На правах рукописи



Саламатин Артур Андреевич

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ В ПОЛИДИСПЕРСНОМ СЛОЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Специальность 01.02.05 — «Механика жидкости, газа и плазмы»

Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Казань — 2017

Работа выполнена на кафедре аэрогидромеханики института математики и механики им. Н.И. Лобачевского ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Научный руководитель:	доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Егоров Андрей Геннадьевич		
Официальные оппоненты:	Гумеров Фарид Мухамедович, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образо- вательное учреждение высшего образования «Ка- занский национальный исследовательский техно- логический университет», заведующий кафедрой теоретических основ теп- лотехники		
	Никифоров Анатолий Иванович, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учре- ждение науки Институт механики и машиностро- ения Казанского научного центра Российской ака- демии наук, главный научный сотрудник лаборатории матема- тического моделирования процессов фильтрации		
Ведущая организация:	Тюменский филиал Федерального государствен- ного бюджетного учреждения науки Инсти- тута теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук		

Защита состоится 22 июня 2017 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.081.11 при Казанском (Приволжском) федеральном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, учебное здание № 6, ауд. 2 мех.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского (Приволжского) федерального университета. Электронный вариант диссертации и автореферата размещен на сайте http://www.kpfu.ru.

Автореферат разослан ____ апреля 2017 года.

Ученый секретарь диссертационного совета канд. физ.-мат. наук, доцент

А.А. Саченков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. В развиваемых в настоящее время технологических процессах все шире применяются сверхкритические флюиды — вещества, находящиеся в сверхкритических условиях. Новые технологии расширяют производственные возможности и превосходят традиционные промышленные методы по эффективности и экологичности.

Данная работа посвящена теоретическому исследованию процессов сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) целевых компонентов из высокомасличного растительного сырья, в частности, семян подсолнечника, миндаля, тыквы, рапса и др. Экстракция осуществляется фильтрацией растворителя (сверхкритического диоксида углерода) с известным расходом через стационарный зернистый слой, составленный из частиц измельченного материала. В ходе межфазного массообмена экстрагируемые соединения (масло) переходят в фильтрующийся поток и выносятся им из аппарата, после чего они отделяются от растворителя.

Дальнейшее совершенствование существующих и создание новых технологий СФЭ, планирование и обработка данных экспериментальных исследований невозможны без глубокого теоретического анализа процессов экстракции на основе современных представлений механики многофазных сред. Явления массопереноса необходимо рассматривать как на микроскопическом уровне отдельной частицы сырья, так и на макроскопическом уровне аппарата в целом. В настоящее время отсутствует единый, обобщенный подход к описанию экстракции, адекватно учитывающий его пространственно-временную многомасштабность и с достаточной полнотой охватывающий наблюдаемые эффекты. Известные частные модели далеко не всегда согласуются между собой и результатами экспериментов.

Становится очевидной необходимость дальнейшего развития и обобщения теоретических методов описания СФЭ, разработки средств идентификации моделей и оптимизации изучаемых процессов экстракции, что и определяет актуальность темы диссертации.

Целью работы является теоретическое исследование режимов сверхкритической флюидной экстракции в рамках механики многофазных сред на основе двухмасштабного описания процесса СФЭ из полидисперсного зернистого слоя растительного сырья, а также разработка методов идентификации и оптимизации процессов экстракции.

Достижение поставленной цели предполагает решение следующих задач:

1. Разработать в рамках современных представлений механики многофазных сред обобщенное двухмасштабное описание процессов экстракции в полидисперсном зернистом слое как на микроуровне в масштабах отдельных частиц с учетом основных возможных механизмов диффузионного транспорта извлекаемых веществ, так и в масштабах аппарата-экстрактора в целом. 2. Выполнить теоретическое исследование разработанной обобщенной модели СФЭ методами теории подобия и анализа размерностей, оценить возможность идентификации различных режимов экстракции на микроуровне отдельных частиц. Обосновать достаточность подхода сужающегося ядра (Shrinking Core – SC) для описания основных режимов процесса экстракции в полидисперсном зернистом слое при наличии пылевой фракции.

3. Распространить подход сужающегося ядра на случай полидисперсного слоя сферических частиц, построить приближенно-аналитическое решение задачи СФЭ, обосновать и выполнить на этой основе процедуру идентификации модели SC на имеющихся опытных данных для полидисперсных сред.

4. Сформулировать и исследовать обратную задачу идентификации фракционного состава зернистого слоя по экспериментальной кривой выхода масла в рамках подхода SC, построить точное решение задачи в случае плоских частиц и разработать алгоритм ее численного решения для сферических частиц.

5. Исследовать влияние различных факторов (степени измельчения сырья, пространственной неоднородности фракционного состава зернистого слоя по длине аппарата и изменения расхода растворителя) на эффективность процесса экстракции с целью определения оптимальных режимов СФЭ.

Методы исследования. Для решения поставленных задач используются подходы механики многофазных сред, методы асимптотического анализа, итерационные алгоритмы численного решения нелинейных задач математической физики. При формулировке и решении задач оптимизации применяются методы теории управления системами с распределенными параметрами, обратные задачи решаются методом подбора квазирешения. В экспериментальной части исследований выполняется анализ дисперсности частиц на основе явления лазерной дифракции света и используются методы световой микроскопии (метод светлого поля в отражённом свете).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Формулировка и анализ методами теории подобия и размерностей обобщенной модели массопереноса на уровне отдельной частицы измельченного сырья, учитывающей ее клеточное строение и основные механизмы транспорта. Определение границ применимости модели сужающегося ядра для описания основных режимов СФЭ в полидисперсных зернистых слоях.

