

Характерные масштабы процесса сверхкритической флюидной экстракции целевых веществ из масличного растительного сырья

Саламатин Артур Андреевич

Аспирант

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

E-mail: Arthouse131@rambler.ru

При сверхкритической флюидной экстракции частицы молотого растительного сырья, образующие в цилиндрической колонке аппарата (пористый) зернистый слой, омываются растворителем, находящимся в сверхкритическом состоянии [1]. Представленная работа посвящена изучению характерных масштабов процесса массопереноса на микроуровне, на уровне отдельной частицы молотого растительного сырья.

В рассматриваемом сырье (как и в отдельно взятой частице) выделяют две транспортные системы — симпластную и апопластную. Первая состоит из внутриклеточных областей, изначально содержащих целевые соединения и сообщающихся по средствам плазмодесм, пронизывающих клеточные стенки и мембраны, а апопласт есть совокупность проводящих клеточных стенок и межклеточного (порового) пространства. Будем считать, что массоперенос по каналам каждой транспортной системы осуществляется по закону Фика (по градиентам концентрации θ_s и θ_a соответственно) с соответствующими эффективными коэффициентами диффузии D_s и D_a : для обозначения характеристик симпласта используется индекс s , а для апопласта — индекс a . Учтем также, что рассматриваемые транспортные системы способны обмениваться веществом через клеточную мембрану, коэффициент проницаемости которой обозначим через β_c , а характерный размер клетки — через a_c .

Клетка рассматривается в приближении сосредоточенной емкости, содержащей масло в двух фазах: "капельное" масло (первая фаза) мгновенно восполняет концентрацию веществ, растворенных в экстрагенте, проникшем в клетку (вторая фаза), до равновесной — θ_* . После истощения "капельного" масла концентрация θ_s растворенных веществ в клетке все время меньше θ_* . Таким образом,

$$\theta_s = \min\{\theta_*, x_s\}, \quad (1)$$

где x_s — текущее содержание масла в клетке, равное отношению текущей массы масла в клетке к ее объему.

В принятых обозначениях уравнения баланса массы целевых соединений в частице примут вид:

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial x_s}{\partial t} = -3(1 - \varepsilon) \frac{\beta_c}{a_c} (\theta_s - \theta_a) + D_s \Delta \theta_s, \quad (2)$$

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial x_s}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial \theta_a}{\partial t} = D_s \Delta \theta_s + D_a \Delta \theta_a, \quad (3)$$

где ε — объемная доля апопласта в частице. Уравнение (2) описывает изменение количества масла в клетках за счет его оттока в каналы апопласта (первое слагаемое в правой части) и диффузии по каналам симпласта (второе слагаемое), а уравнение (3) выражает общее изменение количества масла в единице объема сырья за счет его диффузии по двум транспортным системам.

Из анализа масштабов процесса на микроуровне следует, что характерное время t_{sc} экстракции сферической частицы радиуса a определяется проницаемостью мембраны клетки и диффузионным переносом по транспортным системам (апопласта и симпласта)

$$t_{sc} = \frac{x_s^0}{\theta_*} \left(\frac{a_c}{3\beta_c} + \frac{a^2}{6D} \right), \quad D = D_a + D_s.$$

Нормируя далее концентрации θ_s и θ_a на θ_* , текущие запасы масла x_s на их начальное значение x_s^0 , радиальную координату r в частице на ее размер a , сохраним за безразмерными переменными прежние обозначения. В результате замены t на характерное время $\tau = t/t_{sc}$ уравнения (2)–(3) примут вид

$$\begin{aligned} \delta_{cw} \frac{M}{1+M} \frac{\partial \theta_a}{\partial \tau} &= (1-\varepsilon)M(\theta_s - \theta_a) + d_a \Delta \theta_a, \\ \frac{M}{1+M} \left((1-\varepsilon) \frac{\partial x_s}{\partial \tau} + \delta_{cw} \frac{\partial \theta_a}{\partial \tau} \right) &= d_s \Delta \theta_s + d_a \Delta \theta_a, \\ M = \frac{a^2 \beta_c}{2D a_c}, \quad \delta_{cw} = \varepsilon \Theta, \quad \Theta = \frac{\theta_*}{x_s^0}, \quad d_a = \frac{D_a}{D}, \quad d_s = \frac{D_s}{D}. \end{aligned}$$

