опыта	1	2	3	4	5
	Радиус крупной фракции x_2 , мм	0,195	0,245	0,255	0,335	0,465
	Доля пыли α	0,98	0,81	0,67	0,47	0,28
тыква [12]	Номер опыта	1	2	3	4	
	Радиус крупной фракции x_2 , мм	0,23	0,42	0,67	0,96	
	Доля пыли α	0,94	0,84	0,44	0,31	
абрикос [13]	Номер опыта	1	2	3	4	
	Радиус крупной фракции x_2 , мм	0,2	0,4	0,46	0,75	
	Доля пыли α	0,98	0,81	0,56	0,28	

Таблица 2 – Адаптационные параметры модели

	x_1 , мкм	$D_e \cdot 10^{12}$, м ² /с	θ , кг/м ³	θ_0 , кг/м ³	T/P , К/МПа
[10]	21	0,5	5,1	131	313/28
[11]	13,5	0,01	30,4	101	313/55
[12]	14	1,2	7,7	212	313/30
[13]	30	3,9	14,5	345	325/45

Полученные значения параметров D_e , θ , θ_0 модели и значения давления и температуры, при которых проводилась экстракция, сведены в таблице 2. Значения параметра θ хорошо согласуются с известной формулой Дель-Валле [19] для средней растворимости растительных масел в сверхкритическом диоксиде углерода. Значения параметра θ_0 соответствуют предположению о высокой масляности растительного сырья. Значения коэффициента эффективной диффузии D_e также лежат в ожидаемых пределах.

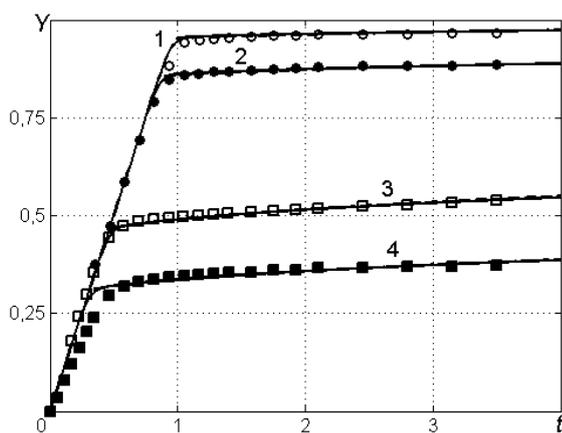


Рис. 4 – Экстракция из семян тыквы [12]

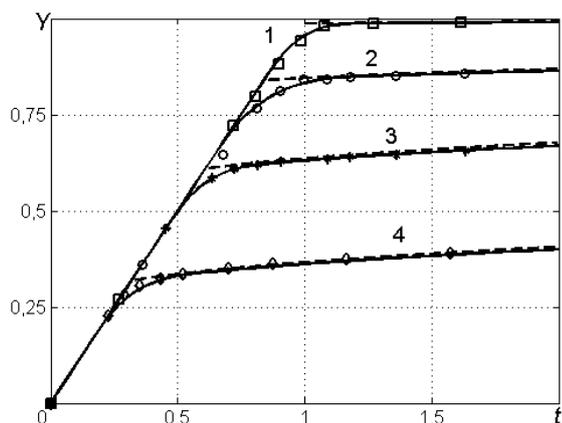


Рис. 5 – Экстракция из семян абрикоса [13]

Заключение

В работе проведена теоретическая адаптация гипотезы о бимодальности зернистых слоев, используемых при СФЭ. Бидисперсная модель сужающегося ядра, учитывающая эту гипотезу, показала замечательное согласие теории и экспериментальных данных по экстракции из молотых семян масличных культур. Важно то, что в это предположение укладываются как существенно полидисперсные зернистые слои (подсолнух и виноград), так и зернистые слои, составленные из отдельных фракций молотого сырья (абрикос и тыква). Это говорит о том, что разделение измельченного сырья на ситах не позволяет в полной мере отделить большие частицы от частиц пыли. Образующаяся в результате измельчения пыль, скорее всего не образует отдельную фракцию, но связывается с крупными частицами.

Естественно, что бимодальное приближение зернистого слоя не исключает предположения модели ВИС о существовании разрушенных клеток и может быть им дополнено. В таком случае значение параметра α складывается из исходного содержания экстрактивных веществ в частицах пыли и в разрушенных клетках.