2. Результаты апробации модели сужающегося ядра в бидисперсном приближении. Экспериментальное подтверждение гипотезы о бимодальном характере функции распределения частиц зернистого слоя по размерам. Определение физических констант процесса СФЭ для семян тыквы, абрикоса, подсолнечника и винограда.

3. Постановка и решение обратной задачи восстановления фракционного состава зернистого слоя сферических и плоских частиц. Аналитическое представление обратного оператора в случае плоских частиц, обоснование сходимости итерационного алгоритма в случае сферических частиц.

4. Доказательство оптимальности локально монодисперсной стратифи-

цированной упаковки полидисперсных частиц в аппарате в классе возможных способов упаковки при фиксированной и однородной пористости слоя.

5. Постановка и решение двух задач оптимизации процесса СФЭ по расходу растворителя со временем, способу упаковки полидисперсных частиц в аппарате, а также степени их измельчения, характеризуемой функцией объемного распределения частиц по размерам.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 30 работах, 8 из которых опубликованы в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК. Из них 7 проиндексированы в международных системах цитирования Scopus и Web of Science. Также зарегистрированы 2 авторских свидетельства на программы для ЭВМ.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на 25 конференциях и семинарах. Основные из них: VII, VIII Научно-практические конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», г. Зеленоградск, 2013, 2015; Всероссийская конференция «Обратные краевые задачи и их приложения ОКЗ», КФУ, г. Казань, 2014; XIV, XV Международные конференции «European Meeting on Supercritical Fluids EMSF», г. Марсель, 2014, г. Эссен, 2016; XXI, XXII Международные конгрессы «International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA», г. Прага, 2014, 2016; XI Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики, КФУ, г. Казань, 2015; XI Международная конференция «Сеточные методы для краевых задач и приложения», КФУ, г. Казань, 2016; Итоговые конференции КФУ за 2015 и 2016 года, КФУ, г. Казань, 2016 – 2017.

Достоверность полученных результатов обеспечивается адекватным применением классических методов механики многофазных сред, а также корректным использованием численных методов при построении приближенных решений систем дифференциальных уравнений. Результаты моделирования в рамках развитых подходов согласуются с представительным набором экспериментальных данных, полученных другими авторами.

Научная новизна результатов диссертации состоит в следующем:

Построена общая, многопараметрическая модель массопереноса на уровне отдельной частицы измельченного сырья, конкретизирующая внутреннее строение растительного материала. Проведен ее анализ методами теории подобия и анализа размерностей, определены границы применимости известных, упрощенных микромасштабных подходов. Создана разностная схема для расчета микро- и макромасштабных характеристик СФЭ в полидисперсном слое молотого сырья.

В рамках микромасштабного подхода сужающегося ядра построено аналитическое решение модели СФЭ из полидисперсного зернистого слоя. Получены асимптотические разложения для кривой выхода масла (**KBM**) после окончания линейного этапа, а также для продолжительности последнего. Идентифицированы характеристики (коэффициент диффузии, концентрация насыщения и исходная масличность) молотых семян различных масличных культур.

Сформулирована и решена обратная задача восстановления фракционного состава полидисперсного зернистого слоя по экспериментальной КВМ.

Найдены и проанализированы оптимальные режимы экстракции. Исследовано влияние на динамику СФЭ таких управляющих параметров, как исходные запасы растворителя, зависимость его расхода от времени, плотность объемного распределения частиц по размерам, а также функция упаковки. Определена зависимость скорости фильтрации от времени, позволяющая использовать наиболее грубый помол сырья.

Научная и практическая значимость. Диссертация носит в основном теоретический характер и направлена на расширение знаний о взаимодействии фильтрующегося потока растворителя с целевыми веществами, как на микроуровне индивидуальной частицы, так и на макроуровне порового пространства аппарата в условиях СФЭ. Предложенная и апробированная во второй главе модель сужающегося ядра с учетом полидисперсности зернистого слоя может применяться как основа для разработки и оценки эффективности промышленных установок. Результаты оптимизации, изложенные в третьей главе, указывают на существование экономически более выгодных режимов работы экстрактора по сравнению с используемыми в настоящее время.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Академии Наук Республики Татарстан (гранты № 15-41-02542 р поволжье а и 16-31-00007 мол а).

Объем и структура работы. Полный текст диссертации с 35 рисунками и 5 таблицами изложен на 140 страницах, и состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и одного приложения (на 5 страницах). В конце каждой главы сформулированы выводы. Список литературы содержит 151 наименование.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, приводится обзор научной литературы по изучаемой проблеме, формулируются цель и задачи работы. Ряд фундаментальных вопросов построения макроконтинуальных моделей механики многофазных сред рассмотрен Р.И. Нигматулиным, В.Н. Николаевским, М.А. Гольдштиком и др. Результаты лабораторных исследований описаны в работах Ф.М. Гумерова, Г.И. Касьянова, Р.Н. Максудова, И.Н. Зилфикарова, К.Г. Боголицына, L. Fiori, H. Sovova, M. Goto, E. Reverchon.

Глава 1 «Диффузионное описание и анализ процесса сверхкритической флюидной экстракции методами теории подобия» посвящена общим вопросам математического описания процессов СФЭ в полидисперсном слое молотого растительного сырья с высоким начальным содержанием масла.

