

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 (ВІС) [6-8]. Однако, определяемая в результате адаптации модели ВІС, 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 представительном наборе экспериментальных данных [10-13]. Бимодальный

зернистый слой Математическая формулировка высказанной гипотезы сводится к определению бимодального зернистого слоя, которая подразумевает наличие в объемном распределении частиц по размерам двух ярко выраженных мод [14, 15]. Одна из них находится в области малых значений размера 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]: . Здесь α и β – доли мелкой и крупной фракций соответственно, а δ и γ – их унимодальные плотности распределений. Частным случаем бимодальных сред являются бидисперсные зернистые слои, для которых $\alpha = \beta = 0.5$, где δ – дельта функция Дирака. В общем случае размеры можно определить как средние значения размеров частиц, соответствующие функциям α и β . 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 масличность 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 – доли масла, извлеченного из подслоя толщины z к моменту безразмерного времени t , где r_0 – безразмерный радиус частиц зернистого слоя. При решении данной задачи время играет роль параметра, а КВ определяется как значение функции в выходном сечении аппарата $z=1$. 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 линейного этапа экстракции и КВ 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; $t \ll R_0$. 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: $t \ll R_0$. Поэтому, принимая гипотезу о бимодальности зернистого слоя, распределение частиц будем моделировать в бидисперсном приближении, которое полностью задается тремя параметрами: модами α и β и массовой долей мелкодисперсной фракции. Неизвестными параметрами модели, характеризующими растительное сырье и его взаимодействие с потоком сверхкритического экстрагента при заданных давлении и температуре P, T ,

являются коэффициент эффективной диффузии в частицах зернистого слоя, равновесная концентрация экстракта в растворе и начальное содержание извлекаемых компонентов в сырье, равное отношению их исходной массы ко всему объему сырья. Значение параметра определяется по начальному наклону КВ, а параметра – по максимальному значению КВ для самой мелкой фракции. При определении параметра пористость зернистого слоя в каждом случае принята равной 0.4. Хорошей оценкой для значения величины служит значение КВ в момент смены режима экстракции, а размер определяется ситовым анализом. Единственными адаптационными параметрами модели являются величины α и β . Они определяют поведение КВ на разных этапах экстракции: параметр α задает кривизну второго этапа экстракции, а параметр β 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 α и β и различной степени измельчения сырья. В результате, значения параметров α и β 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 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, мм	0,156	0,244	0,272	0,280	0,6
Доля пыли	0,86	0,62	0,56	0,48	0,23

виноград [11]

Номер опыта	1	2	3	4	5
Радиус крупной фракции, мм	0,195	0,245	0,255	0,335	0,465
Доля пыли	0,98	0,81	0,67	0,47	0,28

тыква [12]

Номер опыта	1	2	3	4
Радиус крупной фракции, мм				

0,23	0,42	0,67	0,96	Доля пыли	0.94	0.84	0.44	0.31	абрикос [13]	Номер опыта	1	2	3
4	Радиус крупной фракции , мм	0,2	0,4	0,46	0,75	Доля пыли	0,98	0,81	0,56	0,28			

Таблица 2 – Адаптационные параметры модели , мкм , м²/с , кг/м³ , кг/м³ , К/МПа [10] 21 5,1 131 313/28 [11] 13,5 0,01 30,4 101 313/55 [12] 14 7,7 212 313/30 [13] 30 14,5 345 325/45

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