Дальнейшие исследования вопроса о форме КВ предполагают изучение механизмов образования частиц пыли, а также объяснение причин, по которым эти частицы не выпадают в отдельную фракцию при ситовом анализе и связываются с поверхностью крупных частиц. Последнее, вероятнее всего, связано с явлением адгезии и механическим повреждением поверхности молотых гранул.

Предполагаемые исследования должны включать в себя изучение дисперсного состава молотых фракций с применением методов, альтернативных ситовому анализу, например, [20].

Литература

1. A. Donelian, L.H.C. Carlson, T.J. Lopes, R.A.F. Machado, *J. Supercrit. Fluids*, **48**, 1, 15-20 (2009).
2. P.K. Rout, S.N. Naik, Y.R. Rao, G. Jadeja, R.C. Maheshwari, *J. Supercrit. Fluids*, **42**, 3, 334-341 (2007).
3. F. Sahena, I.S.M. Zaidul, S. Jinap, A.A. Karim, K.A. Abbas, N.A.N. Norulaini, A.K.M. Omar, *J. of Food Eng.*, **95**, 2, 240-253 (2009).
4. J. M. del Valle, J. C. Germain, E. Uquiche, C. Zetzl, G. Brunner, *J. Supercrit. Fluids*, **37**, 2, 178-190 (2006).
5. E. Reverchon, C. Marrone, *J. Supercrit. Fluids*, **19**, 2, 161-175 (2001).
6. N. Mezzomo, J. Martinez, S. R.S. Ferreira, *J. Supercrit. Fluids*, **51**, 1, 10-16 (2009).
7. H. Sovova, *J. Supercrit. Fluids*, **33**, 1, 35-52 (2005).
8. H. Sovova, *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 3, 409-414 (1994).
9. S. Machmudah, A. Sulaswatty, M. Sasaki, M. Goto, T. Hirose, *J. Supercrit. Fluids*, **39**, 1, 30-39 (2006).
10. L. Fiori, *J. Supercrit. Fluids*, **50**, 3, 218-224 (2009).
11. L. Fiori, *J. Supercrit. Fluids*, **43**, 1 43-54 (2007).
12. U. Salgin, H. Korkmaz, *J. Supercrit. Fluids*, **58**, 2, 239-248 (2011).
13. S.G. Ozkal, M.E. Yener, L. Bayindirli, *J. Supercrit. Fluids*, **35**, 2, 119-127 (2005).
14. А.Г. Егоров, А.Б. Мазо, Р.Н. Максудов, Е.Н. Трemasов, В.А. Аляев, *Вестник КГТУ*, **9**, 186-189 (2010).
15. Р.Н.Максудов, В.А. Аляев, А.Г. Егоров, А.Б.Мазо, *Вестник КГТУ*, **20**, 200-204, (2011).
16. А.Г. Егоров, А.А. Саламатин, Р.Н. Максудов, *VII Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации»* (Зеленоградск, Калининградская обл., Россия, 16-21 сентября, 2013) С. 48-49.
17. M. Goto, B.C. Roy, T. Hirose, *J. Supercrit. Fluids*, **8**, 2, 128-133 (1996).
18. Р.Н. Максудов, А.Г. Егоров, А.Б. Мазо, В.А. Аляев, И.Ш. Абдуллин, *Сверхкрит. флюиды: теория и практика*, **3**, 2, 20-32 (2008).
19. А.Г. Егоров, А.Б. Мазо, Р.Н. Максудов, *Теорет. основы хим. технологии*, **44**, 5, 498-506 (2010).
19. J. M. del Valle, J. M. Aguilera, *Znd. Eng. Chem. Res.*, **27**, 8, 1551-1553 (1988).
21. C. Maaroufi, J.-P. Melcion, F. de Monredon, B. Giboulot, D. Guibert, M.-P. Le Guen, *Anim. Feed Sci. Technol.*, **85**, 1-2, 61-78 (2000).

© А. А. Саламатин – асп. каф. аэрогидромеханики К(П)ФУ, arthouse131@rambler.ru; А. Г. Егоров - д. ф.-м.н., зав. каф. аэрогидромеханики К(П)ФУ, egorov2@ksu.ru; Р. Н. Максудов – д.р.т., проф. каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ, maxoudov@kstu.ru; В. А. Аляев – д.р.т.н., проф., зав. каф. ВТЭУ КНИТУ, alyaeв@kstu.ru.