В параграфе 1.1 в рамках представлений механики многофазных сред формулируется обобщенная модель явления. Целевые извлекаемые соединения (масло) рассматриваются в однокомпонентном приближении. Макромасштабный процесс фильтрации растворителя через пористый зернистый слой рассматривается в приближении аппарата идеального вытеснения, и уравнение записывается относительно концентрации $0 \le C \le 1$ масла в растворе, нормированной на концентрацию насыщения θ_*

$$e\frac{\partial C}{\partial t} + v\frac{\partial C}{\partial z} = 3(1-e)\theta_*^{-1}\int_0^{+\infty} J(a,C)a^{-1}f(a)da,\tag{1}$$

где e — пористость зернистого слоя, t — время, z — пространственная координата, отсчитываемая вдоль оси аппарата, v — скорость фильтрации растворителя. Дисперсный состав частиц описывается функцией F(a) их объемного распределения по размерам (радиусам) a с плотностью f(a); dF(a) = f(a)da.

Континуальная модель одиночной частицы определяет массовый поток *J* в единицу времени с единицы поверхности пробной сферической частицы радиуса а, омываемой раствором концентрации С. При формулировке микромодели учитываются известные представления о структуре сырья. Проницаемые клеточные мембраны отделяют изначальную область локализации масла (клетки) от межклеточного пространства (апопласта), выполняющего роль транспортных каналов. Его объемная доля $\varepsilon \sim 0.1$. Характерное время переноса масла поперек мембран в апопласт определяется параметром β_c , который равен отношению коэффициента массоотдачи клетки к ее радиусу; последующий транспорт по апопласту осуществляется по градиенту концентрации с коэффициентом диффузии D_a

$$(1-\varepsilon)\frac{\partial x_s}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial \theta_a}{\partial t} = \frac{D_a}{a^2 r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \theta_a}{\partial r} \right),\tag{2}$$

$$\frac{\partial x_s}{\partial t} = -3\beta_c(\theta_s - \theta_a), \quad \theta_s = \min\{\theta_*, x_s\}.$$
(3)

Здесь 0 < r < 1 - радиальная координата в частице, нормированная на ее радиус, x_s — текущая средняя масса масла в единице объема клетки, θ_a и θ_s — концентрации масла в растворе в апопласте и клетках.

Второе из уравнений (3) выражает принятую схему растворения масла. Во время процесса оно постепенно растворяется в экстрагенте, мгновенно насыщая раствор в клетке до θ_* . После полного растворения запасенного масла (с изначальной плотностью x_s^0) $\theta_s = x_s < \theta_*$.

В параграфе 1.2 в рамках специально разработанной итерацион-



Рис. 1 — Функция *s*, построенная по формулам (4) – (5) при y = 0 и разных М. Стрелка указывает направление роста ln M с постоянным шагом 1 на отрезке [-3; 4]. Пунктирная линия отвечает предельному случаю $M \to \infty$, штрих-пунктирная — $M \to 0$.

размерностей проводится исследование полной многопараметрической нелинейной модели (1) – (3). Малость слагаемых, пропорциональных ε , позволяет упростить модель. Режимы массопереноса в частице определяются двумя критериями подобия: $\Theta = \theta_*/x_s^0$ и $M = a^2\beta_c/2D_a$. Характерное время истощения частицы радиуса a равно $t_{sc}^c = \Theta^{-1} (1/3\beta_c + a^2/6D_a)$.

Число Θ характеризует масличность растительного материала. Динамика экстракции из высокомасличного сырья, $x_s^0 \gg \theta_*$, исследуется в главном члене разложения уравнений модели (2) – (3) по параметру $\Theta \to 0$. Построено аналитическое решение предельной задачи, включающее выражения для полей микромасштабных характеристик и объемной доли *s* масла (см. Рис. 1), извлеченного из частицы к текущему моменту ее безразмерного времени $\tau_c = t/t_{sc}^c(a)$

$$s = \begin{cases} \frac{1+M}{2M} \left(\sqrt{6M} \operatorname{cth}\left(\sqrt{6M}\right) - 1\right) (\tau_c - y), & \tau_c - y < (1+M)^{-1}; \\ 1 - \frac{R}{2M} \left(1 + 2MR^2 - \sqrt{6M}R \operatorname{cth}\left(\sqrt{6M}R\right)\right), & (1+M)^{-1} < \tau_c - y, \end{cases}$$
(4)

где функция $R(\tau_c - y) \in [0; 1]$ определяется неявно соотношением

$$\frac{R}{1+M} + \frac{\sqrt{6M}}{1+M} R(1-R) \operatorname{cth}(\sqrt{6M}R) + \frac{M}{1+M} (2R^3 - 3R^2 + 1) = \min\left[\max\left((1+M)^{-1}; \tau_c - y\right); 1\right], \quad y(\tau_c) = \int_0^{\tau_c} C(\tau) d\tau.$$
(5)



Рис. 2 — Запасы масла x_s в клетках частицы при $C \equiv 0, \tau_c = 0.5, \Theta = 0.02$ и lg M = $\{-2, -1, -0.5, 0, 0.5, 1, 2, 3\}$. Стрелка указывает направление роста М.