В типичном для растительного сырья случае малой объемной доли клеточных стенок ($\varepsilon \ll 1$) можно рассматривать нулевое приближение исходных уравнений по параметру ε , которое в случае маслянистого сырья ($\Theta \ll 1$) с одной, апопластной, транспортной системой ($d_s = 0, d_a = 1$) примет вид

$$M(\theta_a - \theta_s) = \Delta \theta_a, \quad \frac{M}{1+M} \frac{\partial x_s}{\partial \tau} = \Delta \theta_a.$$

Введенный критерий подобия M характеризует интенсивность диффузионного переноса по каналам транспортных систем по сравнению с массопереносом через мембрану клетки. Показано, что непрерывное изменение M на всем интервале $[0; \infty)$ допустимых значений эквивалентно постепенному переходу от одного предельного режима массопереноса по каналам апопласта ($M \rightarrow 0$), соответствующего базовым представлениям модели ВИС [3], через диффузионный режим при $M \approx 1$ (кривая Dif на Рис. 1) к другому пределу ($M \rightarrow \infty$), так называемой модели SC [1, 2]. Здесь важно отметить, что кроме диффузионных характеристик сырья (β_c, D) режим экстракции существенно зависит и от размера частицы (a). И, следовательно, в полидисперсном зернистом слое может одновременно реализовываться целый спектр различных режимов.

Однако при $d_s > 0$ и $M \lesssim 1$ диффузионный поток в симпластной системе вырождается в точке переключения концентрации θ_s , определяемой из выражения (1). В этой точке появляется скачок в распределении $x_s(r)$, наиболее ярко выраженный в случае $d_s \approx M \ll 1$ (пунктирная линия ВИС-SC на Рис. 1), сочетающем, таким образом, особенности уже описанных выше предельных подходов SC и ВИС. Если же $M \rightarrow \infty$ при $d_s > 0$, то одновременно вырождается и диффузионный поток в апопластной системе, что характерно для предела SC.

Источники и литература

- 1) Егоров А.Г., Саламатин А.А., Максудов Р.Н. Прямые и обратные задачи сверхкритической экстракции из полидисперсного зернистого слоя растительного материала // Теоретические основы химической технологии. 2014. Т. 48. № 1. С. 43-51.
- 2) Goto M., Roy B.C., Hirose T. Shrinking-core leaching model for supercritical fluid extraction // J. Supercritical Fluids. 1996. V. 9. № 2. P. 128-133.
- 3) Sovova H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂-I. Modelling of extraction curves // Chemical Engineering Science. 1994. V. 49. № 3. P. 409-414.

Иллюстрации

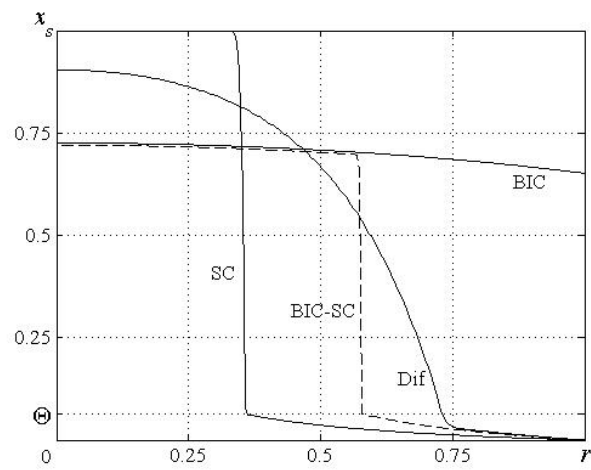


Рис. 1. Режимы экстракции, отложенные в нормированных переменных. Подписи у кривых — сокращенное название соответствующего режима.