Предел малых M (см. Рис. 2) отвечает равномерному истощению клеток по всему объему частицы, и $\theta_a \approx C\theta_*$. Иная картина характерна для другой предельной ситуации, M $\rightarrow \infty$. В этом случае у поверхности частицы формируется концентрационный фронт истощения, который с течением экстракции продвигается вглубь частицы и разделяет внутреннее маслосодержащее ядро, $x_s \sim x_s^0$, и внешнюю транспортную зону, $x_s \sim \theta_*$. Решение при малых и больших M полностью согласуется с упрощенными схематизациями це-

лых и разрушенных клеток (Broken-Intact Cells – **BIC**) и SC соответственно. Прямыми расчетами определены области применимости предельных режимов: M < 0.05 и M > 50.

Макромасштабная задача (1) для полидисперсного зернистого слоя характеризуется спектром времен $t_{sc}^c(a)$ истощения частиц разных размеров, а также временем $t_{sc}^q = \Theta^{-1}H(1-e)/v$ прохождения концентрационного фронта через аппарат длины *H*. Критерии подобия $\eta(a) = t_{sc}^q/t_{sc}^c(a)$ являются основными во внешней задаче для высокомасличного сырья, когда фильтрационный вынос экстрактивных соединений проходит в квазистационарном режиме. Эффективность массоотдачи слоя может быть повышена за счет увеличения объемной доли частиц, характеризуемых большими η .

В случае бимодальных функций распределения f(a) динамика процесса преимущественно определяется двумя числами η , отвечающими модальным размерам. В конце параграфа 1.2 представлена интерпретация наблюдаемой в опытах двухстадийности СФЭ. Она обусловлена одновременным присутствием в зернистом слое частиц, характеризуемых как большими значениями η (пылевая фракция, $a = a_1$), так и малыми (основная фракция, $a = a_2 \gg a_1$).

В параграфе 1.3 обсуждается проблема идентификации параметров β_c и D_a в условиях СФЭ по измеряемой экспериментально КВМ $0 \leq Y(t) \leq 1$, представляющей долю масла, извлеченного из аппарата к моменту времени t. Показано, что при различных М возможно добиться высокой степени согласия теоретических кривых с лабораторными данными, отвечающими непродолжительным опытам; КВМ чувствительна к микромасштабным параметрам на больших временах экстракции (см. Рис. 3). Это указывает как на необходимость точной идентификации микромодели, так и на возможные пути решения этой задачи, например, в рамках более длительных опытов. В завершение параграфа теоретически обосновывается достаточность применения подхода сужающегося ядра для описания динамики экстракции в полидисперсном слое при коэффициенте диффузии, не зависящем от степени измельчения. Пылевая фракция характеризуется эффективным размером.

В главе 2 «Исследование модели сверхкритической флюидной экстракции в полидисперсном зернистом слое в рамках приближения сужающегося ядра. Интерпретация экспериментальных данных» процесс СФЭ анализируется в рамках микромасштабной схематизации SC, решаются задачи идентифика-



Рис. 3 — Расчетные КВМ (линии) и экспериментальные данные (маркеры), отвечающие разным размерам *a*₂ частиц основной фракции. Пунктирные, штрих-пунктирные и сплошные линии соответствуют значениям М порядка 0.1, 1 и 100.

ции модели для случая полидисперсного слоя сферических (m=3)и плоских (m=1)частиц, размерaкоторых — радиус и полутолщина.

В параграфе 2.1 макромасштабный процесс фильтрации рассматривается в квазистационарном приближении, что допустимо в случае высокомасличного сырья, и дается безразмерная формулировка модели СФЭ. Эта модель приводится к задаче Коши для дифференциального уравнения с разделяющимися переменными относительно функции $y(\zeta,\tau)$ осевой координаты $\zeta = z/H \in [0;1]$ и безразмерного времени $\tau = t/t_{sc}^{g}$

$$\frac{\partial y}{\partial \zeta} = \int_0^{+\infty} s\left(\frac{\tau - y}{\xi^2}\right) f(\xi) d\xi, \quad y\big|_{\zeta = 0} = 0, \quad y = \int_0^{\tau} C(\zeta, \tau) d\tau, \tag{6}$$

$$\varphi_m(s) = \begin{cases} s^2, & m = 1; \\ 3\left(1 - (1 - s)^{2/3}\right) - 2s, & m = 3; \end{cases} = \min\left\{1, \frac{\tau - y}{\xi^2}\right\}.$$
 (7)

Здесь время играет роль параметра, $\xi = a/a_{sc}$ — безразмерный размер частиц, $a_{sc}^2 = 2mD_aH(1-e)/v$. КВМ определяется как $Y(\tau) = y(1,\tau)$. Описывается структура решения для полидисперсного зернистого слоя частиц произвольной формы, которое выписывается в квадратурах. Для монодисперсного слоя плоских частиц оно выписано явно.



Рис. 4 — Фотография частиц, осевших при ситовом фракционировании между ситами с размерами 800 и 1000 мкм (шкала: 800 мкм).

Анализ лабораторных данных на основе модели (6) – (7) показывает, что они не описываются в рамках монодисперсного приближения. Двухстадийность экспериментальных кривых позволяет предположить бимодальность функции распределения частиц по размерам.

В параграфе 2.2 для масличного сырья этот факт устанавливается экспериментально (см. Рис. 4). В ходе визуального наблюдения измельченного сырья после его ситового фракционирования в каждой пробе обнаружены пылевые частицы. Выявленные прибором Malvern Mastersizer 2000 особенности (см. Рис. 5) измеренных распределений частиц по размерам $q(\lg a) =$

 $af(a) \ln 10$ свидетельствуют о выраженной бимодальности функций f(a). Таким образом, необходимо учитывать наличие мелкодисперсных маслосодержащих частиц пыли во всех фракциях молотого растительного материала.

В связи с этим в параграфе 2.3 общие аналитические результаты, полученные в начале главы, конкретизируются с учетом бимодальности плотности $f(\xi) = \alpha f_1(\xi) +$ $(1-\alpha)f_2(\xi)$ распределения $F(\xi)$ частиц по нормированным размерам ξ . Функции $f_{1,2}$ — плотности распределений частиц пылевой и основной фракций с модами $\xi_1 \ll \xi_2$. Объемная доля пыли составляет α . Для ансамбля сферических частиц построены асимптотические формулы при $\xi_1 \rightarrow 0, \ \xi_2 \rightarrow \infty$ для продолжительности линейного этапа экстракции τ_{-} , а также для КВМ $Y(\tau)$ на последующем участке ($\tau_{(-)} = t_{(-)}/t_{sc}^q$)



Рис. 5 — Построенная анализатором Malvern Mastersizer 2000 плотность g функции распределения частиц, осевших между ситами с размерами 800 и 1000 мкм, по $\lg a$. Сплошные линии отвечают экстрагированному материалу, пунктирные — неэкстрагированному.

$$Y(\tau) = \alpha + \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1-\alpha}{\xi_0 \alpha} \left(\tau^{3/2} - (\tau-\alpha)^{3/2} \right) - \frac{1}{\xi_0^2} \frac{1-\alpha}{6\alpha^2} \left(2\alpha^2 \Omega(2\tau-\alpha) + 3(1-\alpha)(\alpha^2 - 2\alpha\tau + 4\tau^2) + 12\tau^{3/2}(1-\alpha)\sqrt{\tau-\alpha} \right) + O(\xi_0^{-3}), \quad \tau > \tau_-,$$
$$\tau_- = \alpha + \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{(1-\alpha)\alpha^{1/2}}{\xi_0} + \frac{1-\alpha}{2\xi_0^2} \left(1-\alpha - \frac{2}{3}\Omega\alpha \right) + O(\xi_0^{-3}).$$

Нормированная удельная поверхность ξ_0^{-1} основной фракции и параметр полидисперсности Ω определены следующим образом

$$\xi_0^{-1} = \int_0^\infty \xi^{-1} f_2(\xi) d\xi \ll 1, \quad \Omega = \int_0^\infty \frac{\xi_0^2}{\xi^2} f_2(\xi) d\xi \ge 1.$$

Случай $\Omega = 1$ отвечает монодисперсному приближению основной фракции.

Предельным для зернистых слоев с бимодальным распределением частиц является двухфракционное приближение. В этом случае каждый из трех критериев подобия задачи (6) – (7) избирательно отвечает за поведение КВМ лишь на одном этапе экстракции: доля α пыли определяет продолжительность линейного этапа экстракции, размер $\xi_1 = \eta_1^{-1/2}$ ее частиц – продолжительность и кривизну переходной стадии, а размер $\xi_2 = \eta_2^{-1/2}$ – наклон $Y(\tau)$ на завершающем этапе экстракции.

В завершение параграфа проводится идентификация модели СФЭ в рамках двухфракционного приближения дисперсного состава зернистого слоя для

Параметр	$D_a \cdot 10^{12}$, м $^2 \mathrm{c}^{-1}$	$ heta_*,\mathrm{kgm^{-3}}$	x_s^0 , кг м $^{-3}$
Абрикос	3.9	14.5	345
Тыква	1.2	7.7	212
Подсолнух	0.5	5.1	131
Виноград	0.01	27.7	129

Таблица 1 — Результаты апробации для четырех серий экспериментальных данных

представительного набора экспериментальных данных (косточки абрикоса¹, тыквы², подсолненчника³ и винограда⁴). Определенные значения констант x_s^0 , θ_* и D_a приведены в таблице 1.

В параграфе 2.4 дается постановка обратной задачи восстановления функции распределения $F(\xi)$ плоских и сферических частиц по экспериментальной КВМ $Y_e(\tau)$. В первом случае задача решена аналитически, вычисление обратного оператора выполняется по следующей формуле

$$F(\xi) = -2\xi^2 \frac{d}{d\xi} \left(\frac{dG(\xi^2)}{d\xi}\right)^{-1},$$

где функция G определена рекуррентно

$$G(\tau - Y_e) = \begin{cases} G(\tau) - 1, & \tau_- < \tau < \tau_+; \\ \tau - 1, & \tau_+ < \tau. \end{cases}$$

Подразумевается, что эксперимент проводится вплоть до момента τ_+ полного истощения зернистого слоя; $Y(\tau > \tau_+) \equiv 1$.

В параграфе 2.5 приводится итерационный алгоритм численного решения обратной задачи для сферических частиц. Обратный оператор для плоских частиц используется в качестве эффективного предобуславливателя. Значения F определяются в дискретном наборе узлов, между которыми используется линейное восполнение. Продемонстрирована сходимость алгоритма для точно заданных входных данных: КВМ Y_e вычисляется по формулам (6) – (7) при известной дискретной функции распределения (см. Рис. 6).

В главе 3 «Оптимизация процесса сверхкритической флюидной экстракции» в рамках подходов теории управления системами с распределенными параметрами исследуются две оптимизационные задачи.

В параграфе 3.1 формулируется первая задача, в ходе решения которой определяются условия, доставляющие максимум доле $\alpha = Y(t_{sc}) \leq 1$ масла, извлеченного из аппарата за фиксированное время t_{sc} работы экстрактора. Условия описываются тремя управлениями: скорость фильтрации

¹Ozkal S.G., Yener M.E., Bayindirli L. // J. Supercrit. Fluids. - 2005. - V. 35, № 2. - P. 119-127.

²Salgin U., Korkmaz H. // J. Supercrit. Fluids. – 2011. – V. 58, № 2. – P. 239–248.

³Fiori L. // J. Supercrit. Fluids. – 2009. – V. 50, № 3. – P. 218–224.

⁴Fiori L. // J. Supercrit. Fluids. – 2007. – V. 43, № 1. – P. 43–54.



Рис. 6 — Сходимость итерационного алгоритма для сферических частиц. КВМ Y_e рассчитана для монодисперсного слоя. Слева: при $\xi = 1$; справа: при $\xi = 10$. Наклонные стрелки указывают рост номера итерации.

 $\omega(t) = v(t)/v_{sc}$ (нормированная на ее среднее значение v_{sc}), функция F(a) распределения частиц по размерам (или ее плотность f), а также неоднородность упаковки ансамбля полидисперсных частиц в аппарат вдоль его оси (характеризуемая функцией упаковки χ). По определению величина $\chi(z,a)dzda$ равна объемной доле частиц, расположенных в тонком слое [z; z + dz] аппарата, и размер которых лежит в интервале [a; a + da].

Задача содержит два ограничения, которые являются следствиями закона сохранения числа частиц заданного размера и баланса растворителя. Они принимают следующий вид:

$$\int_0^H \chi(z,a)dz = f(a), \quad S \int_0^{t_{sc}} v(t)dt = \gamma Q_{\min},$$

где H и S — длина и площадь сечения экстракционной колонны, $\gamma \ge 1$ — полный расход растворителя, нормированный на минимальное его количество $Q_{\min} = \Theta^{-1} HS(1-e)$, необходимое для полного растворения доступного масла.

Вычисление целевой функции проводится на основе расширенной двухмасштабной модели (6) – (7), дополнительно учитывающей неоднородность зернистого слоя по длине аппарата и варьирование расхода растворителя со временем.

Далее последовательно исследуется влияние разных управлений на КВМ и целевой функционал. Рассуждения ведутся в терминах безразмерных переменных, $\tau = t/t_{sc}$, $\zeta = z/H$, $\xi = a/a_{sc}$, $\omega = v/v_{sc}$, где $a_{sc}^2 = 2m\Theta t_{sc}$ и $v_{sc} = \gamma Q_{\min}/St_{sc}$ – средняя скорость фильтрации за время t_{sc} .

В параграфе 3.2 отмечается важность так называемых локально монодисперсных (ЛМ) упаковок, когда каждое сечение аппарата содержит частицы лишь одного размера $\xi_s(\zeta)$, который либо убывает от входного сечения аппарата к выходному, либо возрастает, и $\chi = \delta(\xi - \xi_s(\zeta))$. Такие упаковки названы соответственно ЛМ стратифицированной (ЛМС) и обратной ЛМС (ОЛМС).



Рис. 7 — Сравнение (слева) разных способов упаковки для различных функций распределения (справа). Пунктирные, сплошные и штрих-пунктирные линии отвечают однородной ($\chi = f$), ЛМС и ОЛМС упаковкам соответственно.

Доказывается утверждение о том, что для любых значений F, ω и γ ЛМС (ОЛМС) упаковка максимизирует (минимизирует) КВМ $Y(\tau)$ в классе упаковок с одинаковой однородной пористостью при любых $\tau \leq 1$. Утверждение подтверждается серией численных расчетов (см. Рис. 7).

В параграфе 3.3 анализируются решения задачи при постоянной скорости фильтрации. В этом случае показано, что для ЛМС слоев при каждом $\gamma \ge 1$ величина α достигает своего максимального, равного единице, значения, если только функция распределения F принадлежит оптимальному классу, т.е. удовлетворяет неравенству

$$F(\xi) \ge F_s(\xi) = \min\left(1, \max\left(0, 1 - \gamma(1 - \xi^2)\right)\right).$$
 (8)

Предельная функция распределения F_s не зависит от формы частиц (сферические или плоские), и ее значения уменьшаются с увеличением γ . Она описывает наиболее грубый помол растительного сырья, при котором достигается максимум α . В этом смысле F_s оптимальна в классе распределений (8). Полученные аналитические оценки показывают, что при определенных условиях применение ЛМС упаковок позволяет добиться двукратного сокращения как необходимого для полной экстракции времени, так и количества используемого при этом растворителя. Интересно, что частицы в ЛМС слое, распределенные согласно F_s , достигают полного истощения одновременно, в момент $\tau = 1$. Далее принимается, что нижние границы $F_s(\xi)$ оптимальных классов, отвечающие произвольным парам $\omega(\tau)$ и $\gamma \geq 1$, также характеризуются этим свойством.

В параграфе 3.4 на примере плоских частиц аналитически исследуется влияние функции $\omega(\tau)$ на зависимость $F_s(\xi)$. Построены автомодельные решения задачи. Они отвечают $\gamma=1$ и степенным законам расхода растворителя, $\omega\sim \tau^{r-1/2},\,r\geq 0.$

В параграфе 3.5 формулируется и исследуется новая задача, в рамках которой при условии полного истощения ЛМС зернистого слоя к моменту $\tau = 1$ максимизируется средний размер A частиц измельченного сырья. Задача реша-

ется при разных γ , нормированная скорость фильтрации $\omega(\tau)$ – управление. Эта пара единственным образом определяет границу $F_s(\xi)$ класса оптимальных распределений, которая отвечает одновременному истощению частиц и служит для вычисления $A[\omega,\gamma]$

$$A[\omega,\gamma] = \int_0^1 \xi f_s(\xi) d\xi = 1 - \int_0^1 F_s(\xi) d\xi \to \max.$$
 (9)

Задача исследуется численно для сферических частиц. Е
е решение требует нахождения функции $F_s[\omega, \gamma]$, отвечающей заданным ω
и γ .

Для любой ЛМС упаковки $F(\xi(\zeta)) \equiv 1 - \zeta$, где ζ – координата, отсчитываемая вдоль оси аппарата. Поэтому нахождение фигурирующей в правой части (9) функции F_s сводится к отысканию зависимости $\xi_s(\zeta)$, что при заданных γ и ω осуществляется на основе следующей итерационной формулы

$$\xi_s^{(k+1)} = x^{(k)}\xi_s^{(k)}, \quad x^{(k)}(\zeta) = \sqrt{1 - \int_0^1 C^{(k)}(\zeta,\tau)d\tau} / \xi_s^{(k)},$$

где $C^{(k)}(\zeta,\tau)$ — решение уравнений модели СФЭ в полидисперсном ЛМС слое при $\xi(\zeta) = \xi_s^{(k)}(\zeta)$.

Численные результаты с высокой точностью аппроксимирует следующее аналитическое выражение для оптимальной скорости фильтрации

$$\omega_a \sim \sqrt{\frac{(1-s)^{1/3}}{1-(1-s)^{1/3}}}, \quad \varphi_3(s) = \tau.$$
 (10)

Функция $\varphi_3(s)$ определена формулой (7). Обратим внимание, что ω_a не зависит от параметра γ , и носит, таким образом, универсальный характер. На Рис. 8 показано согласование аппроксимационной формулы с результатами численных расчетов при $\gamma = 1$. Такого же качества согласие имеет место и для $\gamma > 1$.



Рис. 8 — Слева: оптимальная скорость фильтрации, построенная численно при разных γ (точки) и аналитически (сплошная линия); справа: влияние γ и ω на F_s .

Таким образом, упаковывая частицы в ЛМС слой и фильтруя растворитель с расходом $\omega_a(\tau)$, можно достичь полного истощения зернистого слоя, $Y(t_{sc}) = 1$, за фиксированное время t_{sc} процесса при наибольшем среднем размере частиц. Эффект может быть усилен за счет увеличения γ , что означает снижение эффективности использования экстрагента.

В заключении приведены основные результаты работы:

1. Разработана обобщенная многопараметрическая модель СФЭ из полидисперсного зернистого слоя. Она включает в себя две подмодели: внутреннюю (уровень зерен) и внешнюю (уровень аппарата). Обобщенная модель исследована в рамках теории подобия и анализа масштабов. Для реализации модели построена эффективная численная схема.

2. Для случая масличного сырья построено аналитическое решение внутренней подзадачи. Найдено выражение для макроскопического потока масла с поверхности пробной частицы. Показано существование двух предельных режимов, отвечающих известным моделям SC и BIC.

3. Численными расчетами продемонстрировано, что в типичном случае краткосрочных опытов выбор микромасштабной модели по получаемой в опытах КВМ невозможен. Такой выбор должен обосновываться теоретически или опираться на дополнительные сведения, которые, в частности, можно получить в долгосрочных экспериментах.

4. Обоснована возможность применения микромасштабной модели сужающегося ядра для описания основных режимов массопереноса в частицах масличного сырья.

5. Проведенные с помощью светового микроскопа МБС-10 и анализатора Malvern Mastersizer 2000 эксперименты показали, что полидисперсность молотого растительного сырья имеет двухфракционный характер с крупной (основной) и мелкой (пыль) фракциями.

6. Задача определения КВМ для SC модели решена в квадратурах при произвольной функции распределения частиц по размерам. В случае двухфракционного приближения получены простые асимптотические формулы, определяющие КВМ для продолжительных экспериментов.

7. В рамках предельного, бидисперсного приближения состава зернистого слоя определены значения эффективного коэффициента диффузии для представительного набора масличных культур: косточек абрикоса и винограда, семян тыквы и подсолнечника.

8. Сформулирована обратная задача восстановления функции объемного распределения частиц на основе экспериментальной КВМ. Для плоских частиц получено аналитическое представление обратного оператора. Для сферических частиц предложен итерационный алгоритм, в котором оператор для плоских частиц используется в качестве эффективного предобуславливателя.

9. Сформулированы и решены задачи оптимизации в рамках теории управления системами с распределенными параметрами. Определены режимы экстракции, допускающие полное истощение зернистого слоя при использова-

нии наиболее грубого измельчения сырья.

10. Определены наилучшая (ЛМС) и наихудшая (ОЛМС) упаковки, доставляющие в классе неоднородных (вдоль оси аппарата) зернистых слоев при прочих равных условиях соответственно максимум и минимум текущему выходу целевого продукта из аппарата.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных системах цитирования:

1. Salamatin A.A. Numerical scheme for non-linear model of supercritical fluid extraction from polydisperse ground plant material: single transport system // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* – 2016. – V. 158. – P. 1–6.

2. Саламатин А.А. Оценка влияния конвективной диффузии на кинетику сверхкритической флюидной экстракции из бидисперсных зернистых слоев // Сверхкрит. флюиды: теория и практика. — 2016. — Т. 11, № 4. — С. 41–53.

3. Egorov A.G., Salamatin A.A. Bidisperse shrinking core model for supercritical fluid extraction // Chem. Eng. Technol. -2015. - V. 38, No 7. - P. 1203-1211.

4. *Salamatin A.A., Egorov A.G.* Optimization of supercritical fluid extraction: polydisperse packed beds and variable flow rates // *J. Supercrit. Fluids.* - 2015. - V. 105. - P. 35-43.

5. Егоров А.Г., Саламатин А.А. Оптимизационные задачи в теории сверхкритической флюидной экстракции масла // Изв. ВУЗов. Математика. — 2015. — Т. 59, № 2. — С. 59–69.

6. Кинетика экстракции биологически активных веществ из растительного сырья кипящим растворителем / А.А. Саламатин, Р.Ш. Хазиев, А.С. Макарова, С.А. Иванова // *Теорет. основы хим. технологии.* — 2015. — Т. 49, № 2. — С. 206–213.

7. Егоров А.Г., Саламатин А.А., Максудов Р.Н. Прямые и обратные задачи сверхкритической экстракции из полидисперсного зернистого слоя растительного материала // Теорет. основы хим. технологии. — 2014. — Т. 48, № 1. — С. 43–51.

8. Интерпретация кривых выхода извлекаемых компонентов при сверхкритической флюидной экстракции / А.А. Саламатин, А.Г. Егоров, Р.Н. Максудов, В.А. Аляев // Вестник КНИТУ. – 2013. – Т. 16, № 22. – С. 74–77.

Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ:

9. Саламатин А.А. Supercritical fluid extraction simulator (SFEsim) // РО-СПАТЕНТ. Свид-во о гос. регистрации программы для ЭВМ №2014612758 от 06.03.2014. 10. Саламатин А.А. Simulator of Supercritical Fluid Extraction on the Basis of Polydisperse Shrinking Core Model // РОСПАТЕНТ. Свид-во о гос. регистрации программы для ЭВМ №2016610610 от 14.01.2016.

Статьи и материалы докладов всероссийских и международных конференций:

11. Саламатин А.А., Мифтахова З.Ф. Автомодельные решения в теории сверхкритической флюидной экстракции // Тр. матем. центра им. Н.И. Лобачевского. Т. 53 / Казан. матем. общ-во. «Лобачевские чтения – 2016» // Материалы Пятнадцатой молодежной научн. шк.-конф. (Казань, 24 – 29 ноября 2016 г.). – Казань: Изд-во Казан. матем. общ-ва, Изд-во Академии наук РТ, 2016. – Т. 53. – С. 137–139.

12. Salamatin A.A. Scale analysis of the generalized supercritical fluid extraction model for diffusive mass transfer in polydisperse packs // Abstracts of «22nd International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA 2016 Prague and 19th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, PRES 2016» (Prague, 27 – 31 August 2016). – 1 optical disk (CD-ROM). – 2 p.

13. Саламатин А.А. Асимптотические разложения внутренней подмодели процесса сверхкритической флюидной экстракции // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов 2016» (Москва, 11 – 15 апреля 2016 г.) / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, М.В. Чистякова [Электронный ресурс]. – М.: МАКС Пресс, 2016. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM). – 2 с.

14. Саламатин А.А. Кинетика сверхкритической флюидной экстракции: Характерные масштабы, оптимизация и полидисперсность // XI Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики: сборник докладов (Казань, 20 – 24 августа 2015 г.). — Казань: Издательство Казан. ун-та. — 2015. — С. 3322–3325.

15. Саламатин А.А., Егоров А.Г. Обратная задача в теории сверхкритической флюидной экстракции // Обратные краевые задачи и их приложения (ОКЗ и их приложения): материалы конференции (г. Казань, 20 – 24 октября, 2014 г.) [Электронный ресурс]: (тексто-графические материалы). — Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2014. — 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). — 6 с.

16. Егоров А.Г., Саламатин А.А., Максудов Р.Н. Бимодальное приближение при моделировании сверхкритической флюидной экстракции // VII Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации»: Тезисы докладов (Зеленоградск, Калининградская обл., 16 – 21 сентября 2013 г.). — 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). — С. 48–49.

17. Саламатин А.А. Математическое моделирование сверхкритической экстракции масла из полидисперсного слоя молотого растительного сырья // Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области математических наук: сборник работ победителей / под общ. ред.

А.С. Андреева. — Ульяновск: УлГУ, 2012. — С. 213–216.

18. Саламатин А.А. Апробация модели сверхкритической экстракции масла из молотого растительного сырья в бидисперсном приближении // Тр. матем. центра им. Н.И. Лобачевского. — Казань: Издательство Казан. матем. об-во, 2012. — Т. 45.: Лобачевские чтения – 2012: Материалы XI Молодежной научн. шк.-конф. — С. 176–178.

Подписано в печать 11.04.2017. Бумага офсетная. Печать цифровая. Формат 60х84 1/16. Гарнитура «Times New Roman». Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 140 экз. Заказ 122/4

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии Издательства Казанского университета

420008, г. Казань, ул. Профессора Нужина, 1/37 тел. (843) 233-73-59, 233-73-28